



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ**

“ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ”

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ/
ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ
ΕΞΩΤΕΡΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΚΤΙΡΙΩΝ»**

ΝΕΦΕΛΗ ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ-ΦΕΡΜΕΛΗ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ

“ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ”

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ/
ΑΠΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ
ΕΞΩΤΕΡΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΚΤΙΡΙΩΝ»

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Επιβλέπων: Αναπληρωτής Καθηγητής Χ. Αργυρούσης

Π. Ταραντίλη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Σχολής Χημικών
Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Ε. Μπαδογιάννης, Λέκτορας Σχολής Πολιτικών Μηχανικών
Ε.Μ.Π.

ΝΕΦΕΛΗ ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ-ΦΕΡΜΕΛΗ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015

Πρόλογος - Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, από τον Ιανουάριο 2014 έως τον Οκτώβριο 2015 και πραγματεύεται τη σύνθεση σύνθετων υλικών για τη μετατροπή και απενεργοποίηση ρύπων με εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Αναπληρωτή Καθηγητή Χ. Αργυρούση της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., τόσο για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, όσο και για τη διαρκή ενθάρρυνση και στήριξη της προσπάθειάς μου, για τις χρήσιμες και ουσιαστικές συμβουλές του καθώς και για την ηθική υποστήριξη προκειμένου να ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία.

Επιθυμώ επίσης να ευχαριστήσω, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Π. Ταραντίλη της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. και τον Λέκτορα Ε. Μπαδογιάννη της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή αξιολόγησης, για το χρόνο που μου διέθεσαν, καθώς και για τις εύστοχες επισημάνσεις τους.

Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Π. Σχοινά για την πολύτιμη βοήθειά του κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, τις γενικότερες συμβουλές και παρατηρήσεις του.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου που με βοήθησαν ο καθένας με τον δικό του τρόπο.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	9
1.1 Τα σύνθετα υλικά	9
1.2 Ταξινόμηση σύνθετων υλικών	10
1.2.1 Σύνθετα πολυμερικής μήτρας (PMC)	11
1.2.1.1 Θερμοσκληρυνόμενα	11
1.2.1.2 Θερμοπλαστικά	12
1.2.2 Ταξινόμηση με βάση το έγκλεισμα	12
1.2.2.1 Κοκκώδη Σύνθετα Υλικά	12
1.3 Νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας-διοξειδίου τιτανίου για φωτοκαταλυτικές διεργασίες	13
1.4 Πολυμερισμός κατακρήμνισης – precipitation polymerization	14
1.5 Διαδικασία πολυμερισμού αντίστροφου γαλακτώματος	16
1.5.1 Σημασία της ελαιόφοβης ουσίας	17
1.5.2 Τασιενεργές ουσίες (Σάπωνες)	17
1.6 Θερμοαποκρισιμότητα και θερμοαποκρίσιμα πολυμερή	18
1.6.1 Ανώτερη και κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας (UCST-LCST)	19
1.7 Φωτοκατάλυση	21
1.7.1 Θεωρία ημιαγωγών	23
1.7.1.1 Μέθοδοι τροποποίησης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των ημιαγωγών .	26
1.7.1.2 Ενίσχυση με εναπόθεση μετάλλου	27
1.7.1.3 Προσθήκη «θυσιαζόμενων» ενώσεων	27
1.7.2 Θεωρία ζωνών- Ζώνη Fermi	28
1.7.3 Φωτοδιέγερση	29
1.7.4 Επαφή ημιαγωγού με άλλη Φάση	30
1.7.5 Επαφή ημιαγωγού με μέταλλο	31
1.7.6 Διεπιφάνεια ημιαγωγού-ρευστού	32
1.7.7 Βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης	34
1.7.8 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης	35
1.8 Η ετερογενής φωτοκατάλυση	41
1.8.1 Εφαρμογές ετερογενούς φωτοκατάλυσης	42
1.9 Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης	44
1.10 Το διοξείδιο του Τιτανίου	46

1.11 Η Επίδραση των ελευθέρων ριζών σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες	52
1.12 Ατμοσφαιρική ρύπανση	53
1.12.1 Πηγές αερίων ρύπων.....	54
1.12.1.1 Φυσικές Πηγές	54
1.12.1.2 Ανθρωπογενείς Πηγές.....	55
1.12.1.3 Το μονοξείδιο του άνθρακα ως αέριος ρύπος.....	55
1.12.1.4 Μονοξείδιο του άνθρακα στη φύση	58
1.12.2 Υδάτινοι οργανικοί ρύποι.....	59
1.12.2.1 Χρωστικές ουσίες	59
1.12.2.3 Δομή χρωστικών.....	59
1.12.2.4 Ταξινόμηση χρωστικών	60
1.12.2.5 Αζωχρώματα.....	62
1.12.2.6 Μέθοδοι απομάκρυνσης χρωστικών	63
1.12.2.7 Απομάκρυνση υδάτινων ρύπων με ετερογενή φωτοκατάλυση	64
1.12.2.7 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διάσπασης αζωχρωμάτων με χρήση TiO_2	64
1.12.2.8 Άμεση Φωτοκατάλυση.....	65
1.13 Πορτοκαλί του μεθυλενίου	70
1.14 Μπλε του μεθυλενίου	71
1.14.1 Κινητική μελέτη φωτοκατάλυσης του Μπλε του Μεθυλενίου.....	72
1.14.2 Φωτοδιάσπαση του Μπλε του Μεθυλενίου	76
2. Εισαγωγή	78
2.1 Σχεδιασμός διάταξης.....	78
2.1.1 Κατασκευή φωτοκαταλυτικής διάταξης αερίων ρύπων.....	79
2.1.2 Κατασκευή φωτοκαταλυτικής διάταξης υδάτινων ρύπων	81
2.2 Παρασκευή δειγμάτων πολυμερικής μήτρας	82
2.2.1 Παρασκευή συνθέτων πολυμερικής μήτρας πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με νανοσωματίδια Τιτανίας-ΔΕΙΓΜΑ 1	82
2.2.2 Παρασκευή συνθέτων πολυμερικής μήτρας πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με μικροσωματίδια Kronos 1077 Titania - AgNO_3 -ΔΕΙΓΜΑ 2.....	87
2.2.2.1 Διαδικασία παρασκευής Kronos 1077 Titania- AgNO_3	88
2.2.3 Παρασκευή συνθέτων πολυμερικής μήτρας (Πολυ (N-ισοπροπυλακρυλαμίδιου) με Degussa nanopowder-ΔΕΙΓΜΑ 3	91
2.2.3.1 Διαδικασία Πολυμερισμού «Κατακρήμνισης»	98
2.2.3.2 Παρασκευή αιωρήματος Degussa titania	101
2.2.3.3 Παρασκευή συνθέτου microgel p-Nipam-Degussa.....	101

2.2.3.4 Επίστρωση σύνθετου πολυμερούς σε γυάλινο υπόστρωμα	102
2.3 Παρασκευή σύνθετων δειγμάτων καταλύτη πολυμερικής μήτρας.....	102
2.3.1 Παρασκευή δείγματος 1- PDMS-Degussa powder.....	102
2.3.2 Παρασκευή δείγματος 2- PDMS-AgNO ₃ Powder	104
2.3.3 Παρασκευή δείγματος 3- pNipam-Degussa nanopowder	105
2.4 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)	105
2.4.1 Σκέδαση Rayleigh	107
2.4.2 Υδροδυναμική Ακτίνα.....	108
2.4.3 Διαδικασία Μεθόδου Χαρακτηρισμού –Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)	110
2.4.4 Λειτουργία Οργάνου για Μετρήσεις Μεγέθους.....	111
2.4.5 Ερμηνεύοντας τα Στοιχεία Διακύμανσης της Έντασης Σκέδασης.....	111
2.4.6 Συνάρτηση Συσχέτισης.....	112
2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	113
2.5.1 Αρχή λειτουργίας SEM	114
2.5.2 Λήψη εικόνας	114
2.5.3 Οργανολογία	115
2.5.4 Προπαρασκευή δοκιμίου	116
2.6 Αέρια χρωματογραφία GC	117
2.6.1 Ανιχνευτής TCD.....	119
2.7 Φασματοφωτομετρία UV-VIS	120
2.8 Πρότυπο Langmuir-Hinselwood (L-H)	122
3.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου	125
3.1.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου –PDMS-Degussa	125
3.1.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου –PDMS-Kronos 1077- AgNO ₃	126
3.1.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου –pNipam-Degussa	127
3.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων Δυναμικής σκέδασης φωτός DLS	128
3.2.1 Μετρήσεις μεγέθους σωματιδίων δειγμάτων 3	128
3.3 Φωτοκαταλυτικός έλεγχος.....	130
3.3.1 Φωτοκαταλυτικός έλεγχος αερίου ρύπου- CO	130
3.3.1.2. Παρουσίαση χρωματογραφημάτων δειγμάτων	134
3.3.2 Φωτοκαταλυτικός έλεγχος υγρού ρύπου-Μπλε του μεθυλενίου	138
3.3.2.1 Παρασκευή διαλύματος μπλε μεθυλενίου	138
3.3.2.2 Φωτόλυση του ρύπου MB.....	140

3.3.2.3 Φωτοκατάλυση MB με καταλύτη.....	141
ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ	148
<i>Degussa#Kronos1077</i>	148
ΠΙΣΤΟΠΟΗΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ	149
3.3.2.4. Φωτοκατάλυση MB με καταλύτη δείγμα 1(PDMS-Degussa titania)	151
3.3.2.5. Φωτοκατάλυση MB με καταλύτη δείγμα 2- PDMS_Kronos 1077-AgNO ₃	154
ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ	157
<i>Kronos 1077 # PDMS-Kronos 1077-AgNO₃</i>	157
<i>Degussa # PDMS-Degussa</i>	157
3.3.2.6. Φωτοκατάλυση MB με καταλύτη δείγμα 3 –pNipam-Degussa	158
3.4 Συνοπτικά συμπεράσματα κεφαλαίου	165
3.4.1 Συμπεράσματα κατάλυσης αέριου ρύπου	165
2.4.2 Συμπεράσματα κατάλυσης υδάτινου ρύπου	166
3.5 Μελλοντικοί στόχοι.....	169
Βιβλιογραφία	171
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	184

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματεύεται τη σύνθεση σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με εγκλείσματα κόνεων διοξειδίου του τιτανίου για την απενεργοποίηση, αποδόμηση ή μετατροπή ρύπων σε αέρια ή και υδατινή μορφή με σκοπό την τελική εφαρμογή των υλικών σε εξωτερικές πλευρές κτιριακών κυρίως εγκαταστάσεων. Το διοξείδιο του τιτανίου έχει μεγάλο ενδιαφέρον ως προ τις ηλεκτρικές και οπτικές του ιδιότητες.

Σύνθετα υλικά ονομάζονται μείγματα δύο ή και περισσότερων υλικών, που διαφέρουν στη μορφή ή και στη σύνθεση, ενώ συνήθως δεν διαλύονται το ένα στο άλλο, αλλά αναμιγνύονται σε μακροσκοπικό επίπεδο και είναι δυνατόν να εντοπισθεί διεπιφάνεια μεταξύ των συστατικών τους, με ιδιότητες ανώτερες από αυτές των επιμέρους συστατικών.

Αρχικά σχεδιάστηκε και πραγματοποιήθηκε η κατασκευή της φωτοκαταλυτικής διάταξης για ετερογενή φωτοκατάλυση αερίων και υδατινών ρύπων (στην παρούσα περίπτωση αέριο μονοξείδιο του άνθρακα και υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου) στην οποία προσαρμόστηκαν 12 ή 6 x11W έκαστος λαμπτήρων UV-A φως αντίστοιχα.

Ακολούθησε το στάδιο της σύνθεσης των συνθέτων υλικών όπου παρασκευάστηκαν 3 διαφορετικά δείγματα για κάθε είδος ρύπου. Στην περίπτωση του αερίου ρύπου που επρόκειτο για το μονοξείδιο του άνθρακα, παρασκευάστηκαν : ένα δείγμα που έφερε ως πολυμερική μήτρα τη σιλικόνη –πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (γνωστό και ως PDMS, πολυμερές πυριτίου) με εγκλείσματα καταλύτη Degussa P-25 (νανομετρική τιτανία), ένα δείγμα που έφερε ως πολυμερική μήτρα τη σιλικόνη –πολυδιμεθυλοσιλοξάνη και εγκλείσματα καταλύτη Kronos 1077(μικρομετρική τιτανία) ενισχυμένη με σωματίδια αργύρου (η ενισχυμένη σκόνη παρήχθη στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών του Ε.ΜΠ. με την τεχνική της ηχοχημείας) και τέλος ένα δείγμα με πολυμερική μήτρα microgel πολυ-ισοπροπυλακρυλαμιδίου(p-Niram microgel), που συνετέθη με πολυμερισμό κατακρήμνισης, με εγκλείσματα νανομετρικής τιτανίας Degussa P-25. Η τελική μορφή των υλικών ήταν υγρή ώστε να μπορεί να επιστρωθεί σε υποστρώματα με την τεχνική deep coating.

Στην περίπτωση του υδατινού ρύπου, που πρόκειται για το υδατικό διάλυμα του οργανικού αζωχρώματος μπλε του μεθυλενίου παρασκευάστηκαν τα ίδια δείγματα με αυτά στην περίπτωση της κατάλυσης αερίου ρύπου, με τη διαφορά ότι η τελική μορφή των δειγμάτων ήταν μια ξηραμένη σκόνη.

Ο χαρακτηρισμός όλων των δειγμάτων έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και δυναμική σκέδαση φωτός.

Ακολούθησε ο φωτοκαταλυτικός έλεγχος. Στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης αερίου ρύπου τα αποτελέσματα εξήχθησαν βάσει χρωματογραφημάτων αερίου χρωματογράφου (GC), όπου παρατηρήθηκε η σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα με την πάροδο του χρόνου καθώς και να εξαχθεί η ταχύτητα της αντίδρασης βάσει κινητικού προτύπου, ενώ τα υλικά έδειξαν καλή συμπεριφορά ως προς τη συνδεσιμότητα οργανικού- ανόργανου υλικού χωρίς παράλληλα την απενεργοποίηση του καταλύτη.

Στην περίπτωση του υδάτινου ρύπου, τα αποτελέσματα εξήχθησαν με βάσει τα φάσματα απορρόφησης από φασματοφωτόμετρο UV-VIS όπου παρατηρούνταν η πτώση της καμπύλης μέγιστης απορρόφησης και ήταν δυνατό να υπολογιστεί ο αποχρωματισμός του δείγματος (συνεπώς το ποσοστό καταλυτικής αποδόμησής του) καθώς και να εξαχθεί η ταχύτητα της αντίδρασης βάσει κινητικού προτύπου. Τα δείγματα έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα και το τελικό πόρισμα από τη μελέτη τους, είναι ότι δεδομένες πολυμερικές μήτρες μπορούν να «συνεργαστούν» άψογα με τύπους κόνεως διοξειδίου του τιτανίου. Η πολυμερική μήτρα σε καμία περίπτωση δεν απενεργοποιεί την καταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου, αντιθέτως σε ορισμένες περιπτώσεις την ενισχύει.

Abstract

The term “composite materials” refers to mixtures of two or more materials, which differ in shape or in composition; usually not dissolving in one another it is possible to detect an interface between the components. Composite materials were developed with the purpose of creating products with specialized combination of properties allowing the preservation of natural resources. Composites in general consist of a matrix and a reinforcing phase. The interface, ie the common face between the matrix and the inclusions and the boundaries of this region, has a very important role in the behavior of a composite.

The purpose of this study is the synthesis, the characterization, and the photocatalytic application of complex systems with polymer matrix and ceramic TiO₂ inclusions. The ceramic TiO₂ is the reinforcing phase which is catalytically active. The study of TiO₂ is of great interest because of its optical and electronic properties. It is a wide gap semiconductor, with anisotropic dielectric properties and it crystallizes in three different structures.

First, a photocatalytic apparatus was constructed. It mainly consists of the reactor and 12 or 6 x11 W UV-A lamps. It allows the treatment of both gaseous as well as liquid pollutants (in our case carbon monoxide-gas and methylene blue water solution).

After that, the composite materials to be tested were prepared. In each case three samples were prepared. For the photocatalysis of the gas phase pollutant: The first sample has a polymeric matrix of polydimethylsiloxane (Known as PDMS, belonging to a group of polymeric organosilicon compounds that are commonly referred to as silicones), and the Degussa P-25 TiO₂ was chosen as the reinforcing phase. The second sample has a polymeric matrix of PDMS too, but micrometric Kronos 1077 titania reinforced with Silver particles (produced by sonochemical procedure in Laboratory of Inorganic Materials Technology, School of Chemical Engineering, National technical University of Athens). The last sample has a polymeric matrix of poly (N-isopropylacrylamide)(known as pNipam) which was prepared by precipitation polymerisation of Nipam, and mixed with a suspension of Degussa P-25 titania. The final form of the samples was liquid, consequently coated on substrates by deep coating technique.

For the photocatalysis of liquid phase pollutant the same composites as for the gaseous pollutants were used. The final form of the samples was a dried powder. The characterization

of the sample was by Dynamic light scattering (DLS) and Scanning Electron Microscopy (SEM), in each case.

The results of photocatalysis were determined using gas chromatography according by following the decrease of carbone monoxide concentration with time. In case of the liquid pollutant, the results of photocatalysis were determined by uv absorbance by measuring the percentage of decoloration of the pollutant “methylene blue”. The reaction’s kinetics was calculated using the Langmuir-Hinshelwood kinetic model.

The main conclusion of this study is, that the samples of polymeric matrix and titanium dioxide powders works satisfactorily regarding degradation of both used pollutants. The polymeric matrix does not inactivate the catalytic activity of titanium dioxide, on the contrary in some cases it enhances it.

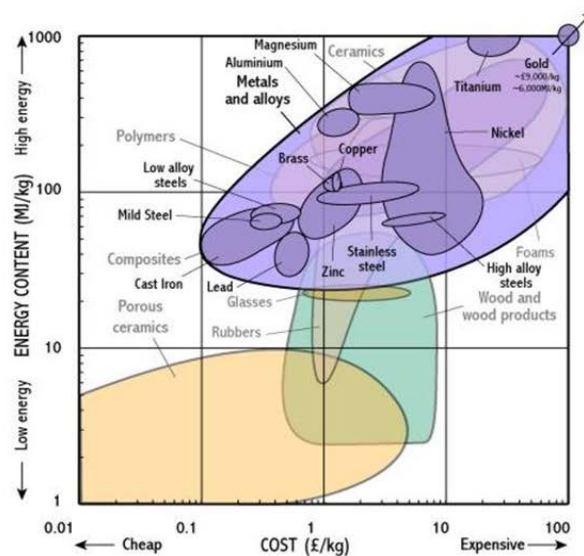
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

Σύνθετα υλικά ορίζονται ως τα μείγματα δύο ή/και περισσότερων υλικών, που διαφέρουν στη μορφή ή/και στη σύνθεση, ενώ συνήθως δεν διαλύονται το ένα στο άλλο, αλλά αναμιγνύονται σε μακροσκοπικό επίπεδο και είναι δυνατόν να εντοπισθεί διεπιφάνεια μεταξύ των συστατικών τους. Τα σύνθετα, είναι τα φυσικά αλλά κυρίως τα τεχνητά κατασκευασμένα υλικά, που προκύπτουν από δύο ή περισσότερα συστατικά (χημικά ανόμοια). Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών είναι ανώτερες από τις ιδιότητες των επιμέρους συστατικών τους και γι' αυτό η επιστημονική κοινότητα δίνει μεγάλη βάση στην παραγωγή και τη μελέτη τους. Σκοπός της δημιουργίας συνθέτων υλικών ήταν να συνδυαστούν οι καλές ιδιότητες δύο ή περισσότερων υλικών με σκοπό τη δημιουργία ενός ικανότερου σε πρακτικές εφαρμογές, μείωση βάρους κατασκευών, δίχως να μειωθούν οι αντοχές ή οι ιδιότητες κ.λπ.

1.1 Τα σύνθετα υλικά

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από –τουλάχιστον- δύο φάσεις. Τη συνεχή φάση, την οποία ονομάζουμε μήτρα και την ασυνεχή, ενισχυτική φάση ή έγκλεισμα.



Σχήμα 1.1 Διάγραμμα Ashby.

Η μήτρα είναι το υλικό με το μεγαλύτερο κατ' όγκο ποσοστό στο σύνθετο σύστημα για το λόγο αυτό για τη μήτρα επιλέγονται συνήθως υλικά με σχετικά χαμηλό κόστος χωρίς όμως αυτό να είναι νόμος. Ο ρόλος της είναι ουσιαστικός. Ενεργεί ως περιβάλλον και ως συνδετική

ύλη για την ενισχυτική φάση και συνήθως καθορίζει την αντοχή του σύνθετου. Προστατεύει την επιφάνεια της ενίσχυσης από το περιβάλλον και από άλλους παράγοντες όπως η υγρασία και η θερμότητα, αποτρέπει ενδεχόμενη χημική προσβολή και καθορίζει έτσι την αντίσταση του σύνθετου υλικού στις εξωτερικές συνθήκες. Μεταφέρει τις μηχανικές τάσεις μέσα στο σύνθετο υλικό, και τις κατανέμει ομοιόμορφα ανάμεσα στα εγκλείσματα. Στην περίπτωση όπου η μήτρα είναι πιο όλκιμη από την ενίσχυση, μπορεί να προστατεύσει το υλικό από ενδεχόμενη θραύση. Επιπλέον, διατηρεί τη συνοχή του σύνθετου διότι συγκρατεί την ενισχυτική φάση. Τέλος η φύση της μήτρας είναι εκείνη που καθορίζει τη μέθοδο κατασκευής του σύνθετου.

Τα εγκλείσματα τροποποιούν τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών. Το είδος τους μπορεί να ποικίλει σε μέγεθος, γεωμετρία και σύσταση.

Στα σύνθετα υλικά παρατηρείται μια περιοχή μεταξύ των ορίων των δύο φάσεων, η οποία εμφανίζει φυσικές ιδιότητες διαφορετικές των αρχικών υλικών. Η περιοχή αυτή παίζει καθοριστικό ρόλο στις μικρο-/μακρο-σκοπικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού και ονομάζεται ενδιάμεση φάση ή αλλιώς διεπιφάνεια μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος [1-6].

1.2 Ταξινόμηση σύνθετων υλικών

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να ταξινομηθούν με πολλούς τρόπους σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το κριτήριο που επιλέγεται κάθε φορά. Τα κριτήρια είναι πάρα πολλά και μπορούν να συνδέονται με τον τύπο της μήτρας ή της ενίσχυσης αλλά και με πολλά άλλα χαρακτηριστικά.

Με βάση τη μήτρα, διακρίνονται σε σύνθετα υλικά:

- ✓ μεταλλικής μήτρας (*Metal Matrix Composites*)
- ✓ κεραμικής μήτρας (*Ceramic Matrix Composites*)
- ✓ πολυμερικής μήτρας (*Polymer Matrix Composites*)

Ενώ με βάση το έγκλεισμα, διακρίνονται σε σύνθετα υλικά:

- ❖ κοκκώδη
- ❖ ινώδη
- ❖ πολυστρωματικά

1.2.1 Σύνθετα πολυμερικής μήτρας (PMC)

Τα πολυμερή είναι ιδανικά υλικά ως μήτρες διότι είναι εύκολα στην επεξεργασία, μπορούν να διαμορφωθούν σε ποικίλα μεγέθη και μορφές, έχουν μικρό βάρος, προσφέρουν τις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες, αντέχουν στην εφαρμογή μεγάλων φορτίων και δεν διαβρώνονται. Γι' αυτούς τους λόγους οι μήτρες αυτού του είδους, κατέχουν εξέχουσα θέση ανάμεσα στα προηγμένα σύνθετα υλικά και έχουν τις περισσότερες εφαρμογές. Υπάρχουν τρία είδη πολυμερών, τα θερμοσκληρυνόμενα, τα θερμοπλαστικά και τα ελαστομερή. Συνήθως όμως σε μήτρες σύνθετων χρησιμοποιούνται τα θερμοσκληρυνόμενα και τα θερμοπλαστικά.

1.2.1.1 Θερμοσκληρυνόμενα

Στα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, οι ρευστές ρητίνες αναμειγνύονται με τους κατάλληλους σκληρυντές και μετατρέπονται σε σκληρά, άκαμπτα, ψαθυρά στερεά μέσω του σχηματισμού σταυροδεσμών (crosslinking), οι οποίοι σχηματίζουν ένα ισχυρό τρισδιάστατο δίκτυο. Αυτή η διαδικασία γίνεται στο στάδιο της μορφοποίησης του σύνθετου υλικού. Οι μηχανικές ιδιότητες εξαρτώνται από τις μοριακές μονάδες που συνιστούν το τρισδιάστατο πλέγμα αλυσίδων, το μήκος των αλυσίδων και την πυκνότητα των σταυροδεσμών. Η μέθοδος κατασκευής και ειδικά η διαδικασία θερμικής κατεργασίας (curing), καθορίζει την πυκνότητα των σταυροδεσμών. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή όταν θερμανθούν πολυμερίζονται. Τα υλικά αυτά δεν παρουσιάζουν σημείο τήξης. Αν δηλαδή επαναθερμανθούν δεν ρευστοποιούνται αλλά αν θερμανθούν σε μεγάλο βαθμό αποσυντίθενται. Επειδή η διαδικασία δημιουργίας των σταυροδεσμών είναι χημικής φύσεως, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι δύσκαμπτα και οι ιδιότητές τους δεν επηρεάζονται έντονα από τη θερμοκρασία. Στα παραπάνω χαρακτηριστικά οφείλεται και το μεγάλο πλήθος εφαρμογών αυτών των υλικών.

Οι πολυεστέρες ήταν ο πρώτος τύπος θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε και παραμένουν ακόμα και σήμερα ιδιαίτερα δημοφιλείς λόγω του χαμηλού τους κόστους.

Ένας ακόμη τύπος θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς είναι τα πολυαμίδια. Τα πολυαμίδια παρουσιάζουν εξαιρετική θερμοκρασιακή ανθεκτικότητα με κύριο μειονέκτημα την απορρόφηση νερού, η οποία τα καθιστά εύθραυστα. [7-13]

1.2.1.2 Θερμοπλαστικά

Τα θερμοπλαστικά είναι μια κατηγορία υλικών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ευρείας κατανάλωσης. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό τους κόστος, την κατεργασιμότητά τους καθώς και την ευκολία επεξεργασίας τους με κοινές μεθόδους μορφοποίησης πλαστικών. Αποτελούνται κυρίως από γραμμικά μακρομόρια που συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς Van der Waals. Εκείνο που τα χαρακτηρίζει είναι ότι όταν θερμανθούν γίνονται μαλακά και εύκαμπτα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες ρέουν. Αυτό συμβαίνει λόγω της χαλάρωσης των μοριακών δεσμών. Αν θερμανθούν σε θερμοκρασία ανώτερη από εκείνη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (Tg) και στη συνέχεια ψυχθούν, τότε μετατρέπονται και πάλι σε στερεά έχοντας επανακτήσει εν μέρει τις ιδιότητές τους. Βέβαια, με την επανάληψη των κύκλων θέρμανσης –ψύξης, υπάρχει σταδιακή υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους ανάλογα με το πολυμέρες και έτσι υπάρχει περιορισμός στο πλήθος των επαναλαμβανόμενων κύκλων που μπορεί να εφαρμοστούν. [7-13]

1.2.2 Ταξινόμηση με βάση το έγκλεισμα

Η επιλογή της ενισχυτικής φάσης είναι σημαντική γιατί οι επιθυμητές ιδιότητες επιτυγχάνονται επιλέγοντας τον κατάλληλο τύπο και υλικό ενίσχυσης. Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών εξαρτώνται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, το μέγεθος, τη φύση και την περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων. Γι' αυτούς τους λόγους, απαιτείται εξαιρετικά καλός σχεδιασμός και επιλογή των κατάλληλων υλικών ώστε το σύνθετο υλικό να παρουσιάζει τις καλύτερες δυνατές ιδιότητες για την εφαρμογή που προορίζεται.

Με κριτήριο το μέγεθος της ενισχυτικής φάσης που χρησιμοποιείται, τα σύνθετα μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

- ❖ **Νανοσύνθετα**, με εγκλείσματα μεγέθους < 100 nm
- ❖ **Μικροσύνθετα**, με εγκλείσματα μεγέθους της τάξης των μm και
- ❖ **Μακροσύνθετα**, με εγκλείσματα μεγέθους της τάξης των mm

Η ενισχυτική φάση μπορεί να έχει πολλές και διαφορετικές μορφές όπως μορφή ινών, σωματιδίων, επίπεδων φύλλων, λεπτών στρωμάτων ή κόκκων. Οι διάφοροι τύποι ενίσχυσης προσδίδουν στο σύνθετο διαφορετικές ιδιότητες .

1.2.2.1 Κοκκώδη Σύνθετα Υλικά

Τα υλικά αυτά έχουν ως ενίσχυση σωματίδια (κόκκους) ενός ή περισσότερων υλικών, τα οποία είναι διασπαρμένα στο εσωτερικό του υλικού της μήτρας. Το μέγεθος των σωματιδίων

έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς επηρεάζει τις ιδιότητες του σύνθετου. Μπορεί να ποικίλει από μερικά nm μέχρι κάποια μm. Οι κόκκοι μπορεί να είναι μεταλλικής φύσεως ή όχι και μπορούν να συνδυαστούν με μήτρες μεταλλικής ή όχι φύσεως. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και τα σύνθετα υλικά με εγκλείσματα υπό μορφή κόνεως με μικρότερα μεγέθη σωματιδίων σε σχέση με τα κοκκώδη σύνθετα.

Τα σύνθετα κόκκων ή κόνεων εμφανίζουν συνήθως ισότροπες ιδιότητες λόγω της τυχαίας διασποράς των εγκλεισμάτων στο μητρικό υλικό. Πλεονεκτήματα, όπως η αυξημένη αντοχή, η δυνατότητα χρήσης σε υψηλές θερμοκρασίες και οι διηλεκτρικές τους ιδιότητες καθιστούν τα υλικά αυτά κατάλληλα για πλήθος εφαρμογών.

Η ενίσχυση των σύνθετων με σωματίδια σε μορφή κόκκων προσφέρει συστήματα χαμηλού κόστους, με αυξημένη αντοχή σε κρούσεις αλλά μειωμένη αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες. Τα σύνθετα υλικά με οργανικά εγκλείσματα υπό μορφή κόκκων από την άλλη πλευρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ οι διηλεκτρικές και μηχανικές τους ιδιότητες τα καθιστούν κατάλληλα για πλήθος εφαρμογών [1-6].

1.3 Νανოსύνθετα πολυμερικής μήτρας-διοξειδίου τιτανίου για φωτοκαταλυτικές διεργασίες

Η περιβαλλοντική νανοτεχνολογία έχει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της τρέχουσας περιβαλλοντικής μηχανικής και επιστήμης. Κοιτάζοντας στη νανοκλίμακα παρατηρούμε ότι έχουν τονωθεί, η ανάπτυξη και η χρήση νέων και οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών για την καταλυτική αποικοδόμηση, απομάκρυνση και ανίχνευση των μολυσματικών παραγόντων καθώς και άλλες περιβαλλοντικές ανησυχίες.

Τα νανοςύνθετα με πολυμερική μήτρα (PNCs), που ενσωματώνουν πλεονεκτήματα και των δύο νανοσωματιδίων (διοξειδίου τιτανίου και πολυμερούς), έχουν λάβει αυξημένη προσοχή, τόσο από την επιστημονική κοινότητα όσο και από τη βιομηχανία. Παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και συμβατότητα λόγω της πολυμερικής τους μήτρας, που φέρει μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Λαμβάνοντας υπόψη τα διάφορα υποστρώματα που έχουν δοκιμαστεί για την υποστήριξη της φωτοκαταλυτικής TiO_2 , τα πολυμερικά υποστρώματα φαίνεται να είναι πολύ ελπιδοφόρα λόγω διαφόρων πλεονεκτημάτων, όπως για παράδειγμα είναι εύκαμπτα έχουν σχετικά χαμηλό κόστος, χημική αντοχή, μηχανική σταθερότητα, χαμηλή πυκνότητα, υψηλή αντοχή και είναι ευρέως διαθέσιμα [7-13].

Ωστόσο, το μικρό μέγεθος των σωματιδίων θέτει επίσης θέματα που αφορούν τη μεταφορά μάζας στο διαχωρισμό και την επαναχρησιμοποίηση, αλλά ακόμη και πιθανό κίνδυνο για τα

οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία που προκαλούνται από την ενδεχόμενη απελευθέρωση των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον. Μια αποτελεσματική προσέγγιση για την αντιμετώπιση των παραπάνω τεχνικών κωλυμάτων, είναι να κατασκευαστούν υβριδικά νανοςύνθετα με εμποτισμό ή επικάλυψη των νανοσωματιδίων με στερεά σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους [1-11].

1.4 Πολυμερισμός κατακρήμνισης – precipitation polymerization

Ο πολυμερισμός κατακρήμνισης είναι μια ετερογενής διαδικασία πολυμερισμού που ξεκινά αρχικά ως ένα ομοιογενές σύστημα σε μια συνεχή φάση, όπου το μονομερές και ο εκκινητής είναι πλήρως διαλυτά, αλλά κατά την έναρξη το σχηματιζόμενο πολυμερές είναι αδιάλυτο και έτσι κατακρημνίζεται. Ο πολυμερισμός κατακρήμνισης θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ένας συνδυασμός του πολυμερισμού αιωρήματος και γαλακτώματος.

Ειδικότερα, ένα μίγμα νερού και μονομερούς αδιάλυτου στο νερό σχηματίζει διασπορά σταγόνων μονομερούς στο νερό (κατά κανόνα), οι οποίες σταγόνες μπορούν να σταθεροποιηθούν αν προστεθεί ένας γαλακτωματοποιητής ή μια τασιενεργή ουσία στο μίγμα. Η διαφορά στον πολυμερισμό γαλακτώματος είναι ότι το μονομερές βρίσκεται σε πολύ μικρά σωματίδια και ο εκκινητής είναι υδατοδιαλυτός.

Και οι δύο πολυμερισμοί είναι ετεροφασικές διαδικασίες, κατά τις οποίες το μονομερές και το πολυμερές διασπείρονται στο νερό. Στον πολυμερισμό γαλακτώματος όμως, η διαδικασία δεν λαμβάνει χώρα στη διεσπαρμένη μονομερή φάση αλλά στην υγρή φάση σε μικροσκοπικά σωματίδια τύπου μορίων σαπουνιού. Τα μικροσκοπικά αυτά σταγονίδια και τα σωματίδια του στερεού πολυμερούς είναι πολύ μικρά σε μέγεθος συγκρινόμενα με τα σωματίδια τα οποία σχηματίζονται κατά τον πολυμερισμό αιωρήματος.

Ειδικότερα ο πολυμερισμός αιωρήματος είναι τύπου πολυμερισμού μάζας σε αιωρούμενες σταγόνες μονομερούς. Εδώ κατά κανόνα η φάση διασποράς, δηλαδή η συνεχής φάση, είναι το νερό. Η υδατική φάση είναι το μέσο μεταφοράς της θερμότητας, αφού είναι η συνεχής φάση. Το μέγεθος των αιωρούμενων σταγόνων είναι διαμέτρου της τάξης των 10-1000 μm. Στον πολυμερισμό αιωρήματος λοιπόν μπορούμε να θεωρήσουμε ότι έχουμε πολυμερισμό μάζας σε έναν τεράστιο αριθμό μικροαντιδραστήρων – τις αιωρούμενες σταγόνες.

Για να αποφύγουμε τυχούσα συσσωμάτωση των σταγόνων αυτών κατά τη διεργασία, είναι απαραίτητη η χρήση μέσων αιωρηματοποίησης καθώς και προσεκτική ανάδευση. Τα μέσα αιώρησης ή οι σταθεροποιητές του αιωρήματος μπορεί να είναι υδατοδιαλυτά οργανικά πολυμερή, όπως ζελατίνες, ηλεκτρολύτες, ή μη υδατοδιαλυτά οργανικά συστατικά. Τα

επαγόμενα ηλεκτροστατικά φορτία στην επιφάνεια των σωματιδίων μονομερούς-πολυμερούς, είναι αυτά που καθυστερούν τη συσσωμάτωση τους λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης. Από μόνα τους όμως δε μπορούν να κρατήσουν σταθερό το αιώρημα αν σταματήσει η ανάδευση. Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων όσο και η κατανομή των μεγεθών τους εξαρτάται από τη φύση των σταθεροποιητών καθώς και από το ρυθμό ανάδευσης. Στην περίπτωση του πολυμερισμού αιωρήματος οι διεγέρτες είναι ελαιοδιαλυτοί, διαλυτοί δηλαδή στην οργανική διεσπαρμένη φάση. Ειδικότερα για τη διαδικασία αυτή, όπως θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα σε επόμενο κεφάλαιο, η υδατική φάση σε ατμόσφαιρα N_2 , θερμαίνεται κοντά στους 75-80 °C. Η ελαιώδης φάση προστίθεται υπό συνεχή ανάδευση. Μετά από κάποια ώρα παρατηρείται μια ελαφρώς εξώθερμη αντίδραση. Τα σωματίδια της διασποράς μέχρι τη στιγμή αυτή εμφανίζονται κολλώδη και αν σταματήσει η ανάδευση συνήθως συσσωματώνονται. Μετά την εξώθερμη αντίδραση, και αφού ο μετασχηματισμός έχει σχεδόν ολοκληρωθεί, τα σωματίδια εμφανίζονται σκληρά και έτσι δε μπορούν να συσσωματωθούν. Αρχικά η φάση του μονομερούς είναι ελαφρότερη από το νερό, και γι' αυτό βρίσκεται στην επιφάνεια. Επειδή όμως το πολυμερές είναι βαρύτερο του νερού, στο τέλος του πολυμερισμού, η ελαιώδης φάση τείνει να καταπέσει αν η ανάδευση δεν είναι επαρκής.

Ειδικότερα για τον πολυμερισμό γαλακτώματος (emulsion polymerization), μπορούμε να διακρίνουμε αρκετές ομοιότητες με τον πολυμερισμό αιωρήματος, αλλά και διαφορές. Τα κυριότερα στοιχεία είναι τα εξής:

Τα γαλακτώματα αποτελούνται κυρίως από μικρά σωματίδια διαμέτρου 0.05 – 5 μm , ενώ στα αιωρήματα τα μεγέθη κυμαίνονται μεταξύ 10 – 1000 μm .

Στα γαλακτώματα χρησιμοποιούνται υδατοδιαλυτοί εκκινητές, ενώ στα αιωρήματα εκκινητές που είναι διαλυτοί στα μονομερή.

Το τελικό προϊόν στα γαλακτώματα είναι ένα σταθερό latex, δηλαδή ένα γαλάκτωμα πολυμερούς σε νερό, και όχι κάποιο αιώρημα προς διήθηση.

Διάφορες ουσίες που λέγονται γαλακτωματοποιητές, οι οποίες συνήθως είναι τασιενεργές ιοντικές ή μη, παίζουν κύριο ρόλο στον πολυμερισμό γαλακτώματος. Πολλές φορές αναφέρονται και ως «σαπούνια», και θα αναφερθούν αναλυτικότερα παρακάτω.

Γενικά ο πολυμερισμός γαλακτώματος, είναι ίσως μια μοναδική τεχνική με την οποία μπορούμε να αυξήσουμε το μοριακό βάρος του λαμβανόμενου πολυμερούς, χωρίς να μειώσουμε το ρυθμό του πολυμερισμού όπως σε άλλες τεχνικές πολυμερισμού. Εδώ, τα

βασικά «συστατικά» για το σύστημα ενός τέτοιου πολυμερισμού είναι: το μονομερές, ο γαλακτωματοποιητής και το μέσο διασποράς το οποίο συνήθως είναι πάλι το νερό [12-17].

1.5 Διαδικασία πολυμερισμού αντίστροφου γαλακτώματος

Όπως αναφέρει ο S. F. Medeiros κ.λπ., για τη σύνθεση των υδρόφιλων πολυμερών, συνήθως απαιτείται η διαδικασία του αντίστροφου πολυμερισμού γαλακτώματος δηλαδή ουσιαστικά της αντίστροφης διαδικασίας από το συμβατικό πολυμερισμό γαλακτώματος [18]. Η σύνθεση για ένα αντίστροφο γαλάκτωμα είναι αρκετά διαφορετική απ' αυτή του συμβατικού πολυμερισμού γαλακτώματος και η επιφανειοδραστική ουσία που χρησιμοποιείται σήμερα σ' αυτόν είναι ένα μη ιοντικό επιφανειοδραστικό ή ένα αμφίφιλο πολυμερικό μπλοκ. Εν αντιθέσει με το συμβατικό πολυμερισμό γαλακτώματος, στην αντίστροφη διεργασία πολυμερισμού τα μόρια του μονομερούς περιέχονται στα υδατικά σταγονίδια, που σταθεροποιούνται με μια ελαιδιαλυτή επιφανειοδραστική ουσία [18].

Ειδικότερα, ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα εντός των υδατικών σταγονιδίων που παράγουν σταθερά κολλοειδή σωματίδια με την προσθήκη ελεύθερων ριζών. Όπως και στο συνήθη πολυμερισμό γαλακτώματος, το μέγεθος των σταγονιδίων εξαρτάται κυρίως από τη φύση και την ποσότητα του επιφανειοδραστικού [18-19]. Στα γαλακτώματα «νερό σε λάδι», οι ηλεκτρολύτες διαλύονται στη διεσπαρμένη φάση κι αυτό μπορεί να δρα ως μια δεύτερη διαδικασία σταθεροποίησης. Στην πραγματικότητα, η προσθήκη του ηλεκτρολύτη σε χαμηλή συγκέντρωση στην εσωτερική φάση οδηγεί σε απότομη μείωση του ρυθμού αύξησης των σταγονιδίων και συσσωμάτωσή τους.

Πλέον η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας έχει επικεντρωθεί στην παρασκευή πολυμερικών σωματιδίων χρησιμοποιώντας την τεχνική αντίστροφου γαλακτώματος λόγω της δυνατότητας της ενθυλάκωσης ανόργανων νανοσωματιδίων σε υδρόφιλη πολυμερική μήτρα [18].

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στον αντίστροφο πολυμερισμό 'μινι'-γαλακτώματος, είναι ως επί το πλείστον υδρόφοβα μη-ιονικά τασιενεργά. Το υδρόφοβο επιφανειοδραστικό εμποδίζει σταγονίδια νερού να συνενωθούν με στερεοχημική σταθεροποίηση. Όπως προαναφέρθηκε, το μέγεθος και η σταθερότητα των σωματιδίων είναι αποτέλεσμα της ποσότητας του επιφανειοδραστικού. Με την αύξηση της ποσότητας της επιφανειοδραστικής ουσίας, το μέγεθος σωματιδίων μειώνεται. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια, τόσο υψηλότερη είναι η κάλυψή τους από επιφανειοδραστικό [18].

1.5.1 Σημασία της ελαιόφοβης ουσίας

Επειδή η επιφανειακή ενέργεια και το χημικό δυναμικό στα μικρά σταγονίδια είναι υψηλότερα απ' ό,τι στα μεγάλα σταγονίδια, τα μόρια των μονομερών τείνουν να διαχυθούν από μικρά προς μεγάλα σταγονίδια, το οποίο οδηγεί σε αποσταθεροποίηση του γαλακτώματος. Προκειμένου να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο χρησιμοποιούνται ελαιόφοβες ουσίες, που συνήθως είναι άκρως υδρόφιλα άλατα, τα οποία καταστέλλουν τη μοριακή διάχυση ή αλλιώς ωρίμανση Ostwald, με την εισαγωγή ώσμωσης για τη διατήρηση της σταθερότητας των σταγονιδίων κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού[18].

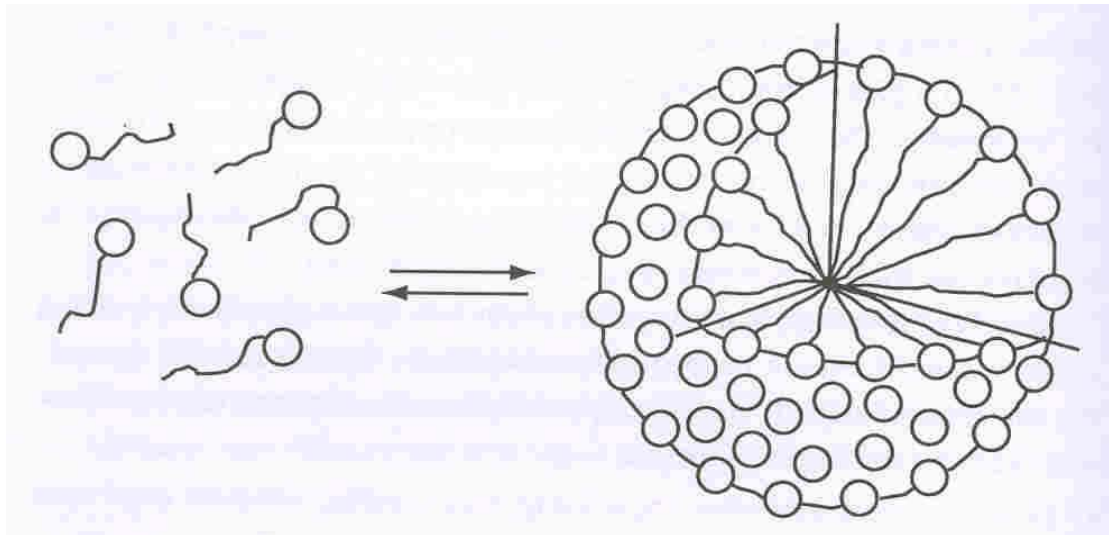
1.5.2 Τασιενεργές ουσίες (Σάπωνες)

Οι τασιενεργές ουσίες που αναφέρθηκαν παραπάνω φέρουν μια πολική κεφαλή, δηλαδή τασιενεργές υδρόφιλη και μια μη-πολική ουρά η οποία είναι υδρόφοβη.

Αυτές οι τασιενεργές ουσίες έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- I. Είναι υδατοδιαλυτές λόγω του ότι φέρουν μια πολική κεφαλή, και η ουρά τους δεν είναι αρκετά μεγάλη.
- II. Μπορούν να μειώνουν τη διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ μιας υδατικής και μιας ελαιώδους φάσης. Στη διεπιφάνεια διευθετούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε η πολική κεφαλή να βρίσκεται στην υδατική φάση, ενώ η υδρογονοανθρακική ουρά στη μη υδατική φάση. Έτσι τα τασιενεργά έχουν μια εκλεκτική διευθέτηση στο χώρο λόγω αυτών των χαρακτηριστικών.
- III. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις τα τασιενεργά μόρια της διεπιφάνειας είναι σε ισορροπία με τασιενεργά μόρια στο διάλυμα. Πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλιοποίησης, τα τασιενεργά μόρια στο διάλυμα βρίσκονται σε ισορροπία με τα συσώματά τους, τα λεγόμενα μικκύλια.
- IV. Αμέσως μετά την ΚΣΜ, τα μικκύλια έχουν σφαιρικό σχήμα. Όταν η συγκέντρωση του τασιενεργού αυξηθεί, το σχήμα των μικκυλίων μπορεί να γίνει κυλινδρικό.

Στην εικόνα παρουσιάζεται σχηματικά η διεργασία μικκυλιοποίησης με τη σύζευξη τασιενεργών μορίων. Τα τασιενεργά μόρια διευθετούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε η πολική τους κεφαλή να βρίσκεται στην επιφάνεια του μικκυλίου και η ουρά στο εσωτερικό του [12-13].



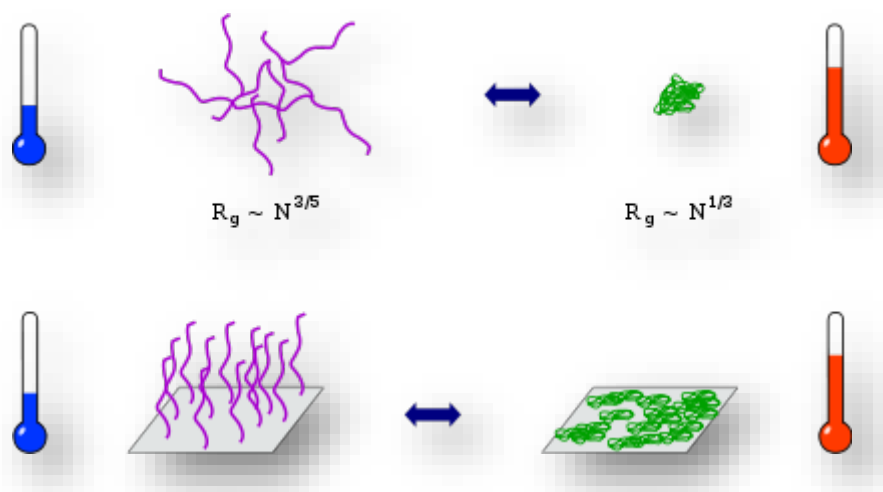
Σχήμα 1.2 Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας μικκυλιοποίησης [12].

1.6 Θερμοαποκρισιμότητα και θερμοαποκρίσιμα πολυμερή

Ανταποκρινόμενα στη θερμοκρασία ή θερμοαποκρίσιμα (stimuli-responsive) πολυμερή είναι εκείνα τα οποία επιδεικνύουν μια δραστική και ασυνεχή μεταβολή των φυσικών τους ιδιοτήτων σε σχέση με τη θερμοκρασία. Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως όταν η εν λόγω ιδιότητα είναι η διαλυτότητα σε ένα δεδομένο διαλύτη, αλλά μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί όταν επηρεάζονται και άλλες ιδιότητες. Τα θερμοαποκρίσιμα πολυμερή ανήκουν στην κατηγορία των αποκρίσιμων σε ερεθίσματα υλικών, που διαφέρουν από τα θερμοευαίσθητα υλικά τα οποία αλλάζουν μεν τις ιδιοτήτες τους με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, αλλά αυτή η αλλαγή συνοδεύεται από μη αντιστρεπτές αλλαγές στη δομή τους, και χειροτέρευση των ιδιοτήτων τους. Με μια αυστηρότερη έννοια τα θερμοαποκρίσιμα πολυμερή εμφανίζουν μια πλήρη έλλειψη αναμειξιμότητας στα διαγράμματα της θερμοκρασίας-σύστασης. Ανάλογα με το αν η συμπεριφορά μη αναμειξιμότητας βρίσκεται σε υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζεται ένα ανώτερο ή κατώτερο όριο συνδιαλυτότητας, τα UCST και LCST αντίστοιχα.

Ειδικότερα, μια κατηγορία θερμοαποκρίσιμων πολυμερικών διαλυμάτων που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, είναι αυτά τα οποία παρουσιάζουν θερμοαποκρισιμότητα σε διαλύτη νερό, και αυτό γιατί το νερό ως διαλύτης είναι φθηνός και πλήρως βιοσυμβατός. Τρέχουσες ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται σε πολυμερικά διαλύματα με βάση το νερό και έχουν εφαρμογή σε

τομείς όπως της στοχευμένης μεταφοράς φαρμάκων, μηχανικής ιστών και βιοδιαχωρισμού, οι οποίοι θα συζητηθούν σε επόμενο κεφάλαιο. Υπάρχουν πολλά πολυμερή τα οποία παρουσιάζουν LCST σε νερό. Ένα από αυτά είναι το p-Nipam το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία στα δείγματα-3 [20-36].



Σχήμα 1.3 Μεταβολή της μορφολογίας θερμοαποκρίσιμου πολυμερούς σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Τα τελευταία χρόνια η σύνθεση θερμοαποκρίσιμων πολυμερών που βασίζονται σε N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο (nipam), έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της ευκολίας της σύνθεσης σε υδατικά μέσα καθώς και τεχνολογικών εφαρμογών τους. Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι ότι μπορεί να αλλάζει το μέγεθος των σωματιδίων τους ως απόκριση εξωτερικών ερεθισμάτων, όπως η θερμοκρασία, το pH, η ιοντική ισχύς κ.λπ. .

Σε υδατικά διαλύματα, το P-NIPAM εμφανίζει μια αναστρέψιμη και συνεχή μεταβολή όγκου (υδροδυναμικής ακτίνας των αιωρούμενων σωματιδίων του) περίπου στους 32 °C . Οι διασταυρωμένες–δικτυωμένες μικροπηκτές (cross linked microgels) του P-NIPAM παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

1.6.1 Ανώτερη και κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας (UCST-LCST)

Συνοπτικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι, η κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας (LCST) είναι η κρίσιμη θερμοκρασία κάτω από την οποία τα συστατικά ενός συστήματος είναι αναμίξιμα για όλες τις συστάσεις. Η λέξη κατώτερο υποδεικνύει ότι η LCST είναι ένα κατώτερο όριο σε ένα θερμοκρασιακό διάστημα όπου θα υπάρχει μερική αναμειξιμότητα, ή πλήρης για ορισμένες συστάσεις και μόνο.

Η συμπεριφορά φάσης των πολυμερικών συστημάτων είναι μια σημαντική ιδιότητα που εμπλέκεται στη σύνθεση των πολυμερών αλλά και των μικροπηκτών από θερμοαποκρίσιμα πολυμερή. Μερικώς αναμίξιμα συστήματα πολυμερούς επιδεικνύουν συχνά δύο όρια διαλυτότητας, την ανώτερη κρίσιμη θερμοκρασία του διαλύματος (UCST) και την κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (LCST). Σε θερμοκρασίες κάτω από την LCST, το σύστημα είναι τελείως αναμίξιμο για όλες τις συστάσεις, ενώ σε θερμοκρασίες πάνω από την LCST παρουσιάζει μερική ή καθόλου αναμειξιμότητα [20-22].

Στην περίπτωση των πολυμερικών συστημάτων, η LCST εξαρτάται επίσης από τον βαθμό πολυμερισμού, τη διασπορά και τις διακλαδώσεις καθώς και από τον τρόπο σύνθεσης και την αρχιτεκτονική του πολυμερούς. Επίσης στην περίπτωση των συμπολυμερών, εξαρτάται από τις αναλογίες μονομερών, καθώς και την υδρόφοβη ή υδρόφιλη φύση του πολυμερούς.

Αντιστοίχως, η άνω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (UCST) είναι η κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία τα συστατικά ενός μείγματος είναι αναμίξιμα σε όλες τις συστάσεις. Η λέξη άνω υποδεικνύει ότι η UCST είναι το άνω όριο σε ένα εύρος θερμοκρασιών για μερική ή πλήρη αναμειξιμότητα για ορισμένες συστάσεις και μόνο.

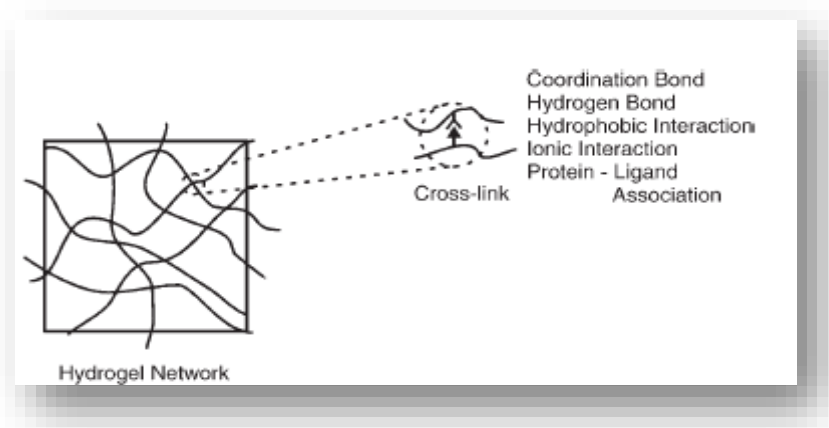
Όπως αναφέρθηκε και πριν, η κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία (LCST) είναι ένας θεμελιώδης μηχανισμός με τον οποίο πολλά αποκρίσιμα πολυμερή αντιδρούν σε μεταβολές του περιβάλλοντος. Αυτός ο μηχανισμός έχει συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη συνθετικών «έξυπνων πολυμερών».

Η LCST μπορεί να θεωρηθεί εκ πρώτης όψεως το αντίστροφο του UCST αφού χαρακτηρίζεται από μια συσσώρευση της αλύσου ή φάση διαχωρισμού με αυξανόμενη θερμοκρασία. Ωστόσο, η φυσική βάση της LCST μετάβασης είναι αρκετά διαφορετική από εκείνη της UCST.

Ειδικότερα, πάνω από την LCST, ο διαχωρισμός είναι στην πραγματικότητα εντροπικά ευνοούμενος. Τώρα, εάν συσχετίσουμε τον ενθαλπικό και εντροπικό παράγοντα για την ισορροπία φάσεων γνωρίζουμε ότι στη σχέση $\Delta G^M = \Delta H^M - \Delta S^M$, η αρνητική τιμή της ΔG^M , είναι αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη για τη σταθερότητα του συστήματος καθώς μπορούμε να έχουμε διαχωρισμό φάσεων ακόμα και αν ο όρος της ενθαλπίας αναμείξεως, είναι αρνητικός. Σε μερικά συστήματα λοιπόν ισχύει, ότι καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, η ΔG^M μπορεί να είναι θετική οπότε το σύστημα διαχωρίζεται σε φάσεις [20].

Οι μικροπηκτές, αποτελούν πηκτές μικρών διαστάσεων, συνήθως από κολλοειδή σωματίδια τα οποία ανάλογα με τη δομή τους μπορούν να εμφανίζουν ταχεία απόκριση σε σχέση με τις περιβαλλοντικές αλλαγές. Αρκετά «συνθετικά» microgels, αποτελούνται από δίκτυα τα οποία περιέχουν πολυμερικές αλυσίδες που φέρουν υδρόφιλες ομάδες, οι οποίες μπορούν

να διογκώνονται στο νερό και να παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή του όγκου τους, λόγω μερικών μικρών αλλαγών που συμβαίνουν στο περιβάλλον τους (pH, Θερμοκρασία κ.λπ.). Παρέχουν καλές μηχανικές ιδιότητες, υψηλή περιεκτικότητα σε νερό και είναι βιοσυμβατά, οπότε και αποτελούν στόχο μελέτης για εφαρμογές στην ιατρική όπως συστήματα στοχευμένης μεταφοράς φαρμάκων, κατασκευή μοσχευμάτων κ.λπ. [37-54].



Σχήμα 1.4 Δημιουργία σταυροδεσμού σε δίκτυο υδροπηκτικής που σχηματίζεται από μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις [43].

1.7 Φωτοκατάλυση

Ο όρος φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται εν γένει για να περιγράψει τη διεργασία κατά την οποία ένα υλικό (φωτοκαταλύτης) ενεργοποιείται παρουσία φωτός με αποτέλεσμα την τροποποίηση του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης.

Η κυριότερη διαφορά μεταξύ μιας συμβατικής καταλυτικής διεργασίας και μιας φωτοκαταλυτικής εντοπίζεται στον τρόπο ενεργοποίησης του υλικού. Στην περίπτωση της θερμικής κατάλυσης, το υλικό (καταλύτης) ενεργοποιείται μέσω θερμότητας ενώ σ' αυτή της φωτοκατάλυσης η ενεργοποίηση γίνεται μέσω απορρόφησης φωτονίων κατάλληλης ενέργειας. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες:

1. Ομογενείς
2. Ετερογενείς

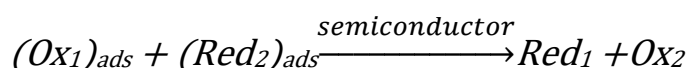
Η παρούσα εργασία εστιάζει στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως τα τελευταία χρόνια σε ποικίλες περιβαλλοντικές διεργασίες.

Χαρακτηριστικό των ετερογενών φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι η ύπαρξη διεπιφάνειας μεταξύ του φωτοκαταλύτη και της υγρής (ή αέριας) φάσης στην οποία και

περιέχονται όλα τα αντιδραστήρια. Ως φωτοκαταλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως ημιαγωγοί λόγω της ιδιαίτερης ηλεκτρονικής τους δομής, καθώς και της ικανότητάς τους να απορροφούν φως και να διεγείρονται με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η παραγωγή και η μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων μεταξύ των ενεργειακών τους σταθμών. Εξ ορισμού, οι ημιαγωγοί είναι μη αγώγιμα υλικά λόγω του σχετικά μεγάλου ενεργειακού χάσματος που υπάρχει μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας που τους χαρακτηρίζουν. Κατά συνέπεια, για να είναι εφικτή η παραγωγή και η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο ζωνών απαιτείται ενέργεια. Στην περίπτωση των ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται στη φωτοκατάλυση η ενέργεια αυτή παρέχεται από την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση του ενεργειακού χάσματος των υλικών αυτών. Η δημιουργία των φωτοπαραγόμενων φορτίων (ελεύθερων ηλεκτρονίων e^- /οπών h^+) είναι αναγκαία προϋπόθεση για την εκκίνηση όλων των φωτοκαταλυτικών διεργασιών ενώ για την αποδοτική συνέχιση της διεργασίας απαιτείται η ελαχιστοποίηση των διεργασιών επανασύνδεσής τους.

Για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φορτίων απαιτείται η παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου, όπως αυτό της στιβάδας φορτίου (space charge layer) που δημιουργείται αυθόρμητα στη διεπιφάνεια ενός ημιαγωγού με ένα ρευστό ή με ένα μέταλλο. Η μεταφορά ηλεκτρονίου μέσω μιας διεπιφάνειας (interfacial electron transfer) (π.χ. μεταφορά e^- προς/ή από ένα υπόστρωμα, το οποίο βρίσκεται προσροφημένο πάνω σε φωτοδιεγερμένο ημιαγωγό) είναι το σημαντικότερο βήμα σε μια φωτοκαταλυτική διεργασία και η απόδοσή του καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα ενός ημιαγωγού να δρα ως φωτοκαταλύτης σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση. Η απόδοση αυτή εξαρτάται από τη θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας σε σχέση με τα δυναμικά οξειδοαναγωγής του προσροφημένου υποστρώματος. Έτσι, για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης απαιτείται το δυναμικό του δέκτη ηλεκτρονίων να βρίσκεται χαμηλότερα (πιο θετικά) από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ενώ το δυναμικό του δότη ηλεκτρονίων να βρίσκεται υψηλότερα (πιο αρνητικά) της ζώνης σθένους του ημιαγωγού.

Η συνολική φωτοκαταλυτική διεργασία, μπορεί να αποδοθεί με τη γενική αντίδραση:



Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν, στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για να ξεκινήσει ο χημικός μετασχηματισμός προέρχεται από την ενέργεια των κβάντων *υπεριώδους ή ορατής* ακτινοβολίας, σε αντίθεση με τις συμβατικές θερμικές καταλυτικές αντιδράσεις. Πληθώρα ημιαγωγικών υλικών, κυρίως μεταλλοξειδίων

και θειούχων ενώσεων μετάλλων έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτες, όμως λίγοι είναι πραγματικά αποτελεσματικοί. Ιδιαίτερα έχει μελετηθεί το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), ένας ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος, που απορροφά κυρίως στην περιοχή της εγγύς υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει προσπάθειες αύξησης της απόκρισης των ημιαγωγών τροποποιώντας τις ηλεκτρονικές ή/και οπτικές ιδιότητές τους, με εναπόθεση μετάλλων, ευαισθητοποίηση με χρωστικές, ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης ή με μη μεταλλικά στοιχεία ή και σύνθετους ημιαγωγούς [55-64].

1.7.1 Θεωρία ημιαγωγών

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών μπορούν να περιγραφούν βάσει της θεωρίας των ζωνών, σύμφωνα με την οποία σε ένα κρύσταλλο πολλών ατόμων, κάθε στάθμη ηλεκτρονίων διευρύνεται σε ζώνη, που περιλαμβάνει N στάθμες ενέργειας, όπου N είναι τα άτομα του κρυστάλλου και κάθε στάθμη μπορεί να περιέχει μόνο δύο ηλεκτρόνια σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli.

Λόγω της μικρής ενεργειακής διαφοράς μεταξύ δυο ενεργειακών σταθμών μέσα σε μια ζώνη ο διαχωρισμός τους είναι δύσκολος και γι' αυτό το λόγο κάθε ενεργειακή ζώνη μπορεί να θεωρηθεί ως ένα συνεχές ενεργειακών σταθμών. Κάθε ενεργειακή ζώνη χαρακτηρίζεται από ένα καθορισμένο ανώτατο και ένα κατώτατο άκρο, στα οποία είναι δυνατή η συμπλήρωση ηλεκτρονίων κατά τρόπο αντίστοιχο με αυτόν που ακολουθείται για τα τροχιακά των μορίων. Στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης, ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι υψηλότερες κατειλημμένες από ηλεκτρόνια και οι χαμηλότερες κενές από ηλεκτρόνια ενεργειακές ζώνες. Η υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται **ζώνη σθένους** (valence band) και το ανώτερο άκρο αυτής συμβολίζεται με E_{VB} , ενώ η χαμηλότερη κενή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band) και το κατώτερο άκρο της συμβολίζεται με E_{CB} . Το ενεργειακό κενό μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (energy gap) ή ενέργεια ζώνης χάσματος (energy band gap) και συμβολίζεται E_{bg} .

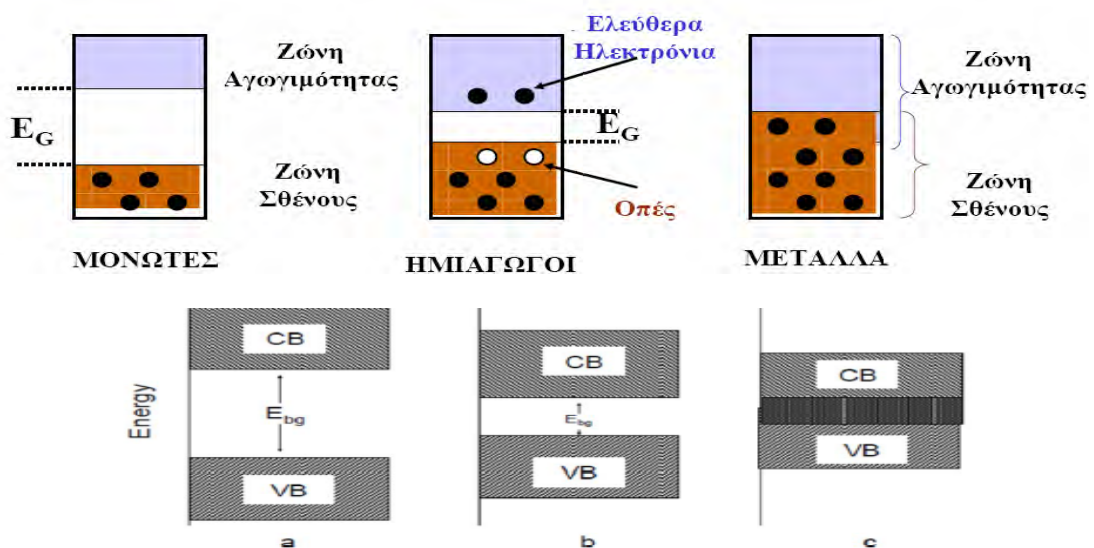
Ανάλογα με τη σχετική θέση των E_{VB} και E_{CB} τα στερεά σώματα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- ✓ τα μέταλλα
- ✓ τους ημιαγωγούς
- ✓ τους μονωτές

Στα μέταλλα η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας αλληλεπικαλύπτονται οπότε σε θερμοκρασία δωματίου τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν σε όλο το εύρος του στερεού, ως αποτέλεσμα της εφαρμογής μιας τάσης.

Αντίθετα, στους μονωτές και τους ημιαγωγούς η ύπαρξη ενεργειακού χάσματος δεν επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας χωρίς την προσφορά ενέργειας. Τα στερεά με ενεργειακό χάσμα *μεγαλύτερο* των 4 eV χαρακτηρίζονται ως μονωτές, ενώ αυτά που έχουν ενεργειακό χάσμα *μικρότερο* των 4 eV και είναι δυνατή η μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους E_{VB} στη ζώνη αγωγιμότητας E_{CB} με θερμική ή φωτονική διέγερση χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί.

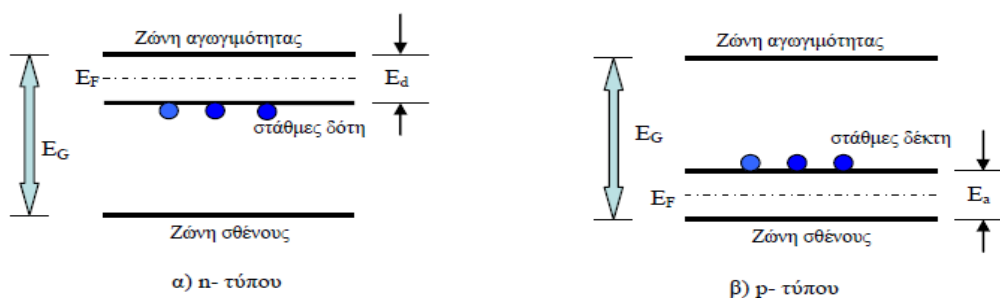
Στους ημιαγωγούς, η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους, έχει ως συνέπεια τη δημιουργία μιας θετικά φορτισμένης κενής θέσης που ονομάζεται θετική οπή (h^+ , hole). Η θετική οπή μπορεί να θεωρηθεί σαν ευκίνητη οντότητα αφού, η εξουδετέρωση μιας οπής από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με μετακίνηση της οπής προς την αντίθετη κατεύθυνση. Οι ημιαγωγοί χωρίζονται περαιτέρω σε *ενδογενείς* και *εξωγενείς* ανάλογα με την καθαρότητά τους. Οι ημιαγωγοί που οφείλουν την αγωγιμότητά τους στη θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και στους οποίους η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (n) είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους (p), ονομάζονται ενδογενείς ημιαγωγοί (intrinsic semiconductors). Οι ημιαγωγοί στους οποίους οι ενεργειακές στάθμες προκύπτουν από



Σχήμα 1.5 Ενεργειακά διαγράμματα για μονωτές, ημιαγωγούς, αγωγούς.

έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στον κρύσταλλο (π.χ. μερικώς ανηγμένο μεταλλοξείδιο) ή με την αντικατάσταση ενός ξένου στοιχείου (πρόσμιξη) στο πλέγμα του ενδογενούς ημιαγωγού (doping) ονομάζονται ημιαγωγοί προσθήκης ή εξωγενείς ημιαγωγοί (extrinsic semiconductors). Η αντικατάσταση ατόμων στο πλέγμα ενός ενδογενούς ημιαγωγού από άτομα άλλου στοιχείου, έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των σχετικών συγκεντρώσεων ηλεκτρονίων και οπών στο υλικό, με τρόπο που εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του ατόμου πρόσμιξης. Οι ημιαγωγοί αυτού του είδους διακρίνονται σε n-τύπου και p-τύπου ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου, όπως φαίνεται στο σχήμα κατωτέρω.

Ειδικότερα, **τα άτομα πρόσμιξης** που συνεισφέρουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας ονομάζονται δότες (donor impurities). Οι ημιαγωγοί που προκύπτουν μέσω ενίσχυσης με άτομα δότη ονομάζονται **n-τύπου ημιαγωγοί**. Για παράδειγμα το πυρίτιο (Si) το οποίο ανήκει στην ομάδα IV του περιοδικού πίνακα έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους. Όταν λοιπόν άτομα που ανήκουν στην ομάδα V του περιοδικού πίνακα (π.χ. As, P, Sb) εισαχθούν στο πλέγμα του Si, κάθε άτομο πρόσμιξης συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο πλέγμα αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την ικανότητα του ημιαγωγού να άγει τον ηλεκτρισμό. Αντίστοιχα, άτομα πρόσμιξης που αποσπούν ηλεκτρόνια από τον ημιαγωγό ονομάζονται δέκτες (acceptor impurities) και οι ημιαγωγοί που προκύπτουν με αυτό τον τρόπο ονομάζονται **p-τύπου ημιαγωγοί**. Για παράδειγμα όταν άτομα που ανήκουν στην ομάδα III του περιοδικού πίνακα (π.χ. B, Al, In, Ga) εισαχθούν στο πλέγμα του Si, τα άτομα πρόσμιξης δεν μπορούν να σχηματίσουν επαρκή αριθμό δεσμών με τα γύρω άτομα Si. Έτσι σε ένα από τα άτομα Si στο πλέγμα δημιουργείται μια κενή από ηλεκτρόνιο θέση με αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας οπής, γεγονός που συνεισφέρει στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού. Σύμφωνα λοιπόν με τα προηγούμενα στους ημιαγωγούς n-τύπου τα ηλεκτρόνια είναι οι φορείς πλειονότητας και η συγκέντρωσή τους -n- είναι ίση με τη συγκέντρωση των ατόμων του δότη. Αντίθετα στους ημιαγωγούς p-τύπου οι οπές είναι οι φορείς πλειονότητας και η συγκέντρωσή τους -p- είναι ίση με τη συγκέντρωση των ατόμων του δέκτη [55-64].



Σχήμα 1.6 Ενεργειακά διαγράμματα ημιαγωγών n- και p- τύπου.

Στους n-τύπου ημιαγωγούς (π.χ. ZnO, TiO₂), μπορεί να έχουμε δημιουργία *στάθμης δότη* (*donor level*), σε μικρή απόσταση από το κατώτερο άκρο της κενής ζώνης αγωγιμότητας λόγω:

- a) περίσσειας **θετικών** ιόντων,
- b) έλλειψης **αρνητικών** ιόντων,
- c) πρόσμιξης με άτομο **μεγαλύτερου** σθένους,
- d) πρόσμιξης με κατιόν **μεγαλύτερου** σθένους σε πλέγμα οξειδίου

Τα ηλεκτρόνια της στάθμης δότη που προέρχονται από την περίσσεια των θετικών ιόντων ή την πρόσμιξη, μπορούν να μεταπηδήσουν ευκολότερα στη ζώνη αγωγιμότητας, με θερμική διέγερση (μικρότερη ενέργεια E_d , όπου E_d η ενεργειακή στάθμη του δότη). Κατά συνέπεια, τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας υπερβαίνουν σε αριθμό τις θερμικά παραγόμενες οπές της ζώνης σθένους με αποτέλεσμα η αγωγιμότητα στους n-τύπου ημιαγωγούς να οφείλεται σε αρνητικούς φορείς φορτίου. Κατ' αντιστοιχία, στους p-τύπου ημιαγωγούς (π.χ. NiO), μπορεί να έχουμε δημιουργία *στάθμης δέκτη* (*acceptor level*) σε μικρή απόσταση από το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους λόγω:

- a) περίσσειας **αρνητικών** ιόντων,
- b) έλλειψης **θετικών** ιόντων,
- c) πρόσμιξης με άτομο **μικρότερου** σθένους,
- d) πρόσμιξης με κατιόν **μικρότερου** σθένους σε πλέγμα οξειδίου

Έτσι, τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν ευκολότερα στη στάθμη δέκτη από τη ζώνη σθένους, αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικές οπές (μικρότερη ενέργεια E_a , όπου E_a η ενεργειακή στάθμη του δέκτη). Σ' αυτήν την περίπτωση οι θετικές οπές της ζώνης σθένους (φορείς πλειονότητας) υπερβαίνουν σε αριθμό τα θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (φορείς μειονότητας), με αποτέλεσμα η αγωγιμότητα των p-τύπου ημιαγωγών να οφείλεται σε θετικούς φορείς φορτίου [55-64].

1.7.1.1 Μέθοδοι τροποποίησης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των ημιαγωγών

Η απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης περιορίζεται σημαντικά από το ρυθμό επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορτίων. Η επανασύνδεση των φορέων φορτίου εξαρτάται κυρίως από τις εγγενείς ιδιότητες του ημιαγωγού, τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των σωματιδίων των φωτοκαταλυτών, αλλά και από τις κινητικότητες και τους χρόνους ζωής των φορέων φορτίου [9].

Οι προσπάθειες που γίνονται για την αύξηση της ενεργότητας των φωτοκαταλυτών εστιάζονται κυρίως :

- 1) στην αύξηση της απόκρισης και της λειτουργίας των φωτοκαταλυτικών συστημάτων στο φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας
- 2) στην αύξηση της σταθερότητας των καταλυτών έναντι της φωτοδιάβρωσης
- 3) στη βελτίωση της κβαντικής απόδοσης μέσω παρεμπόδισης των διεργασιών επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου

Μεταξύ των μεθόδων που έχουν προταθεί για την επίτευξη των παραπάνω περιλαμβάνονται οι ακόλουθες [9, 10, 60, 65] :

- ❖ Ευαισθητοποίηση με χρωστικές ενώσεις
- ❖ Ενίσχυση του ημιαγωγού με μέταλλα ή μη μεταλλικά στοιχεία
- ❖ Σχηματισμός σύνθετων ημιαγωγών (composite semiconductors) και
- ❖ Προσθήκη «θυσιαζόμενων ενώσεων»

1.7.1.2 Ενίσχυση με εναπόθεση μετάλλου

Η εναπόθεση ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, τροποποιεί τις φυσικοχημικές του ιδιότητες προκαλώντας ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Ανάμεσα στον ημιαγωγό και το μέταλλο σχηματίζεται φράγμα Schottky, το οποίο συμπεριφέρεται σαν μια ικανή παγίδα ηλεκτρονίων, παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση των φωτο-δημιουργούμενων ηλεκτρονίων και οπών.

Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται συνήθως σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες που περιλαμβάνουν αέρια όπως οξυγόνο ή υδρογόνο ως αντιδρώντα ή προϊόντα [61-63].

Σημαντικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα φαίνεται να παίζει και το ποσοστό φόρτισης του μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται να υπάρχει μια βέλτιστη τιμή φόρτισης σε μέταλλο για την οποία η φωτοκαταλυτική ενεργότητα μεγιστοποιείται. Μεγαλύτερες φορτίσεις μετάλλου οδηγούν σε μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, η οποία αντίδραση έχει προταθεί ότι σχετίζεται με τη μείωση της διαθέσιμης ακτινοβολούμενης επιφάνειας του ημιαγωγού [66].

1.7.1.3 Προσθήκη «θυσιαζόμενων» ενώσεων

Μια επιπλέον μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αύξηση της απόδοσης ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος σχετίζεται με τη χρήση «θυσιαζόμενων ενώσεων» (sacrificial agents or hole scavengers), οι οποίες μπορεί να είναι είτε δέκτες είτε δότες ηλεκτρονίων [3]. Ο ρόλος των ενώσεων αυτών είναι η μη αντιστρεπτή αντίδρασή τους με οπές της ζώνης

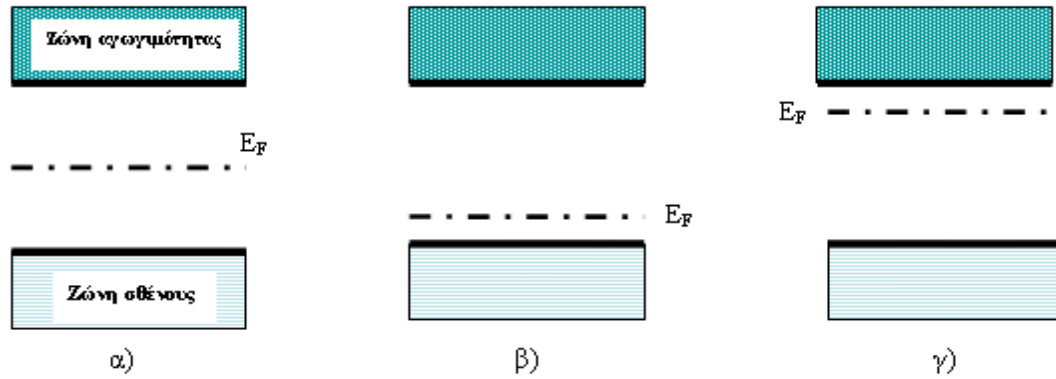
αγωγιμότητας ή με ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους. Με τον τρόπο αυτό, ο ρυθμός επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών μπορεί να περιοριστεί και οι διαθέσιμοι φορείς φορτίου να εκκινήσουν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα, ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου από την αναγωγή του νερού, αυξάνεται παρουσία δοτών ηλεκτρονίων όπως είναι η μεθανόλη [27]. Η ύπαρξη μεθανόλης στο διάλυμα προκαλεί τη μη-αντιστρεπτή οξείδωση των φωτοπαραγόμενων οπών ή άλλων εύκολα οξειδώσιμων ειδών (π.χ. ρίζες υδροξυλίων) που βρίσκονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

1.7.2 Θεωρία ζωνών- Ζώνη Fermi

Σημαντική παράμετρο στη θεωρία των ζωνών αποτελεί το επίπεδο Fermi ή ενέργεια επιπέδου Fermi (Fermi energy level), η οποία συμβολίζεται με E_F . Τα ηλεκτρόνια ενός στερεού είναι δυνατόν να μετακινούνται σε διάφορα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα σύμφωνα με τη συνάρτηση κατανομής *Fermi-Dirac*. Η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac περιγράφει την πιθανότητα μια ορισμένη ενεργειακή στάθμη (E) σε δεδομένη θερμοκρασία (T) να είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια.

Το επίπεδο Fermi ορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι ακριβώς ίση με 0.5 και σχετίζεται άμεσα με το συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων στο στερεό. Όταν ο αριθμός των ηλεκτρονίων παραμένει σταθερός συναρτήσει της θερμοκρασίας, το επίπεδο Fermi παραμένει επίσης σταθερό. Στην περίπτωση ενός ενδογενούς ημιαγωγού, το επίπεδο Fermi βρίσκεται στο μέσο μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους αντιπροσωπεύοντας την ισοδύναμη στατιστικά πιθανότητα να υπάρχει κάποιος φορέας φορτίου σε μια από τις δύο ενεργειακές ζώνες (Σχ.1.7α). Στην περίπτωση των εξωγενών ημιαγωγών το επίπεδο Fermi μετακινείται ανάλογα με το είδος του επικρατούντος φορέα φορτίου. Ειδικότερα, στην περίπτωση ενίσχυσης ενός ενδογενούς ημιαγωγού με άτομα δότη (n-τύπου ημιαγωγός) η πιθανότητα ύπαρξης ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι αυξημένη και για το λόγο αυτό το επίπεδο Fermi μετατοπίζεται πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Η μετατόπιση του επιπέδου Fermi είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η πιθανότητα κατάληψης των ενεργειακών επιπέδων στη ζώνη αγωγιμότητας έχει αυξηθεί (υπάρχουν περισσότερα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας). Έτσι, η ενέργεια του επιπέδου στο οποίο η πιθανότητα ισούται με $\frac{1}{2}$ (επίπεδο Fermi) είναι πιο κοντά στο άκρο της ζώνης αγωγιμότητας E_{CB} (Σχ. 1.7γ). Αντίστοιχα, στην περίπτωση ενίσχυσης ενός ενδογενούς ημιαγωγού με άτομα δέκτες (p-τύπου ημιαγωγός) η πιθανότητα ύπαρξης ελεύθερων οπών είναι αυξημένη και για το λόγο αυτό το επίπεδο Fermi μετατοπίζεται πιο

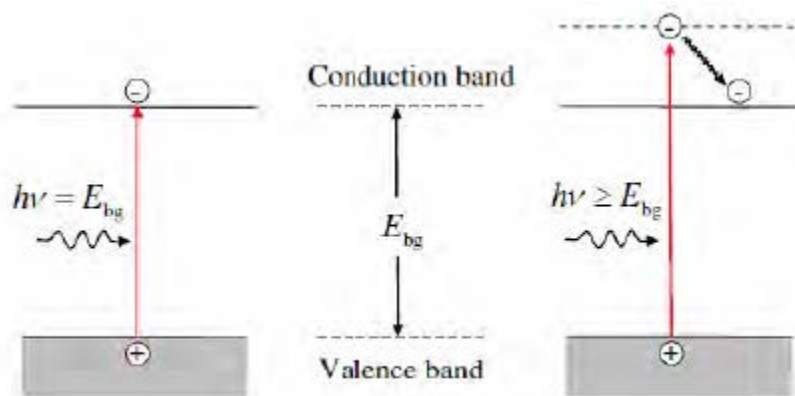
κοντά στη ζώνη σθένους ώστε και πάλι η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο να είναι ακριβώς ίση με 0.5 (Σχ. 1.7β). Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο στους ημιαγωγούς n-τύπου όσο και στους ημιαγωγούς p-τύπου, η θέση του επιπέδου Fermi μπορεί να μετατοπιστεί κατά την επαφή του ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη [61, 67].



Σχήμα 1.7 Η θέση του επιπέδου Fermi σε σχέση με τις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους για (α) έναν ενδογενή (β) ένα p-τύπου και (γ) ένα n-τύπου ημιαγωγό [66].

1.7.3 Φωτοδιέγερση

Η ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη επιτυγχάνεται με απορρόφηση φωτονίων κατάλληλης ενέργειας οδηγώντας στο σχηματισμό ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής. Ως αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας, ένα ηλεκτρόνιο (e^-_{CB}) μεταπηδά από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας στη ζώνη σθένους μια οπή (h^+_{VB}). Οι φωτοπαραγόμενοι αυτοί φορείς συνεισφέρουν στην αύξηση της πυκνότητας των ελεύθερων φορέων φορτίου και επομένως στην αύξηση της αγωγιμότητας (φωτοαγωγιμότητα*) του ημιαγωγού [66].



Σχήμα 1.8 Σχηματισμός ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής μέσω διέγερσης του ημιαγωγού με ενέργεια ακτινοβολίας α) ίση ή β) μεγαλύτερη της ενέργειας χάσματος [66].

Απαραίτητη προϋπόθεση για την φωτοδιέγερση ενός ημιαγωγού είναι η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου να είναι μεγαλύτερη ή ίση της ενέργειας χάσματος των ζωνών, E_{bg} , δηλαδή: $h\nu \geq E_{bg}$ όπου h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η συνθήκη αυτή είναι απαραίτητη για τη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε άλλες μορφές ενέργειας με τη βοήθεια ημιαγωγών. Κατά συνέπεια, η παρακάτω εξίσωση θέτει τη συνθήκη για την απορρόφηση του φωτός συναρτήσει της ενέργειας της ζώνης χάσματος του ημιαγωγού. Άρα οι ημιαγωγοί μπορούν να απορροφήσουν φωτόνια με μήκος κύματος μικρότερο μιας οριακής τιμής («κατώφλι») (threshold wavelength) λ_{th} , το οποίο συνδέεται με την ενέργεια ζώνης χάσματος σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\lambda_{th}(nm) = \frac{hc}{E_{bg}(eV)} = \frac{1240}{E_{bg}(eV)} \quad (εξ.1)$$

Αν η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου είναι μεγαλύτερη από την τιμή του λ_{th} , η περίσσεια ενέργειας που απορροφάται, μετατρέπεται σε ενέργεια δόνησης ή και άλλες μορφές και τελικά χάνεται προς το περιβάλλον με τη μορφή θερμότητας. Έτσι, η φωτονική ενέργεια που αποθηκεύεται μέσω του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής είναι ίση με την ενέργεια της ζώνης χάσματος, E_{bg} . Η ενέργεια που απορροφά ένας ημιαγωγός από φωτόνια στο φάσμα του υπεριώδους/ορατού (UV/vis), είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση των χημικών δεσμών και γι' αυτό αποτελεί σημαντική ποσότητα [66, 67]. Αντίθετα, φωτόνια με μήκη κύματος μεγαλύτερα από το λ_{th} δεν απορροφώνται από τον ημιαγωγό, δηλαδή ο ημιαγωγός είναι «διάφανος» σ' αυτά. Κατ' αυτόν τον τρόπο ο ημιαγωγός καθορίζει ένα «κατώφλι απόκρισης» στο φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

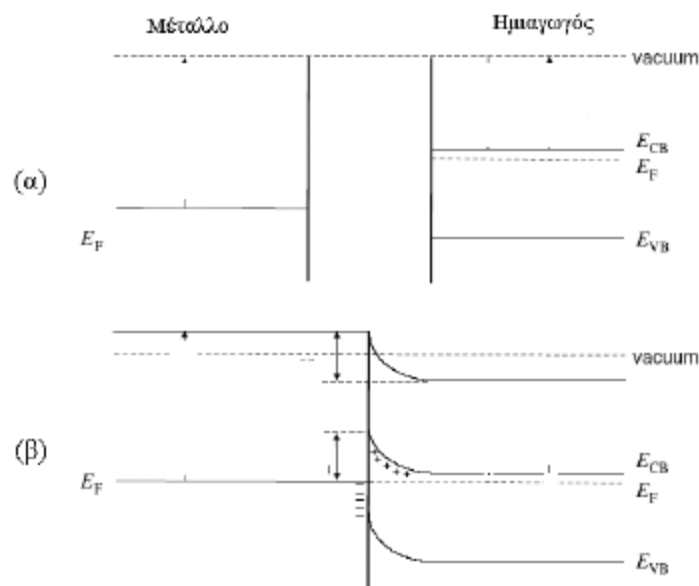
1.7.4 Επαφή ημιαγωγού με άλλη Φάση

Σε κάθε σύστημα όπου υπάρχει επαφή ενός ημιαγωγού με ένα μέταλλο ή με ένα ρευστό υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ τους ώστε να επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία, δηλαδή το ηλεκτροχημικό δυναμικό του συστήματος να είναι ομοιογενές. Συνεπώς, όταν το αρχικό χημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων είναι διαφορετικό στις δύο φάσεις, λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου μεταξύ του ημιαγωγού και του μέσου (είτε μέταλλο είτε ρευστό) μέχρι το δυναμικό του συστήματος να εξισωθεί. Για το σύστημα ημιαγωγού/μετάλλου το χημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων καθορίζεται από το επίπεδο Fermi, ενώ για το σύστημα

ημιαγωγού/ρευστού καθορίζεται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής E_{redox} των οξειδοαναγωγικών ζευγών που είναι παρόντα στον ηλεκτρολύτη [66].

1.7.5 Επαφή ημιαγωγού με μέταλλο

Η θεωρία επαφής μετάλλου/ημιαγωγού στηρίζεται στη θερμοδυναμική ιδιότητα ότι σε θερμική ισορροπία το επίπεδο Fermi πρέπει να είναι το ίδιο και στις δύο πλευρές της διεπιφάνειας των δυο σωμάτων. Η επαφή ανάμεσα σε έναν ημιαγωγό και ένα μέταλλο, με διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά, έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το υλικό με το μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό δυναμικό προς το υλικό με το μικρότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό, μέχρι να εξισωθούν τα ηλεκτροχημικά δυναμικά τους (εξίσωση των επιπέδων Fermi). Στην ισορροπία, το επίπεδο Fermi είναι κοινό για το σύστημα και παίρνει ως τιμή την ενδιάμεση των αρχικών τιμών των δύο διαφορετικών επιπέδων Fermi. Σε ένα n-τύπου ημιαγωγό που βρίσκεται σε επαφή με ένα μέταλλο, το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι μεγαλύτερο από αυτό του μετάλλου και κατά συνέπεια, συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο. Αποτέλεσμα αυτής της μεταφοράς φορτίου είναι η επιφάνεια του ημιαγωγού στο σημείο επαφής να φορτίζεται θετικά, ενώ αυτή του μετάλλου να φορτίζεται αρνητικά. Έτσι το ηλεκτροστατικό δυναμικό στον ημιαγωγό ανυψώνεται σε σχέση με το μέταλλο και οι ενέργειες των ηλεκτρονίων χαμηλώνουν, όπως φαίνεται στο σχήμα κατωτέρω.



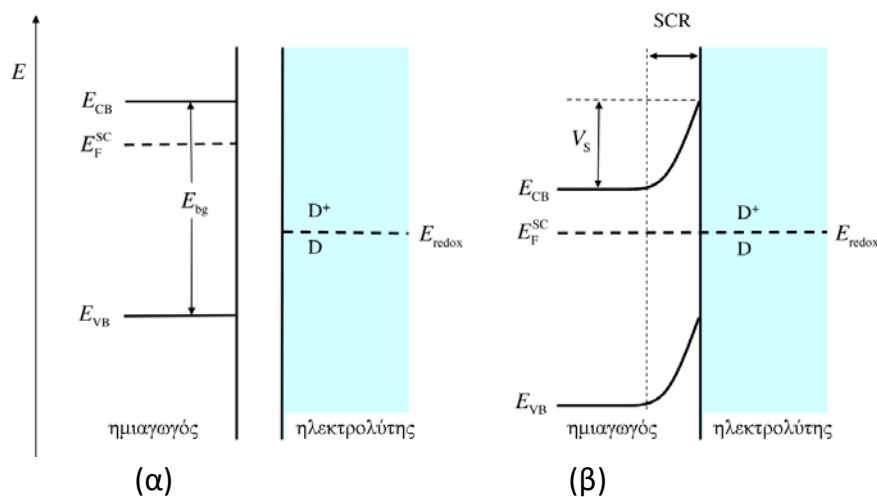
Σχήμα 1.9 Σχηματικό διάγραμμα του ηλεκτροχημικού δυναμικού ενός ημιαγωγού και ενός μετάλλου (α) πριν και (β) μετά την επαφή [66].

Κατά την μετακίνηση αυτή, η στοιβάδα φορτίων που δημιουργείται ονομάζεται *Στοιβάδα εκκένωσης* (depletion layer). Σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας, το επίπεδο Fermi παραμένει σταθερό σε όλο το σύστημα. Επιπρόσθετα, η απόσταση ανάμεσα στην άκρη της ζώνης αγωγιμότητας και της επιφάνειας του επιπέδου Fermi αυξάνει καθώς η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων μειώνεται. Αποτέλεσμα αυτού είναι η άκρη της ζώνης αγωγιμότητας να κάμπτεται προς τα κάτω όπως φαίνεται στο Σχ. 1.9. Εφόσον το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού δε μεταβάλλεται κατά την επαφή με το μέταλλο, η άκρη της ζώνης σθένους μετατοπίζεται παράλληλα με την άκρη της ζώνης αγωγιμότητας δημιουργώντας ένα φράγμα δυναμικού που ονομάζεται φράγμα *Schottky* (*Schottky barrier*) [66-68]. Το φράγμα Schottky παίζει σημαντικό ρόλο στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, διότι μπορεί να λειτουργήσει σαν μια ικανή «παγίδα» ηλεκτρονίων, η οποία εμποδίζει την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής. Για ένα σύστημα p-τύπου ημιαγωγού σε επαφή με μέταλλο, το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι χαμηλότερο από αυτό του μετάλλου, με αποτέλεσμα ηλεκτρόνια να μεταφέρονται από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό δημιουργώντας έτσι μια στοιβάδα εκκένωσης από οπές. Σ' αυτήν την περίπτωση, το ηλεκτροστατικό δυναμικό μειώνεται ενώ οι ενέργειες των ηλεκτρονίων αυξάνονται με αποτέλεσμα, οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας να κλίνουν προς τα πάνω.

1.7.6 Διεπιφάνεια ημιαγωγού-ρευστού

Η επαφή ενός ημιαγωγού με ένα ρευστό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια των δύο μέσων έως ότου επιτευχθεί ηλεκτροστατική ισορροπία και τα επίπεδα Fermi των δύο μέσων (ημιαγωγού και ρευστού) εξισωθούν. Κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά φορτίου είναι η τάση που έχουν τα δυο υλικά να προσλάβουν ή να αποδώσουν ηλεκτρόνια. Η ανακατανομή των φορτίων στη διεπιφάνεια του ημιαγωγού με το ρευστό δημιουργεί μια διπλοστοιβάδα (double layer), ενώ η μεταφορά των κινητών φορέων φορτίου ανάμεσα στον ημιαγωγό και το ρευστό παράγει μια στοιβάδα φορτίου (space charge layer). Για αλληλεπιδράσεις ενός συστήματος n-τύπου ημιαγωγού (π.χ. του TiO_2 , το οποίο μπορεί να έχει διαθέσιμες επιφανειακές καταστάσεις ώστε να παγιδευτεί ένα ηλεκτρόνιο) με κάποιο ηλεκτρολύτη η περιοχή της επιφάνειας φορτίζεται αρνητικά. Κατά συνέπεια, για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του συστήματος, αναπτύσσεται μια θετική στοιβάδα φορτίου στην πλευρά του ημιαγωγού προκαλώντας μετατόπιση τόσο στο ηλεκτροστατικό δυναμικό όσο και στην κλίση ζώνης προς τα πάνω (στην επιφάνεια)[68]. Κατά την επαφή ενός n-τύπου ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη που περιέχει οξειδοαναγωγικά ζεύγη D/D^+ , αρνητικά φορτία συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια του συστήματος με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του φορέα πλειονότητας των ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια να είναι

μικρότερη από αυτή στο εσωτερικό του ημιαγωγού. Σ' αυτήν την περίπτωση η στοιβάδα φορτίου που σχηματίζεται ονομάζεται *στοιβάδα εκκένωσης* (depletion layer) [66] και έχει ως αποτέλεσμα οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας να κλίνουν προς την κατεύθυνση της διεπιφάνειας του συστήματος, δηλαδή προς τα πάνω (Σχ. 1.10). Όπως φαίνεται και στο Σχ. 1.10 αρχικά, πριν την επαφή με τον ηλεκτρολύτη, ο ημιαγωγός βρίσκεται στο δυναμικό οριζόντιας ζώνης (flat band potential) και διαθέτει μια ομοιόμορφη κατανομή φορτίου. Μετά την επαφή, στην περίπτωση που το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι ενεργειακά υψηλότερο από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους D/D^+ (E_{redox}) λαμβάνει χώρα μετακίνηση ηλεκτρονίων από τον υψηλότερης ενέργειας n-τύπου ημιαγωγό προς τα χαμηλότερης ενέργειας οξειδοαναγωγικά είδη του ηλεκτρολύτη. Ισοδύναμα, σπές από τα οξειδωμένα είδη του διαλύματος του ηλεκτρολύτη θα κινηθούν προς τον n-τύπου ημιαγωγό. Επειδή η πυκνότητα των διαθέσιμων ενεργειακών επιπέδων ανά μονάδα ενέργειας είναι αρκετά υψηλότερη στο υγρό οξειδοαναγωγικό σύστημα (D/D^+) απ' ό τι στην απαγορευμένη ζώνη του ημιαγωγού η ροή φορτίου δεν ανεβάζει σημαντικά το ηλεκτροχημικό δυναμικό της υγρής φάσης, επηρεάζει όμως σημαντικά το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού [66]. Έτσι, σε συνθήκες ισορροπίας το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού γίνεται ίσο με την ενέργεια του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του ηλεκτρολύτη κάμπτοντας τη ζώνη αγωγιμότητας και τη ζώνη σθένους προς τα πάνω [66].



Σχήμα 1.10 Ενεργειακό διάγραμμα ενός n-τύπου ημιαγωγού και ενός ηλεκτρολύτη που περιέχει οξειδοαναγωγικά ζεύγη D/D^+ για την περίπτωση (α) πριν και (β) μετά την επαφή.

Αποτέλεσμα της μεταφοράς φορτίου είναι η πτώση δυναμικού V_s , κατά μήκος της διεπαφής του ημιαγωγού με τον ηλεκτρολύτη, κυρίως στη μεριά του ημιαγωγού που έχει έλλειμμα φορέων φορτίου. Όταν τα άκρα των ενεργειακών ζωνών E_{CB} και E_{VB} είναι σταθερά (pinned), η θέση τους δεν μεταβάλλεται από την αλλαγή του οξειδοαναγωγικού συστήματος.

Λαμβάνει χώρα μόνο κάμψη των ζωνών ώστε να εξισωθούν τα επίπεδα Fermi και στις δύο μεριές της διεπιφάνειας.

1.7.7 Βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης

Οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται στη φωτοκατάλυση επιταχύνουν κυρίως αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια του στερεού με ένα ρευστό. Όπως σε κάθε ετερογενή καταλυτική διεργασία, η αντίδραση περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια για την μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα [66, 69]:

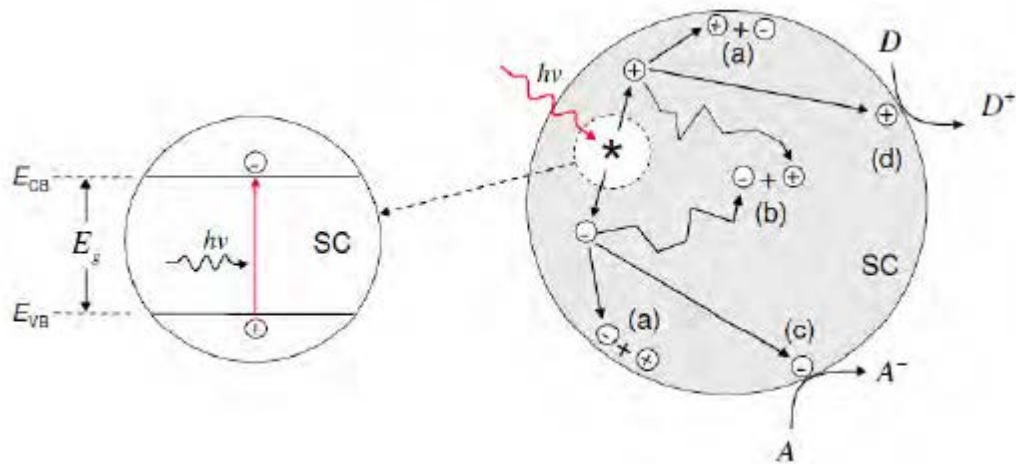
- a) *Μεταφορά των αντιδρώντων από τον κύριο όγκο του ρευστού στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.*
- b) *Ρόφηση ενός τουλάχιστον από τα αντιδρώντα.*
- c) *Χημικός μετασχηματισμός των ροφημένων αντιδρώντων προς ροφημένα προϊόντα.*
- d) *Εκρόφηση του/των προϊόντος/-ων.*
- e) *Μεταφορά των προϊόντων από τη διεπιφάνεια ρευστού-στερεού στον κύριο όγκο του ρευστού.*

Η ειδοποιός διαφορά ανάμεσα στην κλασική θερμική κατάλυση και στη φωτοκατάλυση έγκειται στον τρόπο ενεργοποίησης του καταλύτη. Στην περίπτωση της θερμικής κατάλυσης ο καταλύτης ενεργοποιείται θερμικά με παροχή θερμότητας, ενώ στη φωτοκατάλυση η ενεργοποίηση του καταλύτη λαμβάνει χώρα μέσω απορρόφησης φωτονίων κατάλληλης ενέργειας. Όλες οι φωτοκαταλυτικές (φωτο-επαγόμενες) αντιδράσεις πραγματοποιούνται κατά το τρίτο στάδιο της καταλυτικής διεργασίας το οποίο περιλαμβάνει τα ακόλουθα επιμέρους βήματα [66, 69]:

1. Διέγερση ημιαγωγού μέσω απορρόφησης φωτονίων ενέργειας ην μεγαλύτερης ή ίσης της ενέργειας χάσματος ($h\nu \geq E_{bg}$), η οποία έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής (e^-h^+). Στη συνέχεια το ηλεκτρόνιο λόγω της αυξημένης ενέργειάς του, μεταπηδά από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας στη ζώνη σθένους μια οπή. Τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη (e^-h^+) έχουν τις εξής δυνατότητες:

- a. να παραμείνουν ενωμένα λόγω των αμοιβαίων ηλεκτρικών δυνάμεων Coulomb,
- b. τα φορτία να διαχωριστούν (παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου κατάλληλης έντασης ώστε να ξεπεραστούν οι δυνάμεις Coulomb) και να παγιδευτούν σε μετασταθείς επιφανειακές καταστάσεις όπου οι μεν οπές (h^+) μπορούν να αντιδράσουν με δότες ηλεκτρονίων, τα δε ηλεκτρόνια (e^-) με δέκτες

ηλεκτρονίων που βρίσκονται ροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού [66,70].



Σχήμα 1.11 Σχηματική αναπαράσταση των κύριων διεργασιών κατανάλωσης και φωτοπαραγόμενων φορτίων στον ημιαγωγό [66,70]

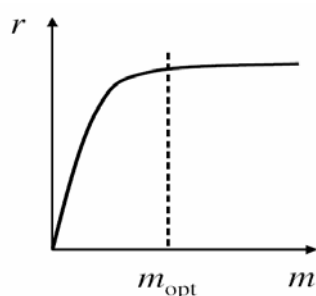
2. Διαχωρισμός και παγίδευση των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται αυθόρμητα στη στοιβάδα φορτίου κατά την επαφή ενός ημιαγωγού με ένα ρευστό. Ως αποτέλεσμα της ύπαρξης του ηλεκτρικού πεδίου, αυτοί οι φορείς φορτίου οδηγούνται προς στην επιφάνεια του ημιαγωγού, όπου παγιδεύονται είτε σε επίπεδα ελάχιστα κάτω από την επιφάνεια του ημιαγωγού είτε σε επιφανειακές καταστάσεις. Η φύση αυτών των καταστάσεων δεν είναι πάντοτε καθορισμένη.

3. Αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου και έναρξη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι φορείς φορτίου που παγιδεύονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού μπορούν να ανταλλάξουν φορτία είτε με δέκτες ηλεκτρονίων (A) είτε με δότες ηλεκτρονίων (D) που είναι ροφημένοι στην επιφάνεια.

1.7.8 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης

Συγκέντρωση φωτοκαταλύτη: Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του καταλύτη. Στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, η φωτοδιάσπαση αυξάνεται αναλογικά με τη συγκέντρωση του καταλύτη. Γενικότερα, στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες πρέπει να προσδιορίζεται η βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η ολοκληρωτική απορρόφηση της ακτινοβολίας. Σε συγκεντρώσεις καταλύτη μεγαλύτερες από τη βέλτιστη, η απόδοση της φωτοκατάλυσης εξασθενεί, λόγω αδυναμίας του φωτός να διεισδύσει σε ολόκληρη τη μάζα του αιωρήματος και εξαιτίας της δημιουργίας συσσωματωμάτων τα οποία μειώνουν τη διαθέσιμη επιφάνεια.

Η γραμμική περιοχή αντιστοιχεί στην πραγματική ετερογενή καταλυτική περιοχή και το όριο αυτής αντιστοιχεί στη μέγιστη συγκέντρωση φωτοκαταλύτη, για την οποία η επιφάνεια όλων των σωματιδίων ακτινοβολείται πλήρως. Για ακόμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καταλύτη παρατηρείται συχνά μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, η οποία οφείλεται, κυρίως σε μείωση της διείσδυσης του φωτός στο διάλυμα [66,70]. Σε φωτοαντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται αιωρήματα, η βέλτιστη συγκέντρωση φωτοκαταλύτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του υπό μελέτη συστήματος και τις λειτουργικές συνθήκες της αντίδρασης [66,67,69,70].



Σχήμα 1.12 Εξάρτηση του ρυθμού μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης από τη συγκέντρωση του καταλύτη [66].

Μήκος κύματος ακτινοβολίας: Η μεταβολή του ρυθμού της διεργασίας σε σχέση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στον καταλύτη έχει άμεση σχέση με το φάσμα απορρόφησης του καταλύτη. Το παράθυρο λειτουργίας θα αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα, με την προϋπόθεση ότι τα αντιδρώντα δεν απορροφούν ακτινοβολία, έτσι ώστε αυτή να χρησιμοποιείται αποκλειστικά για τη φωτοδιέγερση του καταλύτη.

Για το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), η ενέργεια χάσματος είναι $E_g=3,2$ eV και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται είναι $\lambda < 380$ nm. Το ηλιακό φως μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη διέγερση του καταλύτη σε ορισμένες περιπτώσεις. Στην περίπτωση του TiO_2 , η χρήση του είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται -αν και σε μικρό ποσοστό (~6%)- στο φάσμα του [66,67,69,70].

Οξυγόνο: Η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασύνδεσης των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ συγχρόνως βοηθάει στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Στην περίπτωση που η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού του νερού, επειδή οι ρύποι είναι συνήθως οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίησή του [66,67,69,70].

pH: Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, το pH είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν το φορτίο των σωματιδίων του καταλύτη και το μέγεθος των συσσωματωμάτων του. Το αρχικό pH του υδατικού διαλύματος είναι δυνατό να επηρεάσει και το βαθμό ιονισμού του υποστρώματος. Έτσι επηρεάζει και την προσρόφηση των ρύπων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη ανάλογα με τη φύση τους, βασική ή όξινη, αλλά και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που συμβαίνουν στο σύστημα. Πολλές έρευνες έχουν βασιστεί στο σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge, PZC) του διοξειδίου του Τιτανίου, για να μελετήσουν την επίδραση του παράγοντα pH στη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Το σημείο μηδενικού φορτίου (PZC) είναι μια κατάσταση στην οποία το επιφανειακό φορτίο του διοξειδίου του Τιτανίου είναι μηδενικό ή ουδέτερο. Αυτό συμβαίνει σε τιμές pH μεταξύ 4,5–7, αναλόγως του είδους TiO_2 που χρησιμοποιείται. Στο σημείο μηδενικού φορτίου του TiO_2 , η αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων του καταλύτη και του ρύπου είναι ελάχιστη εξαιτίας της απουσίας ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Όταν το pH γίνει μικρότερο από το σημείο μηδενικού φορτίου, η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά, και βαθμιαία αναπτύσσεται ηλεκτροστατική ελκτική δύναμη με τις αρνητικά φορτισμένες ουσίες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται το ποσοστό προσρόφησης των ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη. Σε pH μεγαλύτερο από το σημείο μηδενικού φορτίου, η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται αρνητικά και απωθεί τις αρνητικά φορτισμένες ουσίες [66,67,69,70].

Αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος: Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί το ρυθμό αποδόμησης, ενώ πέραν της τιμής αυτής ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού OH^\bullet στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασής τους με το ρύπο. Καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, συγχρόνως αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέραν του σημείου αυτού, μία περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου.

Συγκέντρωση αντιδρώντων: Γενικά, η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας έχει μια σημαντική επίδραση στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εκκίνηση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι η προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη τουλάχιστον ενός εκ των αντιδρώντων.

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας (καταλύτης) στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης πολλών οργανικών ενώσεων μπορεί να περιγραφεί από μια κινητική ψευδο-πρώτης τάξης, με όρους του μοντέλου *Langmuir-Hinshelwood* (L-H) [14], τροποποιημένου για αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού:

Η προσρόφηση ενός αντιδρώντος i στην επιφάνεια του καταλύτη μπορεί να περιγραφεί από την ισόθερμη του *Langmuir* όπου

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (\text{εξ.2})$$

θ_i είναι η κάλυψη της επιφάνειας από την ουσία i , K_i η σταθερά ισορροπίας ρόφησης και C_i η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα.

Γενικά, η ακτινοβόληση επηρεάζει ελάχιστα τη φυσική ρόφηση αλλά σημαντικά την ισορροπία ρόφησης-εκρόφησης των φορτισμένων ροφημένων ειδών. Σε n -τύπου ημιαγωγούς, καθώς αυξάνεται το ηλεκτροστατικό δυναμικό (V_s) μειώνεται η κάλυψη της επιφάνειας του ημιαγωγού από δέκτες ηλεκτρονίων, ενώ αυξάνεται η κάλυψη από δότες ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση που παρατηρείται αύξηση της κάλυψης ενός προσροφημένου είδους, το φαινόμενο αναφέρεται ως φωτο-προσρόφηση (photoadsorption), ενώ η αντίθετη περίπτωση ως φωτο-εκρόφηση (photodesorption). Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης εξαρτάται από την επιφανειακή κάλυψη των αντιδρώντων και προϊόντων και μπορεί να εκφραστεί με εξισώσεις ανάλογες με αυτές των θερμικών καταλυτικών αντιδράσεων.

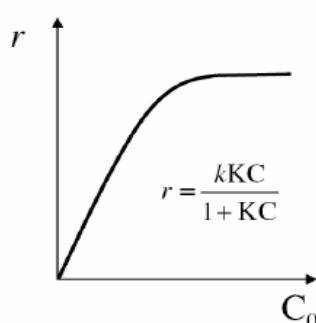
Στις περισσότερες περιπτώσεις, η κινητική των φωτοκαταλυτικών διεργασιών περιγράφεται ικανοποιητικά από το κινητικό πρότυπο *Langmuir-Hinshelwood* (L-H). Το πρότυπο αυτό φαίνεται να περιγράφει ικανοποιητικά ένα μεγάλο αριθμό φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην υγρή ή αέρια φάση [8,11,12,18-21].

Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, τα πρώιμα οξειδοαναγωγικά ενδιάμεσα προϊόντα υφίστανται σταδιακά θερμικές αντιδράσεις πριν εκροφηθούν από την επιφάνεια. Στην περίπτωση μιας μονομοριακής επιφανειακής αντίδρασης που πραγματοποιείται στην υγρή φάση, όπου το αντιδρόν (A) μετατρέπεται σε προϊόν (P) (σύμφωνα με την αντίδραση $A \rightarrow P$) και το αντιδρόν είναι πολύ πιο ισχυρά ροφημένο απ' ό,τι το προϊόν, ο ρυθμός της αντίδρασης παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$r_{LH} = k_{LH} \theta_A = \frac{k_{LH} K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_S C_S} \quad (\text{εξ.3})$$

όπου οι δείκτες A, S αναφέρονται στο αντιδρόν και στο διαλύτη αντίστοιχα, r_{LH} είναι ο ρυθμός της αντίδρασης και k_{LH} είναι η σταθερά του ρυθμού.

Η τυπική εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος σύμφωνα με το μηχανισμό *Langmuir-Hinselwood* φαίνεται στο Σχ. 1.13. Η μορφή αυτή περιγράφει το γεγονός ότι για αραιά διαλύματα όπου $K_A C_A \ll 1$ η αντίδραση είναι φαινομενικά πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του αντιδρώντος ενώ για μεγάλες συγκεντρώσεις όπου $K_A C_A \gg 1$ η αντίδραση είναι φαινομενικά μηδενικής τάξης και ο ρυθμός της αντίδρασης μεγιστοποιείται

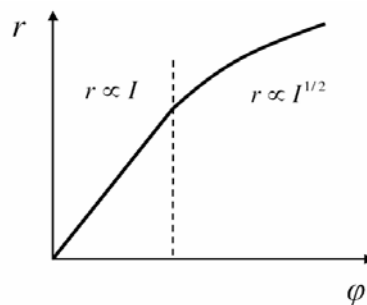


Σχήμα 1.13 Ο ρυθμός της αντίδρασης συναρτήσει της συγκέντρωσης των αντιδρώντων σύμφωνα με το πρότυπο *Langmuir-Hinselwood* (L-H).

Επίδραση ιόντων: Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία αποδόμησης, γεγονός που αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, μιας και πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν άλατα σε ποικίλα επίπεδα συγκεντρώσεων, άλατα τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι τα ιόντα CO_3^{2-} , HCO_3^- (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν τη διεργασία της προσρόφησης) και Cl^- (που επηρεάζουν έντονα την προσρόφηση, ενώ επίσης απορροφούν και υπεριώδες φως), επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση του ρύπου. Αντιθέτως, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη διεργασία ασθενέστερα [66,70].

Σχεδιασμός αντιδραστήρα: Μια σημαντική παράμετρος είναι ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη ακτινοβολήση του συνόλου του καταλύτη, ακόμα και στην περίπτωση που αυτή δεν είναι έντονη. Το παραπάνω αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα κυρίως σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Στην περίπτωση που ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει τη μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια.

Ένταση ακτινοβολίας: Σε χαμηλές εντάσεις ($0-20 \text{ mW/cm}^2$), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (περίπου 25 mW/cm^2), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός αποδόμησης είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής-ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ η επανασύνδεσή τους είναι αμελητέα. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά, προκαλώντας έτσι τη μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου [66-70].



Σχήμα 1.14 Επίδραση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο ρυθμό μιας **φωτοκαταλυτικής αντίδρασης**.

Γενικά, η τιμή της έντασης της ακτινοβολίας πάνω από την οποία αλλάζει η εξάρτηση του ρυθμού απ' αυτή, φαίνεται να εξαρτάται και από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί θεωρώντας ότι υπό συνθήκες χαμηλής ακτινοβολίας η κλίση των ζωνών στη στοιβάδα φορτίου του ημιαγωγού είναι ικανοποιητική ώστε να οδηγεί σε ικανοποιητικό διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίου-οπής. Υπό αυτές τις συνθήκες ο ρυθμός επανασύνδεσης ηλεκτρονίου- οπής είναι αμελητέος οπότε τα φωτοπαραγόμενα φορτία καταναλώνονται κυρίως για τη διεξαγωγή των χημικών αντιδράσεων. Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι 1^{ης} τάξεως ως προς την ένταση ακτινοβολίας I . Αυξάνοντας την ένταση του φωτός η έκταση της κλίσης των ζωνών μειώνεται, οπότε οι επιφανειακές αντιδράσεις ανταγωνίζονται ισχυρά με τις αντιδράσεις επανασύνδεσης των φορτίων. Υπ' αυτές τις συνθήκες, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας της έντασης. Γι' ακόμη μεγαλύτερες τιμές ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος της έντασης και τελικά η διεργασία ελέγχεται από το ρυθμό μεταφοράς μάζας.

Χρόνος Παραμονής στον Αντιδραστήρα: Όπως σε όλες τις καταλυτικές διεργασίες, ο ολικός ρυθμός της διεργασίας μπορεί να επηρεάζεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

Διακρίνονται λοιπόν τρεις περιπτώσεις που συνήθως παρατηρούνται σε αντιδραστήρες συνεχούς ροής όπως αυτοί που χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση οργανικών ενώσεων στην υγρή ή την αέρια φάση. Για μικρούς ρυθμούς ροής, ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνει με αύξηση του ρυθμού ροής γεγονός που υποδεικνύει ότι η διεργασία ελέγχεται από το ρυθμό μεταφοράς μάζας. Σε ενδιάμεσους ρυθμούς ροής, ο ρυθμός αντίδρασης δεν επηρεάζεται υποδεικνύοντας ότι η κινητική της αντίδρασης είναι το ρυθμιστικό βήμα. Τέλος μείωση του ολικού ρυθμού αντίδρασης παρατηρείται για υψηλούς ρυθμούς ροής, όταν για παράδειγμα ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα είναι τόσο μικρός ώστε τα αντιδρώντα δεν προλαβαίνουν να διαχυθούν προς την επιφάνεια του καταλύτη για να αντιδράσουν. Η μετάβαση από ένα καθεστώς σε ένα άλλο εξαρτάται από τη γεωμετρία του αντιδραστήρα και την κινητική των επιφανειακών αντιδράσεων [66].

1.8 Η ετερογενής φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η πλέον καινούργια από τις *Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης*. Το αρχικό ενδιαφέρον για τη μέθοδο αυτή παρουσιάστηκε το 1972, όταν οι *Fujishima* και *Honda* ανακάλυψαν την φωτοχημική διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο παρουσία διοξειδίου του Τιτανίου (TiO_2).

Η ανάπτυξη της την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική, λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η μέθοδος αυτή αφορά την οξείδωση και καταστροφή οργανικών κυρίως ρύπων, αλλά έχει χρησιμοποιηθεί και για την οξείδωση ή αναγωγή ανόργανων ρύπων και τη μετατροπή τους σε αβλαβή ή λιγότερο βλαβερά ιόντα, καθώς και για την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών (φωτοκαταλυτική απολύμανση).

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, τη στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη. Τα τελευταία χρόνια φαίνεται ότι κερδίζει το ενδιαφέρον σε σχέση με την ομογενή φωτοκατάλυση λόγω ορισμένων μειονεκτημάτων της δεύτερης. Τα πιο σημαντικά είναι η διαδικασία διαχωρισμού των προϊόντων της, που πιθανώς απαιτείται, η οποία είναι πολλές φορές οικονομικά ή/και τεχνικά ανέφικτη και επιπλέον είναι ακατάλληλη για το περιβάλλον, η χρήση ορισμένων ομογενών καταλυτών, όπως π.χ. τα άλατα κάποιων μετάλλων.

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης οργανικών ενώσεων, αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγωγικών κόνων (π.χ. TiO_2 ,

ZnO, WO₃, CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού. Η ανάμειξη ενός διαλύματος που περιέχει οργανικές ενώσεις (ρύπους), με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη που είναι χημικά και βιολογικά αδρανής (π.χ. TiO₂) και ο ταυτόχρονος φωτισμός του συστήματος, μπορεί να επιφέρει την πλήρη οξειδωση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σε αυτό και τη μετατροπή τους σε CO₂ και ανόργανα άλατα.

Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς, ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης. Πρόκειται για μια μέθοδο, η οποία μιμείται πρακτικά τη φύση, η παρεμβολή δε του καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Είναι γνωστή η ικανότητα αυτοκαθαρισμού που παρουσιάζει η φύση με την βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός.

Κατά το σχεδιασμό των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων επιλέγεται η βέλτιστη διάταξη η οποία μπορεί να εξασφαλίσει το σωστό χειρισμό του διαλύματος αντίδρασης, τη συνεχή παροχή οξυγόνου, το στερεό καταλύτη καθώς και την πηγή ακτινοβολίας. Οι συνηθέστεροι τύποι αντιδραστήρων οι οποίοι έχουν καθιερωθεί στην φωτοκατάλυση είναι εκείνοι του διαλείποντος έργου (batch) και της συνεχούς ροής (continuous flow). Οι τρόποι χρήσης του καταλύτη είναι δύο, είτε σε αιώρημα (slurry), είτε ακινητοποιημένος σε στερεό υπόστρωμα (immobilized ή fixed bed). Η χρήση του καταλύτη σε μορφή αιωρήματος, απαιτεί μια επιπρόσθετη επεξεργασία απομάκρυνσης του καταλύτη από την επεξεργασμένη εκροή, που μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση μεμβρανών διαχωρισμού. Στη δεύτερη περίπτωση χρήσης του καταλύτη σε στερεό υπόστρωμα, η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μειώνεται εξ' αιτίας της μείωσης της ενεργού επιφάνειας του καταλύτη που είναι διαθέσιμη για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων [9-11,60-70].

1.8.1 Εφαρμογές ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οξείδωση αερίων ρύπων αποτελεί έναν τομέα ο οποίος αν και δεν έχει μελετηθεί τόσο έντονα ακόμη όσο αυτός των υγρών, έδωσε αποτελέσματα ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Παρουσιάζει το πλεονέκτημα, ότι ο καταλύτης λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και κατ' αντιστοιχία με τις περιπτώσεις των οργανικών ρυπαντών στα υγρά απόβλητα, μπορεί να οξειδώσει όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους καθώς και ανόργανους όπως τα NO_x, SO₂, κ.λπ.. Χρησιμοποιεί δε το οξυγόνο της ατμόσφαιρας το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια. Ο τρόπος λειτουργίας είναι αντίστοιχος αυτού στα υγρά απόβλητα. Η μέθοδος εφαρμόζεται ήδη στην πράξη για τον καθαρισμό του αέρα εσωτερικών χώρων σε νοσοκομεία, γραφεία, κ.τ.λ., ενώ

τελευταία γίνονται προσπάθειες εφαρμογής της μεθόδου και στην καταπολέμηση του φωτοχημικού νέφους των μεγάλων πόλεων.

Εκτός από την οξείδωση οργανικών, ανόργανων ρύπων και την απομάκρυνση μέσω αναγωγής τοξικών μετάλλων, η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των OH^\bullet σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτικότητά τους επιτρέπει την οξείδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των διαφόρων μικροοργανισμών. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζει η φωτοκαταλυτική απολύμανση του νερού σε σχέση με την κλασική μέθοδο απολύμανσης είναι η απουσία των οργανοχλωριωμένων παραγώγων που δημιουργούνται κατά τη χλωρίωση και τα οποία είναι διεθνώς αποδεδειγμένο ότι έχουν καρκινογόνο δράση. Σημαντικό όμως μειονέκτημα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης είναι η απουσία οποιασδήποτε υπολλειματικής δράσης του οξειδωτικού, γεγονός το οποίο δεν επιτρέπει την εφαρμογή της χωρίς την παρουσία χλωρίου. Η χρησιμοποίηση όμως της φωτοκατάλυσης ως προδρόμου σταδίου απολύμανσης έχει ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση του χρησιμοποιούμενου χλωρίου, άρα και της ποσότητας των δημιουργούμενων οργανοχλωριωμένων παραγώγων [9-11,60-70].

Μια ακόμα εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, είναι η χρήση της για την απομάκρυνση των λεγόμενων 'emerging contaminants', ενώσεων που πιθανά στο μέλλον αποτελέσουν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

Οι ενώσεις αυτές αφορούν φαρμακευτικές ουσίες, αντιβιοτικά, στεροειδή, ορμόνες, αναλγητικά, MTBE, κυανοτοξίνες και τα προϊόντα υδρόλυσης-φωτόλυσής τους.

- ✓ Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι η οξείδωση οργανικών ενώσεων σε νερά και απόβλητα, όπως Φαινόλες, Χλωροφαινόλες, Διοξίνες, PCB, Τασιενεργές ουσίες, Παρασιτοκτόνα, Ζιζανιοκτόνα, Οργανοφωσφορικές ενώσεις, Χρωστικές ουσίες, Οργανικά οξέα, χρώματα, πολυμερή, αλειφατικές αλκοόλες, αλκένια, αλκάνια κ.ά. Πολύ σημαντική είναι η εφαρμογή της στις αλογονωμένες ενώσεις που σχηματίζονται μετά τη χλωρίωση (στην επεξεργασία υδάτων ή λυμάτων) π.χ. χλωροφόρμιο. Έτσι μπορεί να εφαρμοστεί ως ένα στάδιο μετά τη χλωρίωση για να απομακρύνει αυτές τις ενώσεις.

Εκτός από τη δυνατότητα καταστροφής των τοξικών ουσιών οργανικής προέλευσης, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατή τόσο η οξείδωση ανόργανων ιόντων (π.χ. NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- κ.ά.) όσο και η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα πολύτιμων καθώς και τοξικών βαρέων μετάλλων όπως του χρυσού, του λευκόχρυσου, του άργυρου, του υδραργύρου, του

μόλυβδου, του χρωμίου κ.ά. Εκμεταλλευόμενοι τη φωτοαναγωγική διεργασία που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, ταυτόχρονα με τη φωτοοξείδωση, είναι δυνατή η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα τοξικών ή ευγενών μετάλλων με πολύ απλό και αποτελεσματικό τρόπο. Η ταυτόχρονη δε ύπαρξη στα προς επεξεργασία απόβλητα ουσιών που μπορούν να οξειδωθούν (π.χ. οργανικά μόρια) και ουσιών που μπορούν να αναχθούν (π.χ. ευγενή ή βαρέα μέταλλα) επιτρέπει μια πιο αποτελεσματική εκμετάλλευση των δυνατοτήτων που παρέχει η ετερογενής φωτοκατάλυση [9-11,60-70].

1.9 Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης παρουσία διοξειδίου του Τιτανίου (TiO_2), μπορούν να συνοψιστούν ως εξής [9-11,60-70]:

- ✓ Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου στηρίζεται κυρίως στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο.
- ✓ Προκαλεί οξείδωση πρακτικά όλων των οργανικών ενώσεων προς CO_2 , σε αντίθεση με άλλες μεθόδους (π.χ. προσρόφηση), οι οποίες απλά μεταφέρουν τους ρύπους από τη μια φάση στην άλλη.
- ✓ Επιτυγχάνεται οξείδωση των οργανικών ρύπων ακόμα και σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων (ppb).
- ✓ Η δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων είναι ελάχιστη (π.χ. λάσπη).
- ✓ Η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων μπορεί να επιτευχθεί από το οξυγόνο του αέρα χωρίς την προσθήκη κάποιου άλλου οξειδωτικού, αν και σε πολλές περιπτώσεις γίνεται ταυτόχρονη χρήση οξειδωτικών, όπως το H_2O_2 , $K_2S_2O_8$, και O_3 , για την αύξηση της ταχύτητας αποικοδόμησης.
- ✓ Χρησιμοποιείται φθηνός καταλύτης ο οποίος είναι ανθεκτικός στη φωτοδιάβρωση, μη τοξικός και αδιάλυτος σε μεγάλη περιοχή του pH.
- ✓ Υπάρχει η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη, γεγονός που συνεπάγεται αφενός τη μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου, αφετέρου την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους.
- ✓ Ο καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε με τη μορφή αιωρήματος, είτε με την ακινητοποίησή του σε μεμβράνες ή άλλα αδρανή υποστρώματα. Συνέπεια αυτού είναι ο σχεδιασμός κατάλληλων αντιδραστήρων που εκμεταλλεύονται αποδοτικότερα την ηλιακή ακτινοβολία.
- ✓ Ο καταλύτης ενεργοποιείται εξίσου ικανοποιητικά και με τον ηλιακό φωτισμό, με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων. Αυτή η παράμετρος

είναι πολύ σημαντική, ειδικά για τις μεσογειακές χώρες που παρουσιάζουν μεγάλη ηλιοφάνεια, όπως η Ελλάδα.

- ✓ Χρησιμοποιούνται ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.
- ✓ Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει και απολυμαντικές ικανότητες.
- ✓ Υποβοηθά την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων διασπώντας τις μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις (π.χ. χρώματα, φυτοφάρμακα).
- ✓ Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην υδατική αλλά και στην αέρια φάση.
- ✓ Η διάταξη που χρησιμοποιείται είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου και κόστους.

Τα μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξειδωσης μπορούν να συνοψιστούν ως εξής [9-11,60-70]:

- ❖ Μπορεί να αξιοποιήσει μικρό μόνο μέρος (~6%) του ηλιακού φωτός.
- ❖ Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- ❖ Στις περιπτώσεις που ο φωτοκαταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, το φιλτράρισμα του υλικού είναι μια δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία. Ωστόσο οι ερευνητές έχουν μελετήσει τρόπους να αυξήσουν το μέγεθος του μορίου καταλυτών έτσι ώστε να είναι ευκολότερο να συγκρατηθούν σε φίλτρο ή να συσκευαστούν σε μια σταθερή στήλη. Ακόμα έχουν ερευνήσει τις μεθόδους για να αλλάξουν τις μαγνητικές ιδιότητες του μορίου των καταλυτών έτσι ώστε να μπορούν εύκολα να ανακτηθούν. Πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να ακινητοποιήσουν τον καταλύτη σε στερεές επιφάνειες όπως ίνες πυριτίου, γυαλιού και άνθρακα, πλεγμένο ύφασμα ινών, κεραμικά υλικά, ή γύρω από το περίβλημα της πηγής φωτός.
- ❖ Στα μεγάλης κλίμακας συστήματα, ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφηθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια του καταλύτη αυξάνεται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι ενώσεις με την υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης να έχουν το πλεονέκτημα της αλλοίωσης πολύ γρηγορότερα και με καλύτερα αποτελέσματα, ενώ οι ρυπογόνες ενώσεις να μην αλλοιώνονται καθόλου ή αρκετά.
- ❖ Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος και της διασποράς του φωτός από το υγρό, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στο σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.
- ❖ Τα ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}) καθώς και τα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-) που παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά νερά, καταναλώνουν τις ρίζες

υδροξυλίου και επηρεάζουν τη διαδικασία της προσρόφησης, μειώνοντας την αποδοτικότητα του συστήματος.

1.10 Το διοξείδιο του Τιτανίου

Η ετερογενής φωτοκατάλυση με τη χρήση ημιαγωγών διοξειδίου του Τιτανίου ερευνάται από το 1972, όταν οι *Akira Fujishima* και *Honda* αναφέρθηκαν για πρώτη φορά στην φωτοεπαγόμενη διάσπαση του νερού με χρήση ηλεκτροδίων TiO_2 .

Γενικά το TiO_2 έχει αναφερθεί ως ένας από τους πιο αποτελεσματικούς φωτοκαταλύτες επειδή φέρει τις ακόλουθες ιδιότητες:

- ✓ είναι εξαιρετικά σταθερό,
- ✓ οικονομικό,
- ✓ μη-τοξικό (για το περιβάλλον ή τον άνθρωπο),
- ✓ υψηλό κύκλο εργασιών,
- ✓ μπορεί να συνυπάρχει με διάφορα υποστρώματα,
- ✓ απενεργοποιεί πλήρως οργανικούς ρύπους,
- ✓ έχει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα,
- ✓ έχει ισχυρή οξειδωτική ικανότητα,
- ✓ είναι σταθερό στη φωτοδιάβρωση (photocorrosion),
- ✓ έχει μεγάλη χημική αντίσταση.

Βρίσκει εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως τον καθαρισμό του αέρα, σε αυτοκαθαριζόμενα υλικά, σε selfsterilization /απολύμανση του νερού, επεξεργασία λυμάτων και παραγωγή καύσιμου υδρογόνου.

Ο ημιαγωγός που συνήθως χρησιμοποιείται για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ρυπαντών είναι **το διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2)**. Υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών φυσικού TiO_2 : οι τύποι **ρουτίλιο, ανατάσης και βρουκίτης (rutile, anatase, brookite)**. Οι δύο σημαντικότερες μορφές του TiO_2 είναι ο **ανατάσης** και το **ρουτίλιο** και παρουσιάζουν :

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

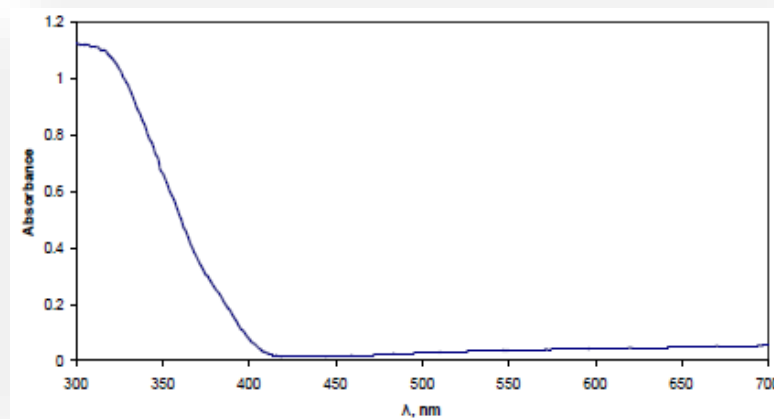
❖ Απουσία τοξικής δράσης.

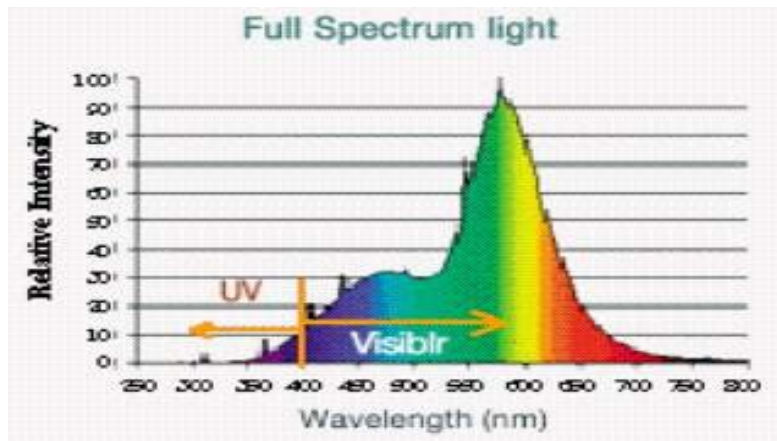
Οι δύο αυτές μορφές TiO_2 , έχουν σχετικά μεγάλες τιμές ενέργειας χάσματος E_g (3,2 eV και 3,0 eV αντίστοιχα), και για το λόγο αυτόν απορροφούν μόνο στο υπεριώδες φάσμα. Ωστόσο το ρουτίλιο μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία μήκους κύματος ελαφρά πιο κοντά στο ορατό φάσμα. Ο ανατάσης, παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα λόγω ισχυρότερης προσρόφησης των OH^\bullet και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ .

Ο ανατάσης χρησιμοποιείται συχνά ως φωτοκαταλύτης και αναμιγνύεται συνήθως με ένα ποσοστό ρουτίλιου, για να βοηθήσει στη μείωση του ποσοστού επανασύνδεσης του ζευγαριού ηλεκτρόνιο-οπής.

Ο τρίτος τύπος TiO_2 , ο βρουκίτης, δεν χρησιμοποιείται συχνά γιατί δεν παρουσιάζει σταθερότητα.

Μοναδικό μειονέκτημα του TiO_2 είναι ότι δεν απορροφά στο ορατό φάσμα, λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας. Συνεπώς καθίσταται δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, περίπου 6% του ηλιακού φάσματος.



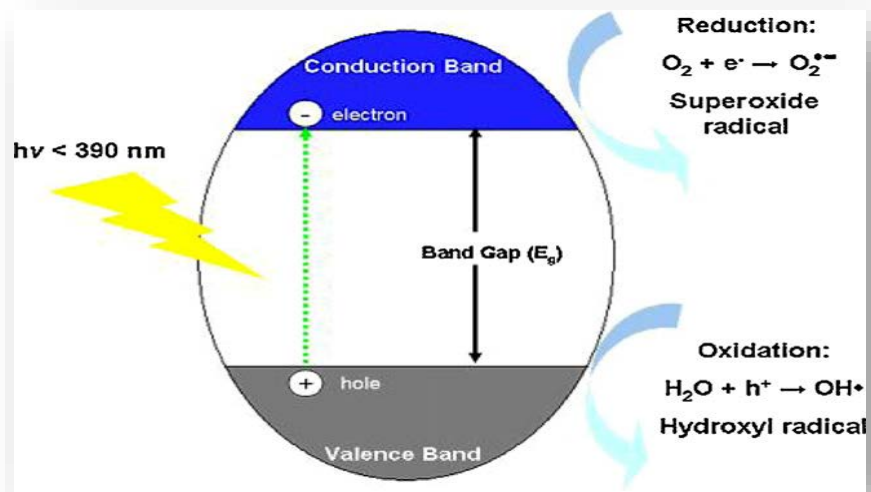


Σχήμα 1.15 Φάσμα απορρόφησης Τιτανίας.

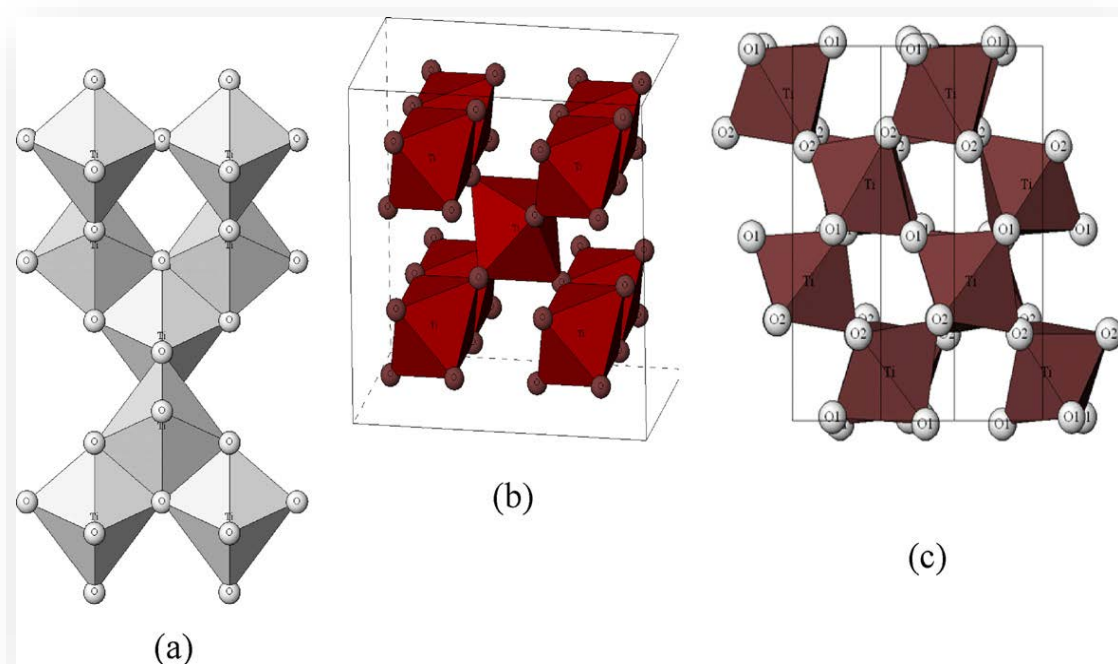
Η εμπορική μορφή του διοξειδίου του Τιτανίου που χρησιμοποιείται περισσότερο για φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι το TiO_2 -P25 της εταιρείας *Degussa*. Ο καταλύτης αυτός είναι ένα μίγμα ανατάση-ρουτίλιου σε αναλογία 75:25. Η σκόνη του P25 έχει ενεργή επιφάνεια $50 \text{ m}^2/\text{g}$, και μέση διάμετρο σωματιδίων 21 nm. Ο λόγος που ο P25 υπερέρχει έναντι των άλλων μορφών διοξειδίου του Τιτανίου, είναι ότι ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση, μπορεί να μεταπηδήσει στο ρουτίλιο, παρεμποδίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών στον ανατάση.

Εδώ και αρκετά χρόνια το διοξείδιο του Τιτανίου χρησιμοποιείται ευρέως και επιτυχώς σε χρωστικές ουσίες που κυρίως προσδίδουν λευκότητα σε πλαστικά, μελάνια, τρόφιμα, φαρμακευτικά προϊόντα και χαρτική ύλη. Έχει ενσωματωθεί σε ένα ευρύ φάσμα υλικών και προϊόντων λόγω των σημαντικών ιδιοτήτων του.

Συγκεκριμένα, ένα από τα κομβικά χαρακτηριστικά του είναι ο υψηλός δείκτης διάθλασης που επιτρέπει την αποτελεσματική σκέδαση του φωτός. Επιπλέον η ικανότητά του να απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία του φωτός προσδίδει επιπλέον αντοχή στα προϊόντα. Η μη τοξική φύση του σημαίνει ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως σχεδόν σε οποιαδήποτε εφαρμογή, χωρίς κίνδυνο για την υγεία και την ασφάλεια. Ωστόσο, ο πρωταρχικός λόγος για την επιτυχία του είναι η ικανότητά του να αντανακλά, να διαθλά ή να σκεδάζει το φως πιο αποτελεσματικά από οποιαδήποτε άλλη χρωστική ουσία, λόγω του υψηλού δείκτη διάθλασής του ακόμα και ως πληρωτική ουσία.



Σχήμα 1.16 Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός Τιτανίας [65].

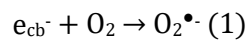


Σχήμα 1.17 Κρυσταλλικές δομές διοξειδίου του Τιτανίου α)ανατάσης β)ρουτίλιο γ) βρουκίτης [65].

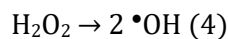
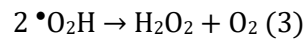
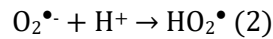
Για το διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2), καταλύτη που χρησιμοποιούμε στα πειράματά μας, η ενέργεια χάσματος είναι $E_g = 3,2 \text{ eV}$ και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται είναι $\lambda < 380 \text{ nm}$.

Σε υδατικά διαλύματα, οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες υδροξυλίου (OH^\bullet). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα, και τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών (2,8V), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και την αέρια φάση

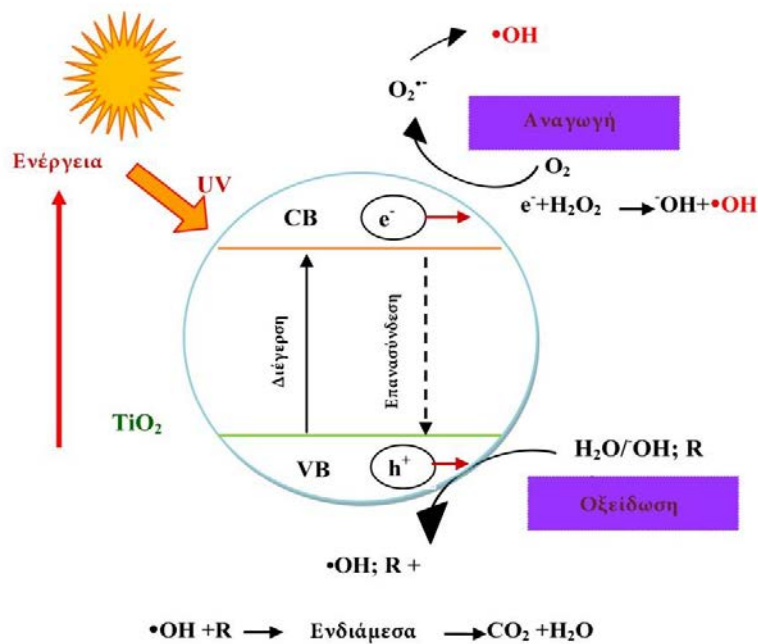
Στο μεταξύ, η αναγωγή του οξυγόνου που περιέχεται στον αέρα, έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή υπεροξειδικών ανιόντων.

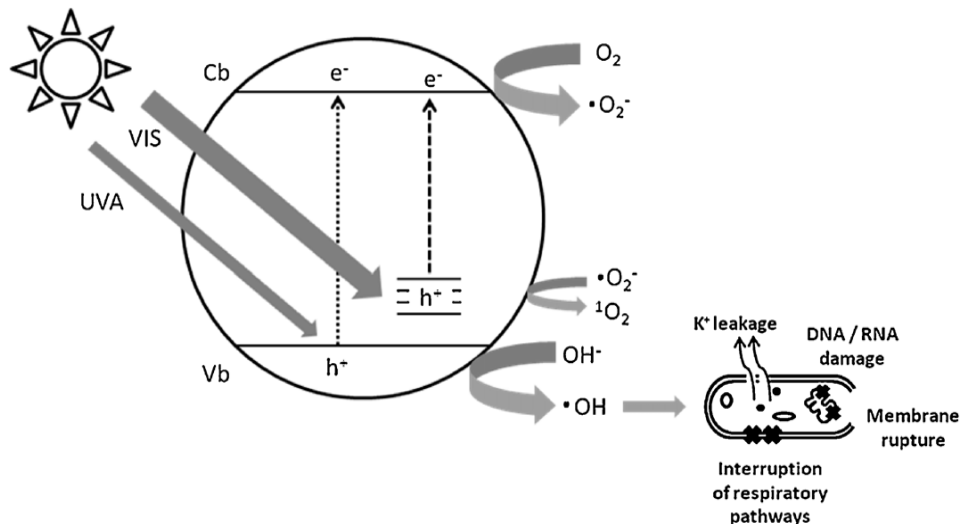


Η αναγωγή αυτή μπορεί επίσης να οδηγήσει στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου



Στη συνέχεια, υπάρχουν δύο πιθανές περιπτώσεις οξείδωσης των οργανικών ενώσεων, είτε άμεσα, από τις φωτοδημιουργούμενες οπές, είτε έμμεσα, από τις παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου. Οι θετικές οπές θεωρούνται τα κύρια οξειδωτικά μέσα σε χαμηλό pH, ενώ οι ρίζες υδροξυλίου θεωρούνται επικρατέστερες σε ουδέτερο ή υψηλό pH [9-11,60-70].

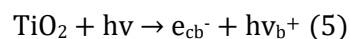




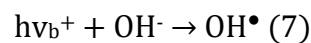
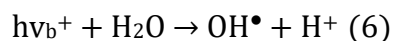
Σχήμα 1.18 Σχηματική αναπαράσταση της φωτοκατάλυσης με TiO_2 , άνω (Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A., Martens W., 2011), κάτω [65].

Στην περίπτωση που ως ημιαγωγός χρησιμοποιείται το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), ο συνολικός μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο εξής:

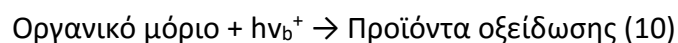
Ακτινοβόληση καταλύτη TiO_2 και φωτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων: $\lambda < 380\text{nm}$



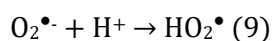
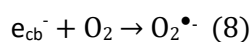
Το υψηλό οξειδωτικό δυναμικό της οπής (h^+), οξειδώνει άμεσα την οργανική ένωση σε ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα και συγκεκριμένα, οι ιδιαίτερα ενεργές ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται με την αντίδραση των θετικά φορτισμένων οπών είτε μέσω της διάσπασης των μορίων νερού είτε μέσω της αντίδρασης των ανιόντων υδροξυλίου OH^- με τις οπές σε αλκαλικό περιβάλλον :



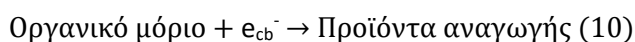
Η οξείδωση των προσροφώμενων οργανικών μορίων, από τις φωτοδημιουργημένες οπές, στην επιφάνεια του καταλύτη σε διάφορα οξειδωτικά προϊόντα περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



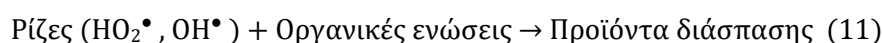
Τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας (e_{cb}^-) της επιφάνειας του καταλύτη, ανάγουν το μοριακό οξυγόνο σε ανιόν ρίζας υπεροξειδίου. Το O_2 , προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη ή διαλυμένο στο νερό, λειτουργεί σαν δέκτης e^- :



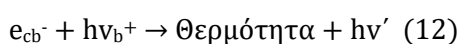
Τα φωτοδημιουργημένα ηλεκτρόνια αντιδρούν με τα προσροφώμενα οργανικά συστατικά στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω αναγωγικών αντιδράσεων :



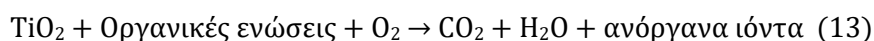
Οι οργανικές ενώσεις αποδομούνται από τις ρίζες υδροξυλίου και τα ανιόντα ρίζας υπεροξειδίου:



Τα φωτοδημιουργημένα ηλεκτρόνια και οι φωτοδημιουργημένες οπές επανασυνδέονται σύμφωνα με την αντίδραση:



Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, TiO_2 και ακτινοβολία του διαλύματος, η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



$$h\nu > E_g$$

Αποτελέσματα ερευνών καταδεικνύουν πως οι θετικές οπές παίζουν έναν εξίσου σημαντικό, αν όχι σημαντικότερο ρόλο, σε σχέση με τις υδροξυλικές ρίζες, στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Όταν η συγκέντρωση μιας οργανικής ένωσης είναι μεγάλη, αυξάνεται η πιθανότητα ώστε η φωτοπαραγόμενη οπή να αντιδράσει απευθείας με την ένωση αντί να αντιδράσει με το νερό, παράγοντας ρίζες υδροξυλίου. Ωστόσο η παραγωγή των ριζών υδροξυλίου είναι αναμφισβήτητη [9-11,60-80].

1.11 Η Επίδραση των ελευθέρων ριζών σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες

Τα μόρια αποτελούνται από έναν ή περισσότερους ατομικούς πυρήνες οι οποίοι περιβάλλονται από ηλεκτρόνια τα οποία περιφέρονται γύρω από τον πυρήνα.

Τα ηλεκτρόνια είναι διευθετημένα σε έναν αριθμό τροχιακών, τα οποία βρίσκονται σε διαφορετικές αποστάσεις από τον πυρήνα. Στα περισσότερα μόρια τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε κάθε τροχιακό ζευγαρώνουν με ένα άλλο ηλεκτρόνιο. Τα δύο ηλεκτρόνια κάθε ζεύγους περιστρέφονται γύρω από τον εαυτό τους (spin) σε αντίθετες κατευθύνσεις.

Τα ζευγαρωμένα ηλεκτρόνια διατηρούν το μόριο σχετικά σταθερό, σε μικρότερη ενεργειακή κατάσταση, και ως εκ τούτου λιγότερο δραστικό.

Όταν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, ιδιαίτερα αυτά που βρίσκονται στα εξωτερικά τροχιακά του ατόμου, είναι ασύζευκτα, τότε το μόριο γίνεται ασταθές (έχει μεγαλύτερη ενεργειακή κατάσταση), και συνεπώς πιο δραστικό από άλλα μόρια. Άτομα ή μόρια με ασύζευκτα ηλεκτρόνια ονομάζονται παραμαγνητικά, ενώ όταν δε διαθέτουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ονομάζονται διαμαγνητικά. Ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο παρουσιάζει τεράστια έλξη στα ηλεκτρόνια γειτονικών ατόμων με αποτέλεσμα την πρόκληση χημικών αντιδράσεων μεταξύ ατόμων ή μορίων, κατά τις οποίες έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων. Οι αντιδράσεις αυτές λέγονται οξειδοαναγωγικές. Κατά την οξείδωση έχουμε απώλεια ηλεκτρονίων, ενώ κατά την αναγωγή έχουμε απόκτηση ηλεκτρονίων από ένα άτομο.

Ένα άτομο ή μόριο με ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια και ανεξάρτητη παρουσία λέγεται ελεύθερη ρίζα και συμμετέχει πολύ εύκολα σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με γειτονικά μόρια. Κατά τις αντιδράσεις αυτές όχι μόνο μεταβάλλονται σημαντικά τα γειτονικά μόρια-στόχοι, αλλά μερικές φορές μεταβιβάζονται τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια από στόχο σε στόχο, δημιουργώντας έτσι μία δεύτερη, τρίτη, κ.ο.κ., ελεύθερη ρίζα υπό μορφή αλυσιδωτής αντίδρασης. Η πολύ έντονη δράση των ελευθέρων ριζών οφείλεται ακριβώς στον πολλαπλασιασμό των μεταβολών που προκαλούνται από παρόμοιες αλυσιδωτές αντιδράσεις. Οι πλέον σημαντικές ελεύθερες ρίζες είναι μοριακά είδη με κέντρο το οξυγόνο και μερικές φορές το άζωτο ή τον άνθρακα. Συνολικά όλα τα μοριακά είδη που περιλαμβάνουν οξυγόνο, είτε είναι ελεύθερες ρίζες είτε όχι, ονομάζονται **δραστικά είδη οξυγόνου** (ΔΕΟ). Τα κυριότερα ΔΕΟ είναι η ρίζα υπεροξειδίου (O_2^{\bullet}), η ρίζα υδροξυλίου (OH^{\bullet}), η ρίζα υπεροξειδίου ($RCOO^{\bullet}$), το O_2 απλής κατάστασης, το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και το υποχλωριώδες οξύ ($HOCl$) [81].

1.12 Ατμοσφαιρική ρύπανση

Ατμοσφαιρική ρύπανση ονομάζεται η παρουσία ρύπων στην ατμόσφαιρα, δηλαδή κάθε είδους ουσιών -σε υγρή ή αέρια μορφή-, θορύβου ή ακτινοβολίας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια τέτοια ώστε να είναι δυνατόν να προκληθούν αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία, τους ζωντανούς οργανισμούς και τα οικοσυστήματα.

Για να εκφράσουμε τα επίπεδα ρύπανσης χρησιμοποιούμε συνήθως δύο μονάδες συγκέντρωσης, είτε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ είτε μέρη ανά εκατομμύριο όγκου ή απλά μέρη ανά εκατομμύριο (πολλές φορές δανειζόμαστε από την αγγλική βιβλιογραφία τη σύντμηση ppmv = Parts Per

Million by Volume ή απλά ppm). Συγκέντρωση 1 μέρος ανά εκατομμύριο όγκου σημαίνει ότι αντιστοιχεί μία μονάδα όγκου του ρύπου σε κάθε 10^6 μονάδες όγκου αέρα. Παρ' όλο που συγκέντρωση ίση με 1 ppm ακούγεται μικρή, για πολλούς αέριους ρύπους υπερβαίνει κατά πολύ τις συνηθισμένες τιμές που συναντώνται στην ατμόσφαιρα. Γι' αυτόν τον λόγο σε πολλές περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις ενός ρύπου μετρώνται σε μέρη ανά δισεκατομμύριο όγκου (ppb). Οι συγκεντρώσεις των σωματιδιακών ρύπων, αλλά και των αερίων ρύπων μετρώνται σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

1.12.1 Πηγές αερίων ρύπων

Αντίθετα με την κοινή αντίληψη, το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αερίων ρύπων προέρχεται από καθαρά φυσικές πηγές. Με τον όρο φυσικές πηγές αναφερόμαστε στις πηγές εκπομπών αερίων ρύπων που δεν οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Παρ' όλα αυτά οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι κυρίως υπεύθυνες για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίσθηκαν. Αυτό οφείλεται βεβαίως στην ανατροπή της φυσικής ισορροπίας αλλά επίσης και στη μεγάλη πυκνότητα των εκπομπών από ανθρωπογενείς εκπομπές οι οποίες συγκεντρώνονται σε μικρές γεωγραφικές περιοχές (κυρίως αστικές περιοχές και βιομηχανικές ζώνες). Αντίθετα, η καλή διασπορά των φυσικών πηγών ανά την υφήλιο προσφέρει τη δυνατότητα καλύτερης ανάμιξης των ρύπων με τον καθαρό αέρα. Κατά συνέπεια, με κάποιες μικρές εξαιρέσεις, οι εκπομπές αερίων ρύπων από φυσικές πηγές από μόνες τους δεν οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις.

1.12.1.1 Φυσικές Πηγές

Η χλωρίδα της γης αποτελεί τη μεγαλύτερη φυσική πηγή εκπομπής αερίων ρύπων. Τα δέντρα και τα φυτά, παρά τη συμβολή τους στη μετατροπή μέσω της φωτοσύνθεσης, του διοξειδίου του άνθρακος της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο, αποτελούν τα ίδια τη μεγαλύτερη πηγή υδρογονανθράκων του πλανήτη.

Οι ωκεανοί αποτελούν τη δεύτερη σημαντικότερη πηγή φυσικών ρύπων. Η δράση των βενθικών και φυτοπλαγκτονικών οργανισμών οδηγεί στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων θειούχων ενώσεων. Επιπλέον, η μηχανική δράση των κυμάτων προκαλεί τη διάβρωση των πετρωμάτων και την παραγωγή σωματιδίων με μέγεθος ικανό ώστε να είναι δυνατή η αιώρησή τους στην ατμόσφαιρα. Τέλος, ο άνεμος συμπαρασύρει υδροσταγονίδια που περιέχουν άλατα αποτελώντας έτσι, συνεχή πηγή ατμοσφαιρικών αιωρημάτων (αεροζόλ).

Μια άλλη σημαντική πηγή φυσικών ρύπων αποτελεί και η καύση της βιομάζας. Με τον όρο αυτό αναφερόμαστε στις εκτεταμένες πυρκαγιές που λαμβάνουν χώρα σε δάση και

λιβαδικές εκτάσεις και που δεν οφείλονται στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Τέτοιες πυρκαγιές συναντάμε συχνά κατά τις θερινές περιόδους του έτους, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που σημειώνονται, είτε μετά από ισχυρές καταιγίδες λόγω των κεραυνών. Τέλος, μιλώντας για φυσικές πηγές, δε θα μπορούσαμε να παραλείψουμε τα ηφαίστεια. Η έκρηξη ενός ηφαιστείου παράγει μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και αερίων όπως διοξείδιο του θείου, μεθάνιο και υδρόθειο. Τα σύννεφα που σχηματίζονται από τα σωματίδια και τα αέρια εκτοξεύονται σε μεγάλο ύψος και μπορεί να παραμείνουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Οι εκπομπές σωματιδίων από την πρόσφατη έκρηξη του Pinatubo είχε σαν αποτέλεσμα να καταγραφεί ελαφρά μείωση στη θερμοκρασία του πλανήτη.

1.12.1.2 Ανθρωπογενείς Πηγές

Τρεις είναι οι κυριότερες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης, η βιομηχανική δραστηριότητα (συμπεριλαμβανομένου και του τομέα παραγωγής ενέργειας), οι μεταφορές και οι κεντρικές θερμάνσεις.

Η βιομηχανία αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή αερίων ρύπων καθώς το μεγαλύτερο μέρος της αποτελείται από σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Οι μεγάλες ποσότητες ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται οδηγούν στην παραγωγή εξίσου μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου. Επίσης, είναι η κυριότερη πηγή βαρέων μετάλλων σε ποσοστό που πλησιάζει το 100%. Στην Ελλάδα είναι χαρακτηριστική η υπερσυγκέντρωση των βιομηχανικών δραστηριοτήτων στην περιοχή των μεγάλων αστικών κέντρων της Αθήνας και της Θεσσαλονίκης. Ωστόσο, ειδικά για την Αθήνα, η συμμετοχή της στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην πόλη είναι μικρής κλίμακας. Η χωροθέτησή της στο αστικό συγκρότημα σε συνδυασμό με τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες, δεν επιτρέπουν τη συχνή μεταφορά ρύπων προς το κέντρο της πόλης [81-88].

1.12.1.3 Το μονοξείδιο του άνθρακα ως αέριος ρύπος

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι σημαντικός αέριος ρύπος σε αστικές περιοχές και εκπέμπεται κυρίως με τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Στο τέλος της δεκαετίας του 1980, οι εκπομπές CO υπολογίζονταν σε 177.000.000 τόνους, εκ των οποίων το 70% αφορούσε τις χώρες του ΟΟΣΑ (40% από τις χώρες της Β. Αμερικής και 24% από χώρες της Δ. Ευρώπης). Οι αναπτυσσόμενες χώρες έχουν πολύ μικρότερο αριθμό οχημάτων ανά κάτοικο. Οι διαχρονικές όμως τάσεις στην εκπομπή CO από κινητές πηγές στις αναπτυγμένες χώρες δείχνουν δραματική μείωση λόγω βελτίωσης της τεχνολογίας. Στις ΗΠΑ οι εκπομπές ήταν 96.850.000 τόνοι (1970) και μειώθηκαν σε 43.490.000 τόνοι (1991), δηλαδή μείωση

περισσότερο από 50%, ενώ για τις σταθερές πηγές η μείωση ήταν από 26.760.000 σε 18.610.000 αντίστοιχα για την ίδια περίοδο.

Πίνακας 1.1 Χαρακτηριστικά Μονοξειδίου του άνθρακα.

Μοριακός τύπος	CO
Σχετική μοριακή μάζα	28,010
Σημείο τήξεως:	-205,02 °C
Σημείο ζέσεως	-191,5 °C
Πυκνότητα	0,814 g/cm ³ (στους -195 °C), 1,25 g/cm ³ (στους 0 °C)
Διπολική ροπή	0,122 D (ελαφρά αρνητικός ο C, ελαφρά θετικό το O).
Διαλυτότητα:	Στο νερό 27,6 mg/L (25 °C), διαλυτό στο χλωροφόρμιο, οξικό οξύ, οξικό αιθυλεστέρα, αιθανόλη, βενζόλιο. Η διαλυτότητά του στη μεθανόλη και στην αιθανόλη είναι περίπου επταπλάσια, απ' όση στο νερό. Άφθονα διαλυτό σε διάλυμα CuCl σε αμμωνία ή πυκνό υδροχλωρικό οξύ (αντιδρά).
Οσμή	Άοσμο
Όρια αναφλεξιμότητας στον αέρα	από 12 έως 75% (v/v)
Τοξικότητα:	Τοξικότατο ασφυξιογόνο. Εξαιρετικά επικίνδυνο ως στερούμενο οσμής και γεύσης που θα μπορούσαν να κάνουν αντιληπτή την παρουσία του σε τοξικά επίπεδα.

Το μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται κατά την ατελή καύση οργανικής ύλης (βενζίνη, ξύλο, καπνός) και ελευθερώνεται από τις εξατμίσεις, τις καμινάδες καθώς επίσης και τις θερμάστρες που χρησιμοποιούν το ξύλο ως καύσιμη ύλη. Το μονοξείδιο του άνθρακα δεν είναι αέριο του θερμοκηπίου, οξειδώνεται όμως σε διοξείδιο του άνθρακα επηρεάζοντας έμμεσα το παγκόσμιο κλίμα. Σε διεθνή κλίμακα, οι μεταφορές αποτελούν το 77% των εκπομπών εξωτερικών χώρων και ακολουθούνται από τις βιομηχανικές διαδικασίες

(επιφανειακές πηγές, 7%), τις καύσεις ορυκτών καυσίμων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (5%) και άλλες πηγές (11%).

Η μεγαλύτερη έκθεση του ανθρώπου στο μονοξείδιο του άνθρακα προέρχεται από τον καπνό του τσιγάρου. Η περιεκτικότητα της καρβοξιαμοσφαιρίνης σε έναν μη καπνιστή είναι περίπου 0.5%, ενώ σε έναν καπνιστή είναι έως δέκα φορές μεγαλύτερη (περίπου 5%, αν και έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις έως 12%). Ακόμη και στο πιο επιβαρυσμένο περιβάλλον, η περιεκτικότητα σε καρβοξιαμοσφαιρίνη για μη καπνιστές σπάνια ξεπερνά το 2%. Η έκθεση στο μονοξείδιο του άνθρακα είναι συνήθως μεγαλύτερη το χειμώνα απ' ό,τι το καλοκαίρι λόγω των μεγάλων ποσοτήτων καυσίμων που καίγονται για τη θέρμανση των κτιρίων καθώς επίσης και επειδή περνάμε περισσότερο χρόνο σε εσωτερικούς χώρους (το μονοξείδιο του άνθρακα είναι σημαντικό συστατικό της ρύπανσης εσωτερικών χώρων). Το μονοξείδιο του άνθρακα υπάρχει οπουδήποτε λαμβάνουν χώρα σημαντικές καύσεις. Για παράδειγμα, οι πυρκαγιές δασών παράγουν τεράστιες ποσότητες, αλλά επειδή οι φωτιές είναι ακανόνιστες στην κατανομή, τα αέρια διαλύονται από τους ανέμους που επικρατούν. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις στις οποίες οι άνθρωποι συνήθως εκτίθενται (εκτός από το κάπνισμα) παρατηρούνται σε πυκνοκατοικημένες αστικές περιοχές με μεγάλη κυκλοφοριακή συμφόρηση. Ο αέρας μέσα αλλά και γύρω από τους δρόμους της πόλης και τους αυτοκινητόδρομους περιέχει υψηλά επίπεδα μονοξειδίου του άνθρακα ειδικά τις ώρες κυκλοφοριακής αιχμής. Το κάπνισμα σε κλειστό αυτοκίνητο την ώρα κυκλοφοριακής αιχμής μπορεί να προκαλέσει επίπεδα συγκέντρωσης μονοξειδίου του άνθρακα διπλάσια από εκείνα του ορίου ασφαλείας για την προστασία την ανθρώπινης υγείας. Εσωτερικός, μη αεριζόμενος χώρος στάθμευσης, κτίρια κατά μήκος αστικών δρόμων και τούνελ με έντονη κυκλοφορία περιέχουν τα υψηλότερα επίπεδα. Δεκάδες εκατομμύρια άνθρωποι ζουν σε χώρες όπου η ποιότητα του αέρα απειλεί την υγεία. Μεγαλύτερα προβλήματα λόγω της συγκέντρωσης μονοξειδίου του άνθρακα αντιμετωπίζουν οι πόλεις με έντονη κυκλοφοριακή συμφόρηση και κακό εξαερισμό.

Οι τοξικές και θανατηφόρες ιδιότητες του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) είναι γνωστές από την αρχαιότητα, καθώς η χρήση κάρβουνου και ξύλων για θέρμανση σε μη καλά αεριζόμενα δωμάτια προκαλούσε αρχικά πονοκέφαλο, ζάλη, δύσπνοια, λιποθυμία και τελικά το θάνατο.

Το μονοξείδιο του άνθρακα έχει χαρακτηριστεί ως 'σιωπηλός δολοφόνος' (silent killer), επειδή είναι ένα τελείως άοσμο αέριο και τα αρχικά συμπτώματα της δηλητηρίασης που προκαλεί, συχνά συγχέονται με εκείνα ενός απλού κρυολογήματος. Είναι ένα αέριο το οποίο μπορεί εύκολα να δημιουργηθεί στα σπίτια που θερμαίνονται με την καύση οργανικών

υλικών (ξύλων, κάρβουνο) σε περιπτώσεις κακής συντήρησης των απαγωγών των αερίων καύσης ή κάποιων διαρροών. Πολλές περιπτώσεις δηλητηριάσεων έχουν συμβεί σε κλειστά γκαράζ, όταν αφήνεται σε λειτουργία η μηχανή των αυτοκινήτων. Στις ΗΠΑ εκτιμάται ότι κάθε χρόνο κατά μέσον όρο 500 άτομα χάνουν τη ζωή τους εξαιτίας του.

Στην Ελλάδα, το θέμα της προστασίας έναντι του μονοξειδίου του άνθρακα ήλθε στην επικαιρότητα λόγω της στροφής μεγάλου μέρους του πληθυσμού στη θέρμανση με καύση ξύλου ή διαφόρων προϊόντων του (pellets), εξαιτίας του δυσβάσταχτου πλέον κόστους του πετρελαίου για τα συστήματα κεντρικής θέρμανσης [81-88].

1.12.1.4 Μονοξείδιο του άνθρακα στη φύση

Ίχνη μονοξειδίου του άνθρακα αποτελούν φυσικό συστατικό της γήινης ατμόσφαιρας. Η μέση συγκέντρωση του CO στην ατμόσφαιρα είναι περίπου 0,1 ppm (1 ppm CO: 1,145 mg CO/m³ στους 25 °C). Προέρχεται κυρίως από τη φωτοχημική οξείδωση του μεθανίου και δευτερευόντως από ηφαιστειακές εκρήξεις και δασικές πυρκαγιές. Η ετήσια ποσότητα CO που προέρχεται από τις πηγές αυτές φτάνει τους 5 δισεκατομμύρια τόνους και εκτιμάται πως είναι περίπου 25 φορές μεγαλύτερη από εκείνη που προέρχεται από τις δραστηριότητες του ανθρώπου.

Η τοξική δράση του CO οφείλεται στο ότι συνδέεται σταθερά με την αιμοσφαιρίνη, με αποτέλεσμα ο οργανισμός να μη μπορεί να προσλάβει οξυγόνο από τον αέρα. Το κύριο πρόβλημα με το CO είναι ότι δεν προκαλεί κατά την εισπνοή του κάποιον ερεθισμό και είναι τελείως άοσμο σε αντίθεση με άλλα ακόμη τοξικότερα αέρια (χλώριο, υδρόθειο, υδροκυάνιο) των οποίων η έντονη οσμή ή η ερεθιστική δράση προειδοποιεί τον άνθρωπο και του δίνει χρόνο για να απομακρυνθεί από το χώρο με την τοξική ατμόσφαιρα πριν η συγκέντρωσή τους φθάσει σε θανάσιμα επίπεδα.

Στο παρελθόν, στην Ελλάδα ήταν εξαιρετικά διαδεδομένη η χρήση μαγκαλιών για τη θέρμανση των φτωχικών σπιτιών. Στα μαγκάλια έκαιγαν κάρβουνα ή πυρήνα από την έκθλιψη κουκουτσιών ελιάς, συχνά σε συνθήκες κακού αερισμού, με αποτέλεσμα δεκάδες δηλητηριάσεων και θανάτων από το μονοξείδιο του άνθρακα κάθε χρόνο.

Η αιμοσφαιρίνη, που βρίσκεται στα ερυθρά αιμοσφαίρια, μεταφέρει το O₂ από τους πνεύμονες προς τους ιστούς και από εκεί παραλαμβάνει το CO₂, ως προϊόν των βιοχημικών "καύσεων" και το μεταφέρει προς τους πνεύμονες, απ' όπου αποβάλλεται με την εκπνοή. Οι συνδέσεις του O₂ και του CO₂ με την αιμοσφαιρίνη είναι "χαλαρές". Το CO συνδέεται "σταθερά" με την αιμοσφαιρίνη στερώντας της την ικανότητα να μεταφέρει το O₂ και το CO₂.

Κατά τη φυσιολογική λειτουργία του αναπνευστικού συστήματος η αιμοσφαιρίνη (hemoglobin) η οποία βρίσκεται στα ερυθρά αιμοσφαίρια του αίματος, δρα ως "μεταφορέας" του O₂ από τους πνεύμονες προς τους ιστούς και του CO₂ από τους ιστούς προς τους πνεύμονες [81-88].

1.12.2 Υδάτινοι οργανικοί ρύποι

Τα "παραπροϊόντα" της ανθρώπινης δραστηριότητας που δεν είναι χρήσιμα στον άνθρωπο ονομάζονται απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα έχουν ως 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 αναντίστροφης 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. Ειδικότερα μεγάλο πρόβλημα αποτελούν τα απόβλητα κλωστοϋφαντουργικών βιομηχανιών, λόγω της αποβολής χρωστικών ουσιών που αποτελούν οργανικούς ρύπους.

1.12.2.1 Χρωστικές ουσίες

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 [89]. Η χρησιμοποίηση των φυσικών οργανικών (ζωικής ή φυτικής προέλευσης) και ανόργανων χρωμάτων (απαντούν στη φύση ως ορυκτά) ανάγεται σε πολύ παλαιούς χρόνους. Η αρχή της βιομηχανίας συνθετικών χρωμάτων έγινε το 1856 με την ανακάλυψη του 'μωβ' (mauve) χρώματος από τον *W.H.Perkin* [89]. Τα τελευταία χρόνια, πολλά εκατομμύρια διαφορετικές χρωστικές χημικές ενώσεις έχουν παρασκευαστεί και περίπου 10.000 απ' αυτές παρασκευάζονται σε βιομηχανική κλίμακα.

1.12.2.3 Δομή χρωστικών

Μια χρωστική ένωση αποτελείται από τρία υποσυστήματα, μια *χρωμοφόρα* (chromophore) ομάδα και μια *αυξόχρωμη* (auxochrome) ομάδα, οι οποίες είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους με ένα σύστημα συζυγιακών διπλών δεσμών (δομές αρωματικών δακτυλίων, ετεροκυκλικών δακτυλίων, κ.ά.) [90]. Οι *χρωμοφόρες* ομάδες είναι ομάδες-δέκτες ηλεκτρονίων, οι οποίες απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία μήκους κύματος στην ορατή και εγγύς-υπεριώδη

περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες παρουσιάζονται στον Πίνακα κατωτέρω.

Πίνακας 1.2 Χρωμοφόρες ομάδες

Χρωμοφόρες Ομάδες			
αζω-ομάδα 	αζωξυ-ομάδα 	αζωαμινο-ομάδα 	νιτρωδο-ομάδα
καρβονυλική ομάδα 	ανθρακική ομάδα 	θειοσουλφονική ομάδα 	νιτρο-ομάδα
ομάδα άνθρακα-άζωτο 		κιννοειδής δομή 	

Οι διαφορετικές χρωμοφόρες ομάδες έχουν διαφορετική ικανότητα στο να αποδίδουν ηλεκτρόνια και καθώς αυξάνεται η ικανότητά τους αυτή, αυξάνεται και η ικανότητά τους να απορροφούν φωτόνια και κατά συνέπεια ο συντελεστής απορρόφησης, με αποτέλεσμα να αντανακλούν φωτεινά χρώματα.

Γενικά, η σειρά είναι: αζω-ομάδα > κιννοειδής δομή > νιτρωδο-ομάδα > καρβονυλική ομάδα. Οι χρωμοφόρες ομάδες είναι σπάνια ικανές να αποδώσουν διαλυτότητα στα χρώματα και να προκαλέσουν τη 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 ομάδες αυτές δεν απορροφούν ακτινοβολία σε μήκη κύματος $\lambda > 200$ nm, αλλά έχουν έντονες απορροφήσεις στο άπω υπεριώδες. Δεν σχετίζονται με το χρώμα της ουσίας, εντούτοις επηρεάζουν την απόχρωσή του (επηρεάζοντας το φάσμα της χρωμοφόρας ομάδας με την οποία συνδέονται). Όταν μια αυξόχρωμη ομάδα είναι ενωμένη με μια χρωμοφόρα ομάδα, η χρωμοφόρα ζώνη απορρόφησης μετατοπίζεται συνήθως σε μεγαλύτερο μήκος κύματος (*βαθυχρωμικό φαινόμενο*) και αυξάνει σε ένταση (η μοριακή απορροφητικότητα ϵ_{\max} , αυξάνει στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης λ_{\max}) [90].

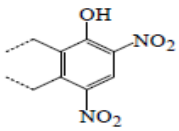
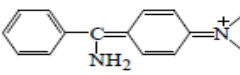
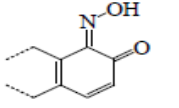
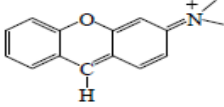
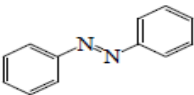
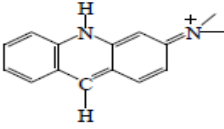
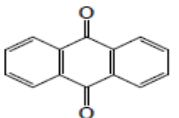
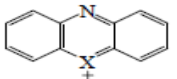
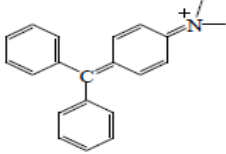
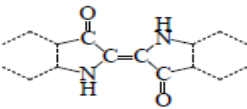
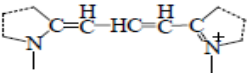
1.12.2.4 Ταξινόμηση χρωστικών

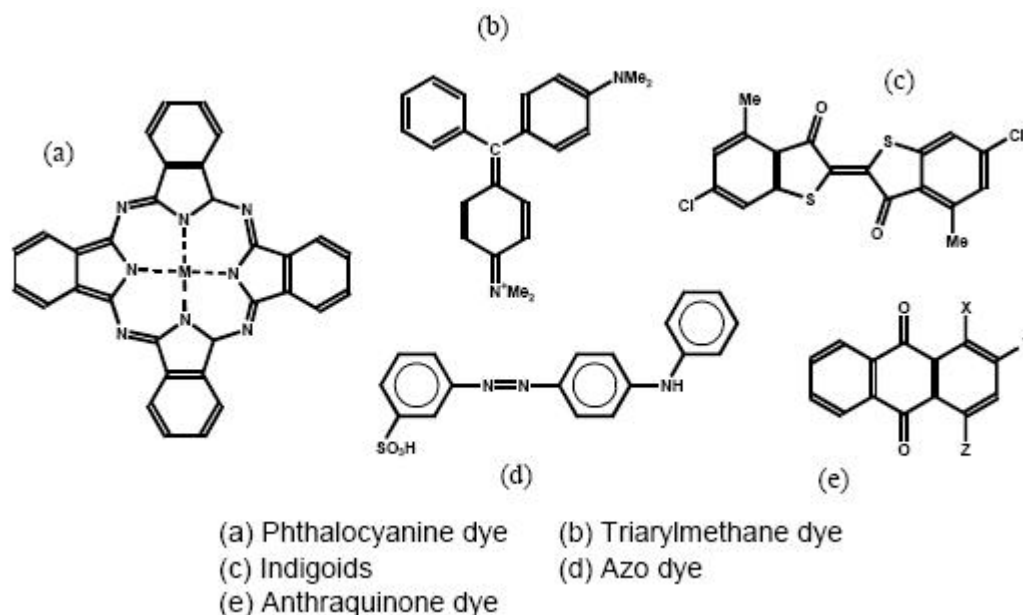
Οι χρωστικές ουσίες είναι συνήθως πολύπλοκες οργανικές ενώσεις που περιέχουν ποικιλία αρωματικών δακτυλίων. Η δομική ποικιλία των χρωστικών ουσιών είναι πολύ μεγάλη, γεγονός που κάνει δύσκολη την ταξινόμησή τους σε ομάδες. Η δομική ποικιλία εκφράζεται καλύτερα από τον αριθμό των χρωστικών που αναφέρονται στον “Κατάλογο Χρωμάτων” (“Color Index”, C.I.), όπου η ταξινόμηση γίνεται με βάση, τη χημική δομή (*χημική κατάταξη*)

και τις μεθόδους βαφής και περιοχές εφαρμογής (χρωματική κατάταξη). Η χημική κατάταξη βασίζεται στις χρωμοφόρες ομάδες. Μερικές από τις κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες παρουσιάζονται κατωτέρω.

Πίνακας 1.3 Κατάταξη χρωστικών βάσει χρήσης και εφαρμογής

Dyeing method	Preferred substrate/ typical application	Principal chemical class	Solubility in water
Reactive dyes	Cotton	Azo, metallised azo, phthalocyanine, anthraquinone	Soluble
Disperse dyes	Polyester, electronic photography	Non-ionic	Insoluble
Direct dyes	Cotton, regenerated cellulose	Anionic, poly-azo	Soluble
Vat dyes	Cellulose fibres	Anthraquinone, indigoids	Insoluble Soluble leuco salts
Sulphur dyes	Cotton	Sulphur dyes	Soluble
Cationic or basic dyes	Paper, polyacrylo nitril, polyesters	Triarylmethane	Soluble
Acid dyes	Nylon, wool, silk, leather, paper, ink-jets		Soluble
Solvent dyes	Plastics, gasoline, oils, waxes	Azo, anthraquinone	Insoluble

Χρωμοφόρες	Κατηγορία Χρωμάτων	Χρωμοφόρες	Κατηγορία Χρωμάτων
	νιτρο-χρώματα		διφατυλενομεθάνια
	νιτροδο-χρώματα		ξανθένια
	αζω-χρώματα		ακριδίνες
	ανθρακινόνες		κίνοναμίνες
	τριφατυλενομεθάνια		νιττιγκοειδή
			κυανίνες



Σχήμα 1.19 Χρωμοφόρες ομάδες κύριων εμπορικών βαφών [90].

1.12.2.5 Αζωχρώματα

Τα αζωχρώματα είναι μια μεγάλη τάξη συνθετικών, έγχρωμων, οργανικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από έναν αζωδεσμό (-N=N-), ο οποίος συνδέεται με sp²-υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Ανάλογα με τον αριθμό των αζωδεσμών, τα αζωχρώματα χαρακτηρίζονται ως μονο-, δι-, τρι-, τετρα- (κ.λ.π.) αζωχρώματα. Ο αζωδεσμός είναι κυρίως συνδεδεμένος με βενζολικούς ή ναφθαλενικούς, δακτυλίους [89]. Οι δακτύλιοι έχουν συνήθως ως υποκαταστάτες συνδυασμό κάποιων ομάδων, συμπεριλαμβανομένων των εξής: αμινο (-NH₂), χλωρο (-Cl), υδροξυ (-OH), μεθυλο (-CH₃), νιτρο (-NO₂) και αλάτων νατρίου σουλφονικού οξέος (-SO₃). Επειδή οι αζωδεσμοί δεν μπορούν να σχηματιστούν στη φύση, τα αζωχρώματα ανήκουν στην κατηγορία των ξενοβιοτικών. Οι ενώσεις αυτές δύσκολα βιοαποδομούνται, διότι παρασκευάζονται σκόπιμα έτσι ώστε να αντιστέκονται στις τυπικές συνθήκες περιβάλλοντος και να είναι σταθερές στις μικροβιακές προσβολές [91].

Τα αζωχρώματα εμφανίζονται στα απόβλητα υφαντουργίας σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 5 και 1.500 mg L⁻¹, εξαιτίας της φτωχής σταθεροποίησής τους στις ίνες [92]. Από το ισοζύγιο μάζας παραγωγής και κατανάλωσης αζωχρωμάτων συμπεραίνεται ότι περίπου το 4% της παραγωγής χάνεται στα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών μονάδων [92]. Μερικά απ' αυτά τα χρώματα έχουν καταγραφεί ως επικίνδυνα για την υγεία [92]. Οι τοξικές επιδράσεις στο περιβάλλον και τον άνθρωπο, που προέρχονται από τη διάθεση των χρωμάτων και των προϊόντων μεταβολισμού τους, δεν αποτελεί νέο θέμα. Από το 1895 αυξανόμενοι ρυθμοί σε καρκίνο κύστης παρατηρήθηκαν σε εργάτες που εμπλέκονταν στις διεργασίες παραγωγής χρωμάτων. Από τότε, πολλές μελέτες έχουν γίνει που αποδεικνύουν

την τοξικότητα των αζωχρωμάτων. Ενώ τα περισσότερα αζωχρώματα δεν είναι τα ίδια τοξικά, ένα σημαντικό μεγαλύτερο μέρος των προϊόντων διάσπασής τους είναι.

1.12.2.6 Μέθοδοι απομάκρυνσης χρωστικών

Για την απομάκρυνση του χρώματος έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: **φυσικές, βιολογικές και χημικές.**

Οι φυσικές μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η διήθηση με μεμβράνες, η κροκίδωση-καθίζηση, κ.ά. Οι μέθοδοι αυτές έχουν συνήθως υψηλό λειτουργικό κόστος και -αν και απομακρύνουν ικανοποιητικά το χρώμα- προκαλούν μεγάλη παραγωγή λάσπης και προβλήματα διάθεσής της [92]. Συνεπώς, από μόνες τους δεν κρίνονται ικανοποιητικές, διότι κατά ένα μεγάλο μέρος απλώς μεταφέρουν τους ρύπους από τη μια φάση στην άλλη, χωρίς όμως την πλήρη καταστροφή τους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δευτερογενούς ρύπανσης. Για παράδειγμα, μελέτη που έγινε πάνω σε πραγματικό απόβλητο υφαντουργίας, χρησιμοποιώντας θειικό αλουμίνιο για θρόμβωση, έδειξε ότι η απομάκρυνση χρώματος δεν ήταν μεγαλύτερη από 50% [89].

Οι βιολογικές μέθοδοι διακρίνονται σε **αερόβιες** και **αναερόβιες** διεργασίες. Οι μέθοδοι αυτές προτιμούνται καθώς είναι περισσότερο “φιλικές” προς το περιβάλλον, έχουν χαμηλό κόστος λειτουργίας και δεν απαιτούν την προσθήκη χημικών. Είναι όμως αναμενόμενο, ότι οι περισσότερες μελέτες βιολογικής διάσπασης δίνουν αρνητικά αποτελέσματα, καθώς τα χρώματα είναι σκόπιμα κατασκευασμένα έτσι ώστε να αντιστέκονται σε τέτοιου είδους διάσπαση [93]. Για παράδειγμα, ανάμεσα σε περισσότερα από 100 αζωχρώματα που έχουν δοκιμαστεί, μόνο λίγα διασπάστηκαν και αναλόγως της πολυπλοκότητας της δομής του μορίου. Κάτω από αναερόβιες συνθήκες όμως, πολλά βακτήρια διασπούν τον πολύ ηλεκτρονιόφιλο αζωδεσμό στο μόριο του χρώματος και παράγουν άχρωμες αρωματικές αμίνες. Αυτές οι αμίνες είναι σταθερές σε περαιτέρω αναερόβια αποδόμηση και μπορούν να είναι τοξικές και μεταλλακτικές στον έμβιο πληθυσμό [94]. Είναι φανερό ότι, για κάθε μια από τις φυσικές και βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας, υπάρχουν περιορισμοί στη χρήση τους που αφορούν είτε την εφαρμογή τους, είτε την απόδοσή τους, είτε το κόστος τους.

Η πλήρης καταστροφή (οξειδωση) των χρωμάτων μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση χημικών μεθόδων οξειδωσης που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές στα πλέον ακίνδυνα μόρια (π.χ. CO₂, H₂O, ανόργανα άλατα) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία και μπορούν να βιοαποδομηθούν ευκολότερα.

Για την καταστροφή των μη-βιοαποδομήσιμων ή/και τοξικών οργανικών ρύπων έχουν αναπτυχθεί, τα τελευταία χρόνια, εναλλακτικές τεχνολογίες γνωστές ως **Εξελιγμένες**

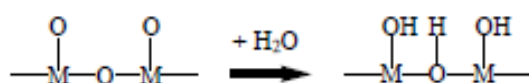
Μέθοδοι Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs). Με τον όρο αυτό εννοούνται, ως επί το πλείστον, εκείνες οι μέθοδοι οι οποίες περιλαμβάνουν χημική κατεργασία με οξειδωτικές ενώσεις (O_3, H_2O_2 ,) ή/και χρήση καταλυτών (π.χ. TiO_2) παρουσία ή απουσία πηγής ακτινοβολίας (π.χ. UV). Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στο σχηματισμό πολύ ενεργών οξειδωτικών ριζών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (OH^\bullet). Οι ρίζες υδροξυλίου έχουν πολύ μεγάλη οξειδωτική ικανότητα (αναγωγικό δυναμικό =2.8 V) και μπορούν να προσβάλλουν μη-εκλεκτικά μια μεγάλη σειρά οργανικών ενώσεων και με σταθερές ρυθμούς που κυμαίνονται μεταξύ 10^6 και $10^{10} M^{-1} s^{-1}$ [95]. Οι αντιδράσεις, με τις οποίες οι ρίζες υδροξυλίου προσβάλλουν τα οργανικά μόρια, περιλαμβάνουν απόσπαση υδρογόνου, ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη, μεταφορά ηλεκτρονίου και αντιδράσεις ριζών [95].

1.12.2.7 Απομάκρυνση υδάτινων ρύπων με ετερογενή φωτοκατάλυση

Η δυνατότητα εφαρμογής της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με χρήση ημιαγωγών για τη μετατροπή δραστικών ομάδων οργανικών ενώσεων έχει πρόσφατα ανασκοπηθεί [96]. Οι αντιδράσεις που μπορούν να επιτευχθούν με τη μέθοδο αυτή μπορούν να ταξινομηθούν σε αυτές που περιλαμβάνουν οξειδώσεις και οξειδωτικές διασπάσεις, αναγωγές, ισομεριώσεις (γεωμετρικές και σθένους), υποκαταστάσεις, συμπυκνώσεις και πολυμερισμούς [33]. Εκτεταμένη έρευνα πάνω στην ετερογενή φωτοκατάλυση έχει δείξει ότι πολλές τοξικές και βιολογικά σταθερές ενώσεις μπορούν να αποδομηθούν πλήρως προς CO_2, H_2O, NO_3^- , ή άλλα οξείδια, ιόντα αλογόνων, φωσφορικά, κ.ά. με ακτινοβολούμενο αιώρημα TiO_2 σε νερό [96]. Πλήρης οξειδωτική διάσπαση μπορεί μερικές φορές επίσης να πραγματοποιηθεί σε αιωρήματα αδρανών διαλυτών, αλλά η αποτελεσματικότητα πλήρους μετατροπής είναι συνήθως χαμηλότερη. Τέτοιοι διαλύτες χρησιμοποιούνται περισσότερο για εκλεκτικές οξειδώσεις οι οποίες διατηρούν το οργανικό τμήμα [96]. Τα εργαστηριακά αποτελέσματα δείχνουν ότι οι περισσότεροι ρύποι που απαντώνται σε υδατικά διαλύματα μπορούν να αποδομηθούν με τη χρήση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

1.12.2.7 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διάσπασης αζωχρωμάτων με χρήση TiO_2

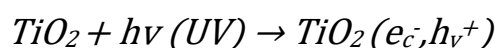
Το TiO_2 , όπως και τα περισσότερα μεταλλοξείδια, υδροξυλιώνεται όταν έρθει σε επαφή με υγρασία, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας πιο σταθερής μορφής.



Το νερό προσροφάται στην επιφάνεια είτε μοριακά, είτε διασπαστικά. Έχει αποδειχθεί με χρήση διαφόρων τεχνικών ότι, ενώ το νερό προσροφάται μοριακά σε οξειδωμένες επιφάνειες TiO_2 , εμφανίζεται να διασπάται σε ανηγμένες επιφάνειες, με δημιουργία προσροφημένων ιόντων OH^- (ή ομάδων OH) στην επιφάνεια [89]. Η υδροξυλίωση της επιφάνειας είναι μια αναγκαία συνθήκη για την εμφάνιση φωτοενεργότητας [93]. Σε υδατικά αιωρήματα TiO_2 , η μέγιστη επιφανειακή κάλυψη των υδροξυλιομάδων είναι $5-15 \text{ mol/nm}^2$ [10]. Για τη μελέτη του μηχανισμού φωτοδιάσπασης αζωχρωμάτων και πιο γενικά χρωστικών ουσιών λαμβάνεται καταρχήν υπόψη η ακτινοβολία που χρησιμοποιείται για τη διέγερση. Με βάση το μήκος κύματος της διέγερσης διακρίνονται δύο διαφορετικοί μηχανισμοί φωτοδιάσπασης που διαφέρουν μεταξύ τους κυρίως στα αρχικά τους βήματα. Κάτω από UV ακτινοβολία (αν και η φωτοδιέγερση του χρώματος συμβαίνει σε μικρό ποσοστό) το TiO_2 είναι αυτό που απορροφά φωτόνια και διεγείρεται (άμεση φωτοκατάλυση). Κάτω από ορατή ακτινοβολία, το TiO_2 δεν διεγείρεται καθώς το κατώφλι της απορρόφησής του είναι 385 nm , αλλά διεγείρεται το ροφημένο πάνω στον ημιαγωγό χρώμα (ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση). Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές για τη μελέτη αυτών των μηχανισμών φωτοδιάσπασης χρωστικών και για την ανίχνευση των ενδιάμεσων ειδών και περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

1.12.2.8 Άμεση Φωτοκατάλυση

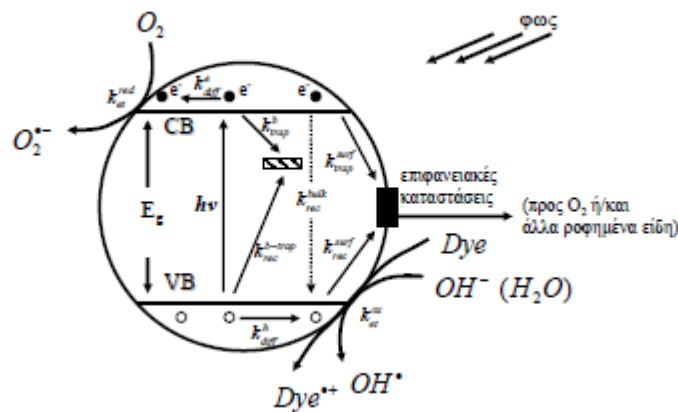
Αφού το TiO_2 είναι ένας ημιαγωγός με ενεργειακό χάσμα 3.2 eV (anatase) ενεργοποιείται μόνο με UV ακτινοβολία, μήκους κύματος $\lambda < 385 \text{ nm}$, για τη δημιουργία ζευγών ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών:



όπου τα ηλεκτρόνια μετακινούνται μέσω του ενεργειακού χάσματος στη ζώνη αγωγιμότητας του $TiO_2 (e_c^-)$, αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικές οπές (h_v^+). Αυτή η γρήγορη διαδικασία εμφανίζεται σε femto-δευτερόλεπτα (fs). Οι οπές της ζώνης σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά ($+1.0$ έως $+3.5 \text{ V}$ ως προς NHE, εξαρτώμενο από τον ημιαγωγό και το pH), ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας είναι καλά αναγωγικά ($+0.5$ έως -1.5 V συναρτήσει NHE).

Στο Σχ. 1.20, απεικονίζονται σε μικροσκοπική κλίμακα μερικά αλλά σε καμία περίπτωση όλα τα φωτοφυσικά γεγονότα που λαμβάνουν χώρα στην ετερογενή φωτοκατάλυση. Τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια και οπές μπορούν στη συνέχεια να επανασυνδεθούν εκλύοντας θερμότητα, να παγιδευτούν σε μετασταθείς επιφανειακές καταστάσεις ή να

αντιδράσουν με δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων που βρίσκονται ροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού ή μέσα στην περιβάλλουσα το φορτισμένο σωματίδιο ηλεκτρονική διπλοστοιβάδα.



Σχήμα 1.20 Φωτοκαταλυτική διαδικασία για τη διάσπαση μορίων χρώματος πάνω σε μια επιφάνεια ημιαγωγού.

Απουσία των κατάλληλων “δεσμευτών” (scavengers) ηλεκτρονίου και οπής, η συσσωρευμένη ενέργεια χάνεται μέσα σε λίγα nano-δευτερόλεπτα (ns), λόγω επανασύνδεσης [90]:



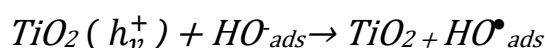
Η επανασύνδεση των φωτοδημιουργούμενων ηλεκτρονίων και οπών είναι μια σκοτεινή αντίδραση και συμβαίνει τόσο στη μάζα (volume recombination) όσο και στην επιφάνεια του TiO_2 (surface recombination) (Σχ.1.20). Επειδή αυτή η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη, η διεπιφανειακή μεταφορά ηλεκτρονίου είναι κινητικά ανταγωνιστική μόνο όταν ο αντίστοιχος δότης ή δέκτης είναι ροφημένος πριν από τη αντίδραση φωτοδιάσπασης. Πράγματι, έχει προταθεί ότι πρωταρχική ρόφηση είναι αναγκαία προϋπόθεση για υψηλής απόδοσης αντίδραση, αν και σε υδατικά αιωρήματα μεταλλοξειδίου, ομάδες υδροξυλίου ή μόρια νερού μπορούν να παίξουν το ρόλο των επιφανειακών παγίδων για τη φωτοδημιουργούμενη οπή. Ο χρόνος της μεταφοράς των φωτοδημιουργούμενων φορέων, e^-, h^+ στην επιφάνεια ενός σωματιδίου TiO_2 , είναι της τάξης των ps. Η ολική κβαντική ικανότητα για διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου προσδιορίζεται από δυο κρίσιμες και ανταγωνιστικές διαδικασίες. Αυτές είναι:

(α) ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην επανασύνδεση (στη μάζα) και στην παγίδευση των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου (ps μέχρι ns) και

(β) ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην επανασύνδεση (στην επιφάνεια) των παγιδευμένων φορέων φορτίου και στην διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου (μs μέχρι ms).

Μια αύξηση, είτε του χρόνου ζωής επανασύνδεσης των φορέων φορτίου, είτε της σταθεράς ρυθμού της διεπιφανειακής μεταφοράς ηλεκτρονίου, αναμένεται να καταλήξει σε υψηλότερες κβαντικές αποδόσεις για φωτολύσεις μόνιμης κατάστασης (*steady-state photolyses*). Αυτή η συσχέτιση επαληθεύτηκε με τεχνικές *time-resolved microwave conductivity* (TRMC) πολλών εμπορικών δειγμάτων TiO_2 . Βρέθηκε ότι το TiO_2 της εταιρίας Degussa (P-25) έχει υψηλή φωτοενεργότητα εξαιτίας της αργής επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίου-οπής. Οι διαφορετικοί χρόνοι ζωής επανασύνδεσης και οι διαφορετικές σταθερές ρυθμού της διεπιφανειακής μεταφοράς ηλεκτρονίου που παρατηρήθηκαν σχετίστηκαν με τις διαφορετικές μεθόδους παρασκευής των δειγμάτων που καταλήγουν σε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές και επιφανειακές μορφολογίες. Οι συσχετίσεις που παρατηρούνται ανάμεσα στις κβαντικές αποδόσεις και στα δυναμικά των φορέων φορτίου τονίζουν τη σημασία της σταθεράς ρυθμού της διεπιφανειακής μεταφοράς φορτίου και του χρόνου ζωής της επανασύνδεσης των φορέων φορτίου ως συνεισφέροντες παράγοντες στη φωτοενεργότητα του TiO_2 .

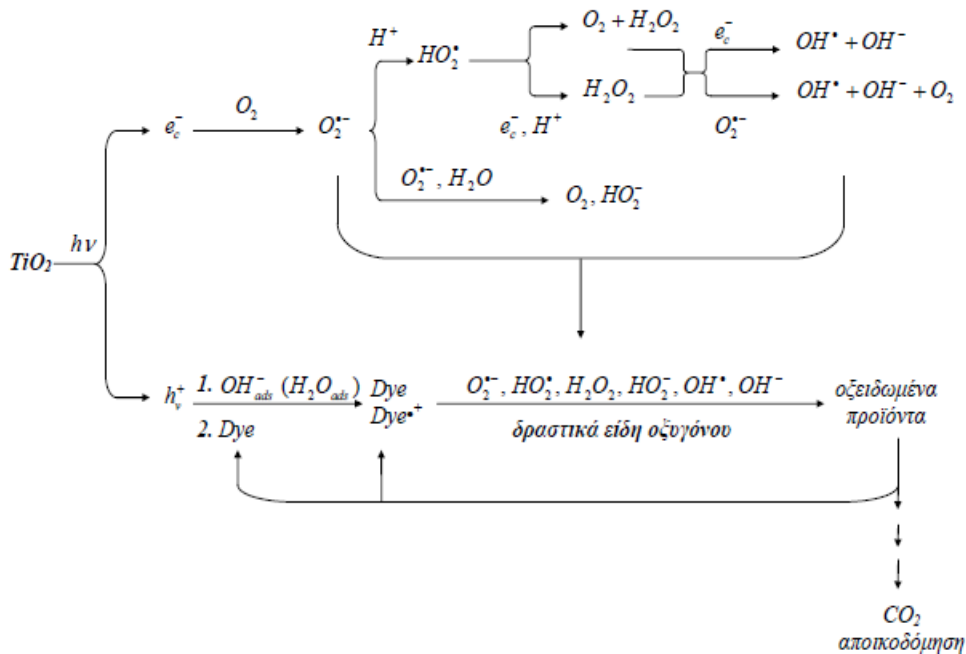
Στην επιφάνεια, οι οπές αιχμαλωτίζονται από επιφανειακά υδροξύλια, που μετά από πολυάριθμες μελέτες (ESR, EPR, pulsed radiolysis, κ.ά.) έχουν αποδειχθεί ότι είναι παγίδες οπής, οδηγώντας στη δημιουργία επιφανειακών ριζών υδροξυλίου OH^\bullet .



Αποδεικνύεται ότι η φωτοκαταλυτική ενεργότητα εμποδίζεται απουσία οξυγόνου και η συγκέντρωση του οξυγόνου έχει μια μεγάλη επίδραση στο σχετικό ρυθμό φωτοκαταλυτικής διάσπασης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι *Gerischer* και *Heller* έχουν προτείνει ότι η μεταφορά ηλεκτρονίου στο οξυγόνο μπορεί να είναι το ρυθμιστικό βήμα στην φωτοκατάλυση. Επίσης, έχει προταθεί ότι η anatase μορφή είναι πιο ευαίσθητη στην πρόσληψη οξυγόνου από ότι η rutile μορφή του TiO_2 . Η ανιοντική ρίζα του υπερυπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (*superoxide radical*) είναι ένα ικανό οξειδωτικό είδος, που μπορεί να προσβάλλει τόσο ουδέτερα υποστρώματα όσο ρίζες ροφημένες στην επιφάνεια ή/και ιοντικές ρίζες.

Εναλλακτικά, μια σειρά πρωτονίωσης-αναγωγής-πρωτονίωσης δημιουργεί υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2) (*hydrogen peroxide*) πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , με ενδιάμεσο σχηματισμό ριζών υδροϋπεροξειδίου (*hydroperoxy radicals*). Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να “σπάσουν” διάφορους δεσμούς χρωμοφόρων ομάδων οδηγώντας το μόριο του χρώματος σε αποχρωματισμό. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται πολλά παραδείγματα διάσπασης αζωχρωμάτων κάτω από UV- ακτινοβολία υδατικών αιωρημάτων TiO_2 .

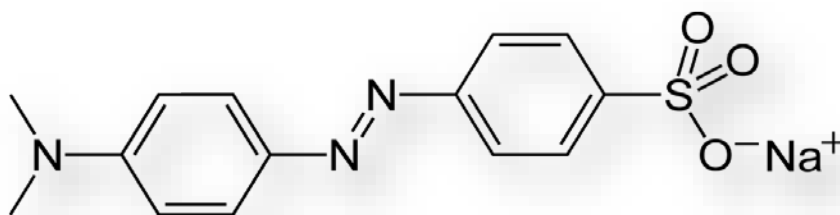
Σύμφωνα με τις αναφορές αυτές, ο αποχρωματισμός των αζωχρωμάτων σχετίζεται με τη δομή τους. Για παράδειγμα, αποδείχτηκε ότι τα δι-αζωχρώματα είναι λιγότερο διασπασίμα από τα μονο-αζωχρώματα. Η κινητική αποχρωματισμού είναι είτε μηδενικού είτε πρώτου βαθμού, ανάλογα με το χρώμα και τις ιδιότητες ρόφησης. Αζωχρώματα, όπως το Acid Red, το Acid Orange 52, το Orange G, το Azo-Methyl Red, το Congo Red κ.ά., έχουν αποχρωματιστεί από τις ρίζες υδροξυλίου και από την απευθείας οξειδωση από τις οπές. Η ερευνητική ομάδα του *Herrmann* εξέτασε τη φωτοκαταλυτική διάσπαση αζωχρωμάτων κάτω από UV- ακτινοβολία με τη χρήση σωματιδίων TiO_2 και διαπίστωσε ότι το ισοζύγιο μάζας αζώτου υποδεικνύει ότι η κεντρική αζω-ομάδα ($-N=N-$) μετατρέπεται σε αέριο άζωτο. Αυτή η μετατροπή είναι ιδανική για την καταστροφή των ρύπων που περιέχουν άζωτο, όχι μόνο για τη φωτοκατάλυση αλλά επίσης και για κάθε φυσικοχημική μέθοδο. Οι αρωματικοί δακτύλιοι δέχονται επιτυχείς προσβολές από τις φωτοδημιουργούμενες ρίζες OH^* οδηγώντας στο σχηματισμό υδροξυλιωμένων ενδιάμεσων, πριν από το άνοιγμα του δακτυλίου και τον τελικό σχηματισμό CO_2 , το οποίο σχηματίζεται από διαδοχικές επαναλαμβανόμενες αντιδράσεις *photo-Kolbe* με καρβοξυλικά ενδιάμεσα.



Σχήμα 1.21 Πιθανές αντιδράσεις διοξειδίου του Τιτανίου με ενεργές ρίζες.

Έρευνα που έγινε πάνω στην ευαισθητοποιημένη διάσπαση αζωχρωμάτων περιγράφει τη μεταφορά φορτίου ανάμεσα στο χρώμα και το υπόστρωμα από τον τρόπο που το μόριο έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του οξειδίου, δηλαδή αν αυτό σχηματίζει ένα ισχυρό επιφανειακό σύμπλοκο ή απλά ροφάται στο υπόστρωμα μέσω ασθενών φυσικών δυνάμεων έλξης. Εκτεταμένη μελέτη έχει γίνει για την επίδραση της ρόφησης στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης. Από αυτές τις μελέτες γίνεται φανερό ότι η ισχυρή ρόφηση του χρώματος πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη είναι αναγκαία προϋπόθεση για αποτελεσματικές φωτοκαταλυτικές διασπάσεις. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη ρόφηση του χρώματος πάνω σε οξείδια είναι η φύση του οξειδίου, οι ατομικές αποστάσεις των επιφανειακών ατόμων, ο τύπος των διαθέσιμων δραστικών θέσεων ρόφησης, οι ισόθερμες ρόφησης του χρώματος, το δυναμικό της επιφάνειας και το σημείο μηδενικού φορτίου της επιφάνειας ($zpc\ pH$). Επίσης, η φύση του αζωχρώματος που χρησιμοποιείται, το pH του διαλύματος, ο βαθμός της υδρόλυσης του χρώματος στο pH ρόφησης, η συγκέντρωση του χρώματος και η ιοντική ισχύς του μέσου που χρησιμοποιείται επηρεάζουν την αλληλεπίδραση του χρώματος με την επιφάνεια του οξειδίου [89-98].

1.13 Πορτοκαλί του μεθυλενίου



Σχήμα 1.22 Μόριο πορτοκαλί του μεθυλενίου και μορφή σε θερμοκρασία δωματίου.

Πίνακας 1.4 Χαρακτηριστικά Πορτοκαλί του μεθυλενίου

Χημικός τύπος	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Μοριακή μάζα	327,33 g/mol
Όνομα IUPAC	4-διμεθυλ-αμινο-αζω-βενζενο-4'-σουλφανιλικό νάτριο
Εμφάνιση	πορτοκαλοκίτρινη κρυσταλλική σκόνη

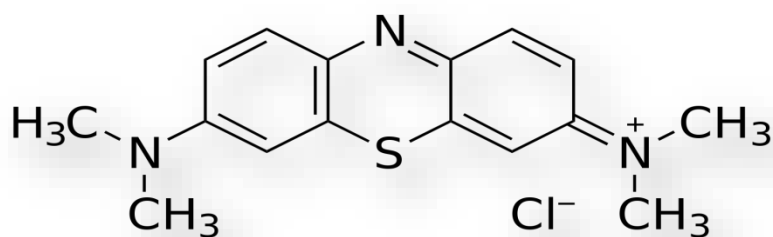
Ηλιανθίνη ή πορτοκαλί του μεθυλίου (methyl orange) είναι η εμπειρική ονομασία της οργανικής χημικής ένωσης η οποία σύμφωνα με την κατά IUPAC ονοματολογία, ονομάζεται **4-διμεθυλ-αμινο-αζω-βενζενο-4'-σουλφανιλικό νάτριο**. Η ένωση έχει και ονομασίες όπως 4-(4-(διμεθυλ-αμινο)φαινυλ-αζω)βενζενο-σουλφανιλικό νάτριο, p-διμεθυλ-αμινο-αζω-

βενζενο-σουλφανιλικό νάτριο, το μετά νατρίου άλας του p-((p-(διμεθυλαμινο)φαινυλ)αζω)βενζενο-σουλφανιλικού οξέος κ.ά. Επίσης η ουσία διατίθεται στο εμπόριο και με διάφορες εμπορικές επωνυμίες όπως C.I. 13025, acid orange 52, orange III, C.I. acid orange 52, tropaeolin D, orange 3, gold orange, helianthine b κ.ά. Έχει μοριακό τύπο $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ και % w/w σύσταση C 51,37%, H 4,31%, N 12,84%, Na 7,02%, O 14,66%, S 9,80%. Ανήκει στις αζωενώσεις, στα αζωχρώματα, και χρησιμοποιείται κυρίως ως δείκτης σε ογκομετρήσεις ασθενών βάσεων από ισχυρά οξέα, στην εκτίμηση της αλκαλικότητας των υδάτων, στις αναλύσεις βρωμιούχων ιόντων, οξαλικού και μηλονικού οξέος καθώς και σε βαφές και εκτυπώσεις υφασμάτων.

Η ηλιανθίνη είναι σταθερή ένωση γιατί είναι αρωματικό παράγωγο που περιέχει τη χρωμοφόρο αζωμάδα (-N=N-) η συζυγία της οποίας με τους αρωματικούς δακτυλίους δημιουργεί "διασπορά" του φορτίου. Οι αζωενώσεις είναι όλες έγχρωμες ενώσεις με διάφορα χρώματα, σχεδόν σε όλο το φάσμα του ορατού φωτός, όπως έντονο κίτρινο, πορτοκαλί, κόκκινο, μπλε ακόμα και πράσινο ανάλογα με την ακριβή δομή του μορίου. Λόγω του χρώματός τους οι αζωενώσεις έχουν μεγάλη σημασία ως χρωστικές ουσίες ενώ υπολογίζεται ότι αποτελούν το ήμισυ των χρωστικών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Οι περισσότεροι δείκτες της ομάδας των αζωχρωμάτων, επομένως και η ηλιανθίνη, παρουσιάζουν μεταβολή χρώματος από το ερυθρό προς το κίτρινο καθώς αυξάνεται η αλκαλικότητα του διαλύματος. Η αλλαγή του χρώματος συνήθως είναι στην όξινη περιοχή ($pH < 7$).

Σε αλκαλικό περιβάλλον η ηλιανθίνη έχει κίτρινο χρώμα αλλά σε όξινο περιβάλλον υφίσταται η δυνατότητα πρωτονίωσης ενός ατόμου αζώτου της αζωμάδας (-N=N-) λόγω του υπάρχοντος ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίων.

1.14 Μπλε του μεθυλενίου





Σχήμα 1.23 Μόριο μπλε του μεθυλενίου και μορφή σε θερμοκρασία δωματίου.

Πίνακας 1.5 Χαρακτηριστικά Μπλε του μεθυλενίου

Χημικός τύπος	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Μοριακή μάζα	373,90 g/mol
Όνομα IUPAC	3,7-bis(Dimethylamino)- phenothiazin-5-ium chloride
Εμφάνιση	Μπλε κρυσταλλική σκόνη

Το μπλε του μεθυλενίου (MB=319,86 g/mol), με διεθνή ονομασία methylthioninium chloride, είναι μία ετεροκυκλική αρωματική χημική ένωση με τύπο $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Σε θερμοκρασία δωματίου έχει τη μορφή μπλε, άοσμης σκόνης, η οποία όταν αναμειχθεί με νερό, δημιουργεί ένα μπλε διάλυμα.

Γενικά η επιλογή αυτή της χρωστικής προς μελέτη από τον επιστημονικό κόσμο είναι συνήθης, διότι η χρήση της συγκεκριμένης ουσίας στον τομέα της βιομηχανίας χρωμάτων και χαρτιού, αλλά και της υφαντουργίας είναι εκτεταμένη. Οι βιομηχανίες αυτές συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό στη ρύπανση του περιβάλλοντος, και συγκεκριμένα των υδάτων, αποτελώντας μία από τις πιο σημαντικές πηγές ρύπανσης.

1.14.1 Κινητική μελέτη φωτοκατάλυσης του Μπλε του Μεθυλενίου

Ο ρόλος της προσρόφησης στην απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος μπορεί να μελετηθεί με τη χρήση του κινητικού μοντέλου *Langmuir- Hinshelwood* [8] σύμφωνα με το οποίο:

- ✓ Στην επιφάνεια του TiO_2 , σε κατάσταση ισορροπίας, η ουσία (Methylene blue) προσροφάται σε ορισμένες δραστικές θέσεις.
- ✓ Η κάθε ενεργή θέση στην επιφάνεια του TiO_2 μπορεί να προσροφήσει μόνο ένα μόριο ουσίας, δηλαδή γίνεται μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας του TiO_2 από την προσροφημένη ουσία.
- ✓ Οι ασκούμενες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα γειτονικά προσροφηθέντα μόρια στην επιφάνεια του TiO_2 να είναι αμελητέες.
- ✓ Η αντίδραση προσρόφησης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη να είναι αντιστρεπτή.
- ✓ Η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη να είναι ομοιογενής

Σύμφωνα λοιπόν με το πρότυπο *Langmuir*, υπάρχει ακαριαία αποκατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στα μόρια της αντιδρώσας ουσίας στη φάση του ρευστού και στην προσροφημένη κατάσταση.

Σύμφωνα με τη σχέση *Langmuir* για την προσρόφηση μίας ουσίας από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη (TiO_2) ισχύει:

$$\theta_A = \frac{n_{ads}}{n_o} = \frac{K_{ads}}{1 + K_{ads}C_A} \quad (\text{εξ.4})$$

Όπου, :

θ_A : ο λόγος του αριθμού των θέσεων που έχουν προσροφήσει την αντιδρώσα ουσία προς το συνολικό αριθμό των διαθέσιμων δραστικών θέσεων της επιφάνειας,

n_{ads} : αριθμός των προσροφημένων μορίων,

n_o : ο συνολικός αριθμός των διαθέσιμων δραστικών θέσεων της επιφάνειας της τιτάνιας

K_{ads} : η σταθερά προσρόφησης *Langmuir* (l/mg), δηλαδή η ικανότητα του φωτοκαταλύτη (TiO_2) να προσροφά στις δραστικές του θέσεις την ουσία.

Από την εξίσωση (4) προκύπτει:

$$\frac{n_o}{n_{ads}} = 1 + \frac{1}{K_{ads}C} \quad (\text{εξ.5})$$

αν $K_{ads}C \gg 1$, τότε το κλάσμα $\frac{n_o}{n_{ads}} = 1$, δηλαδή όλες οι δραστικές θέσεις είναι κατειλημμένες.

αν $K_{ads}C \ll 1$, τότε το κλάσμα $\frac{n_o}{n_{ads}} > 1$, δηλαδή οι διαθέσιμες ενεργές θέσεις είναι περισσότερες από τα προσροφημένα μόρια της ουσίας.

Η ταχύτητα της φωτοκατάλυσης ενός ρύπου δίνεται, σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο *Langmuir-Hinshelwood*:

αν $k_{ads}C \gg 1$ τότε:

$$r = \frac{d(C_0 - C)}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_A = \frac{k_r k_{ads} C}{1 + k_{ads} C} \Rightarrow$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_r \frac{k_{ads} C}{1 + k_{ads} C} \Rightarrow$$

$$\tau = \frac{1}{k_r} (C_0 - C) - \frac{1}{k_{ads}} \ln \frac{C}{C_0} \quad \text{και} \quad \tau_{1/2} = -\frac{C_0}{2k_r} + \frac{\ln 2}{k_r k_{ads}} \quad (\text{εξ.6})$$

αν $k_{ads}C \ll 1$ τότε:

$$r = \frac{d(C_0 - C)}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k_r k_{ads} C$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_r k_{ads} C \Rightarrow$$

$$C = C_0 e^{-k_r k_{ads} t} \quad \text{και} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_r k_{ads}} \quad (\text{εξ.7})$$

r : η ταχύτητα της αντίδρασης (mg/L min)

t : ο χρόνος φωτοβόλησης (min)

$t_{1/2}$: ο χρόνος ημίσειας ζωής της χρωστικής

k_r : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης

C : η συγκέντρωση του ρύπου (mg/l)

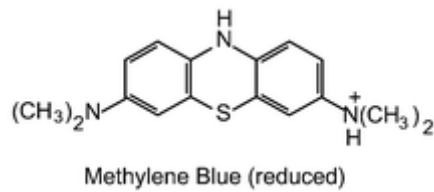
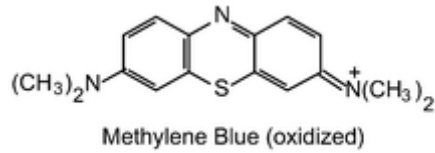
C_0 : η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής, και

$$k_{app} = k_r k_{ads}$$

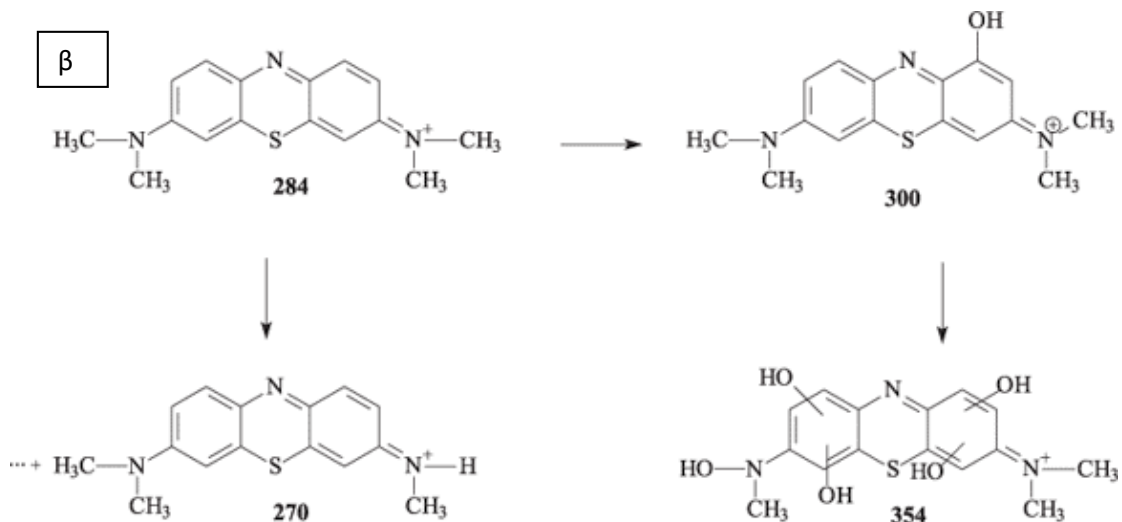
Η γραφική παράσταση του $\ln(C_0/C)$ συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης του φωτοκαταλυτικού συστήματος, μας δίνει μια ευθεία γραμμή, η κλίση της οποίας ισούται με τη φαινόμενη τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης k_{app} . Ισχύει δηλαδή, $\ln(C_0/C) = k_{app} t$. Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα διαλυμάτων χρωστικών, ως ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ορίζεται είτε ο ρυθμός αποχρωματισμού του διαλύματος μέσω της καταγραφής της απορρόφησης του χρώματος με φασματοσκοπία ορατού-

υπεριώδους, είτε ο ρυθμός διάσπασης του συνολικού οργανικού φορτίου της αρχικής ένωσης, ή ο ρυθμός παραγωγής του τελικού προϊόντος (CO₂) της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Στην παρούσα εργασία ως ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης εννοείται ο ρυθμός παραγωγής των τελικών προϊόντων.

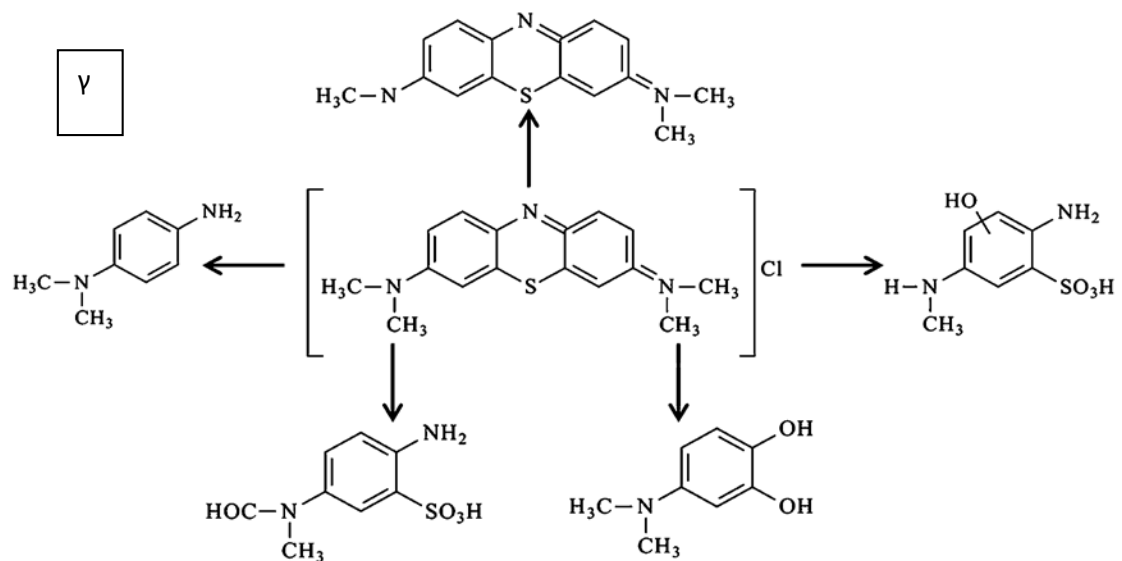
α



β



γ

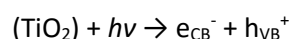


Σχήμα 1.24 (α) Ανηγμένη και οξειδωμένη μορφή του μπλε του μεθυλενίου (β) Προτεινόμενα σχήματα για τα πιθανά ενδιάμεσα προϊόντα της οξείδωσης του μπλε του μεθυλενίου (γ) Αποδόμηση μορίου του μπλε του μεθυλενίου [90-96].

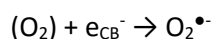
1.14.2 Φωτοδιάσπαση του Μπλε του Μεθυλενίου

Ο μηχανισμός που ακολουθείται κατά τη φωτοκατάλυση των περισσότερων οργανικών ρύπων, άρα και της χρωστικής που εξετάζουμε είναι ο εξής:

1. Απορρόφηση των φωτονίων ($h\nu \geq E_g = 3,2 \text{ eV}$) από την Τιτανία

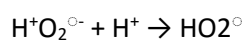


2. Αντίδραση ηλεκτρονίων με οξυγόνο και παραγωγή ριζών υπεροξειδίου

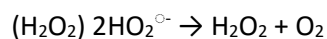


3. Τα ιόντα υδροξυλίου OH^- αντιδρούν με τις οπές παράγοντας ουδέτερες ρίζες υδροξυλίου OH° ($\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$) + $h_{\text{VB}}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^\circ$

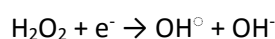
4. Εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου του $\text{O}_2^{\bullet -}$ από τα κατιόντα υδρογόνου



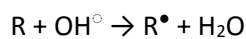
5. Σχηματισμός υπεροξειδίου του υδρογόνου



6. Διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και δεύτερη αναγωγή του οξυγόνου



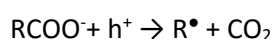
7. Οξείδωση της οργανικής ουσίας από τις ρίζες υδροξυλίου OH°



8. Απ' ευθείας οξείδωση της οργανικής ουσίας από την αντίδραση με τις οπές



Για παράδειγμα, στο στάδιο (8) οι οπές θα μπορούσαν να αντιδράσουν με τα καρβοξύλια και να παραχθεί διοξείδιο του άνθρακα (CO_2):



Το στάδιο της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη αποτελεί το σημαντικότερο στάδιο της φωτοκαταλυτικής διεργασίας [98].

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2. Εισαγωγή

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, συντέθηκαν τρία διαφορετικά είδη δειγμάτων καταλυτών - νανοσυνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας με διασπορά σκόνης καταλύτη. Σκοπός ήταν να ελεγχθούν σε φωτοκαταλυτικές δοκιμές για αποδόμηση ρύπων.

Αρχικός στόχος ήταν τα δείγματα να ελεγχθούν μόνο στην περίπτωση των αέριων ρύπων, αλλά λόγω των καλών αποτελεσμάτων που έδειξαν, απώτερος στόχος έγινε και ο έλεγχός τους σε υδάτινους ρύπους με το σκεπτικό ότι η τελική πρακτική εφαρμογή των υλικών θα είναι σε εξωτερικές πλευρές κτηριακών εγκαταστάσεων, όπου είναι εκτεθειμένες στην ατμόσφαιρα και άρα έρχονται σε επαφή με αέριους αλλά και υδάτινους ρύπους. Έτσι έγινε προσπάθεια να παρασκευαστούν σύνθετα υλικά τα οποία θα μπορούν να υφίστανται σε διάφορες μορφές (στερεή σκόνη, υγρό, gel κ.λπ.) ώστε να υποστούν φωτοκαταλυτικό έλεγχο αέριου και υδάτινου ρύπου, όπου -όπως θα αναφερθεί παρακάτω- απαιτείται κάθε φορά συγκεκριμένη μορφή στο δείγμα.

Παρασκευάστηκαν λοιπόν ίδιας σύνθεσης δείγματα που ελέγχθηκαν σε αέριο αλλά και υδάτινο ρύπο. Η διάταξη της φωτοκατάλυσης προσαρμόστηκε καταλλήλως στην κάθε περίπτωση, όπως θα περιγραφεί παρακάτω, ώστε να μπορεί να γίνει φωτοκατάλυση σε υγρό και αέριο ρύπο.

Μετά τη σύνθεσή τους ακολούθησε χαρακτηρισμός. Η φωτοκαταλυτική διάταξη σχεδιάστηκε και προσαρμόστηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων που έλαβαν χώρα. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η σύνθεση των δειγμάτων και οι πειραματικές διαδικασίες τους.

2.1 Σχεδιασμός διάταξης

Ένα από τα κύρια προβλήματα σε πειραματικές διαδικασίες φωτοκατάλυσης έγκειται στον σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Αυτό οφείλεται κυρίως, στη χαμηλή απόκριση των διαθέσιμων φωτοκαταλυτών στην ορατή ακτινοβολία και στη δυσκολία σχεδιασμού και ανάπτυξης αποδοτικών φωτοαντιδραστήρων. Σε αντίθεση με τους συμβατικούς καταλύτες, η ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη δε γίνεται θερμικά αλλά μέσω απορρόφησης φωτονίων κατάλληλης ενέργειας. Σημαντικό ρόλο επίσης παίζει ο όγκος και το σχήμα του αντιδραστήρα καθώς επίσης και η διαδικασία για την οποία προορίζεται (batch, αδιαλείπτως έργου, κατάλυση υδάτινων/αέριων ρύπων κ.λπ.).

Ο σχεδιασμός της διάταξης και του αντιδραστήρα για τη συγκεκριμένη εργασία έγινε βάσει των απαιτούμενων για συγκεκριμένη φωτοκαταλυτική διαδικασία που θα περιγραφεί παρακάτω. Η διάταξη σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κατάλυση αερίων αλλά και υδάτινων ρύπων.

2.1.1 Κατασκευή φωτοκαταλυτικής διάταξης αερίων ρύπων

Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από γυαλί DURAN boro 3.3 κυλινδρικού σχήματος συνολικού όγκου 4L ενώ αποτελείται από 2 στελέχη, κύριο μέρος και καπάκι. Στο άνω μέρος υπάρχουν 4 κυλινδρικές παροχές-προεξοχές μικρού διαμετρήματος ενώ το καπάκι με το κύριο σώμα κλείνουν ασφαλώς με μεταλλικό δαχτυλίδι. Ο αντιδραστήρας βρίσκεται πάνω σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα όπου είναι τοποθετημένος ακριβώς στο κέντρο από τις πλαϊνές πλευρές και μέσα στον αντιδραστήρα έχει τοποθετηθεί μαγνήτης, προκειμένου με την ανάδευση να επιτευχθεί ομοιογένεια του αερίου μείγματος. Οι εξαγωγές είναι κλεισμένες αεροστεγώς με ultra torr septums όπου στην άκρως αριστερή προεξοχή έχει τοποθετηθεί σωλήνωση εισαγωγής αερίων ρύπων και στην άκρως δεξιά, σωλήνωση εξαγωγής που καταλήγει στη συσκευή μέτρησης (GC). Στην κεντρική προεξοχή μπορεί να τοποθετηθεί ηλεκτρονικό θερμόμετρο όποτε είναι αναγκαίο. Εντός του αντιδραστήρα έχει τοποθετηθεί γυάλινη ιδιοκατασκευή για τη στήριξη των δειγμάτων.



Σχήμα 2.1 Αριστερά : Αντιδραστήρας φωτοκατάλυσης, Δεξιά: Φωτοκαταλυτική διάταξη.

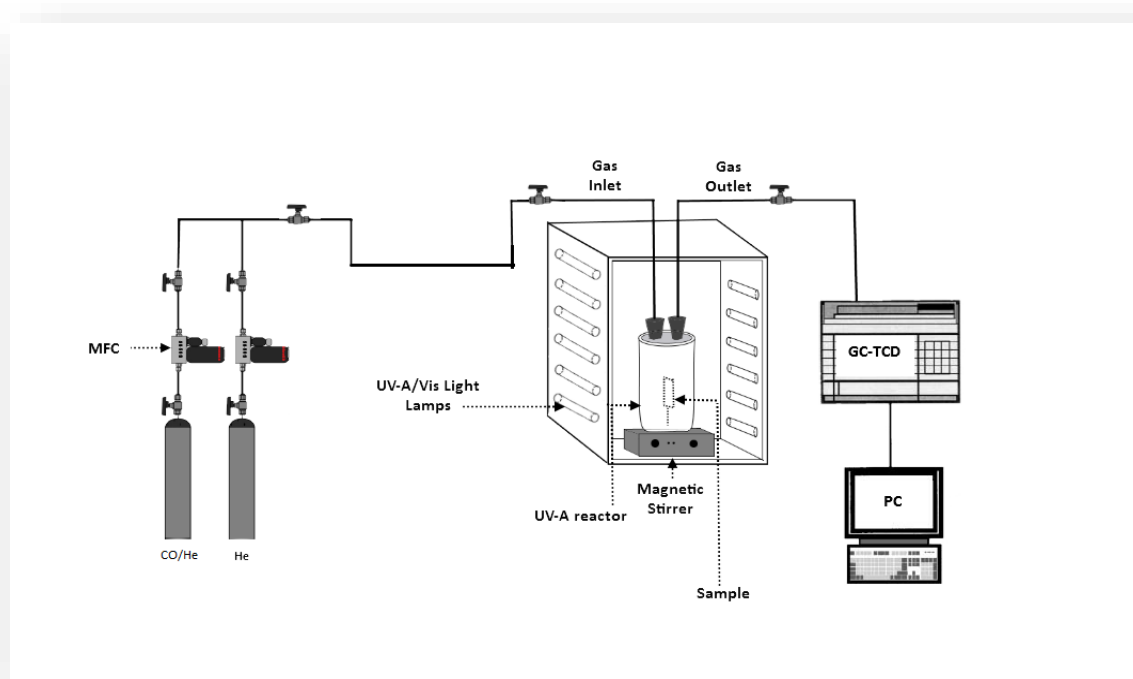
Ο γυάλινος αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος μέσα σε μεταλλικό κουτί 60x50x40 ενώ στις πλαϊνές πλευρές είναι τοποθετημένες παράλληλα και κάθετα 6 λάμπες φωτός PHILIPS P-LS 11W UVA. Οι λάμπες έχουν τοποθετηθεί σε ίσα ύψη και αποστάσεις. Οι εσωτερικές επιφάνειες του

κουτιού είναι επενδεδυμένες με αλουμινοταινία. Οι μετασχηματιστές των λαμπτήρων είναι τοποθετημένοι σε ξεχωριστό κιβώτιο από το οποίο ενεργοποιούνται με διακόπτη. Στα 2 μεταλλικά κουτιά έχουν τοποθετηθεί ανεμιστήρες για την απαγωγή θερμότητας που αναπτύσσουν οι λαμπτήρες προκειμένου να αποφευχθεί βλάβη από υψηλές θερμοκρασίες.

Οι παροχές των αερίων εντός του αντιδραστήρα προέρχονται από φιάλες αερίων υπό πίεση μέσω mass flow controllers οι οποίοι ελέγχονται ηλεκτρονικά και έτσι μπορεί να γίνει ασφαλής παροχή συγκεκριμένων ποσοτήτων αερίων, ενώ μπορεί να ελεγχθεί η ροή και ο χρόνος παροχής.



Σχήμα 2.2 Λάμπες PHILIPS P-LS 11W UVA -Φιάλες αερίων και Mass Flow Controllers.



Σχήμα 2.3 Σχηματική απεικόνιση διάταξης φωτοκατάλυσης αερίων ρύπων.

2.1.2 Κατασκευή φωτοκαταλυτικής διάταξης υδάτινων ρύπων

Η φωτοκαταλυτική διάταξη για τους υδάτινους ρύπους ήταν μια τροποποιημένη μορφή της διάταξης κατάλυσης των αερίων ρύπων. Το εξωτερικό κουτί τοποθετήθηκε επίπεδα με βάση τη στενή μεγάλη του έδρα έτσι ώστε η συστοιχία των λαμπών να βρίσκεται στην οροφή. Οι κάτω λάμπες απομακρύνθηκαν και τοποθετήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας και πάνω σε αυτόν ο αντιδραστήρας των 100ml. Οι λάμπες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 6x11w PHILIPS PL-S UVA. Το κουτί ελέγχου με τους διακόπτες και τους μετασχηματιστές είναι το ίδιο.



Σχήμα 2.4 Εσωτερικό διάταξης φωτοκατάλυσης υδάτινων ρύπων.

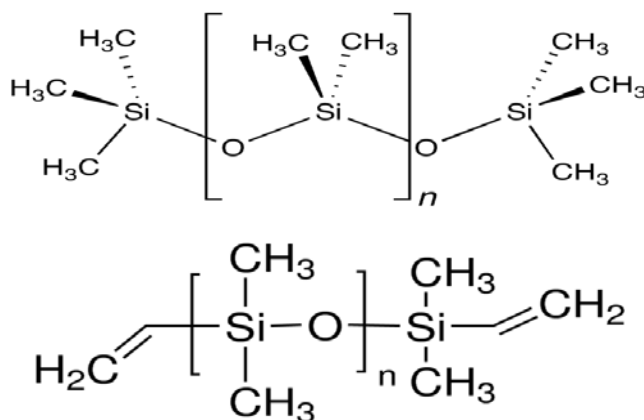
2.2 Παρασκευή δειγμάτων πολυμερικής μήτρας

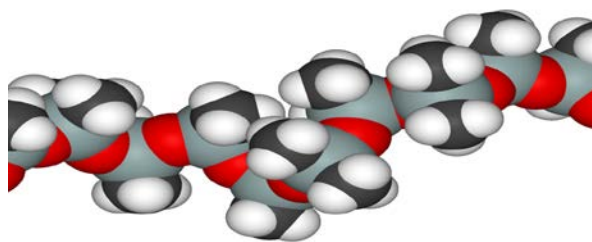
Αρχικά προκειμένου να επιλεγούν τα κατάλληλα πολυμερή προηγήθηκε βιβλιογραφική έρευνα που σκοπό είχε την εύρεση πολυμερών που θα έχουν τις επιθυμητές ιδιότητες για την εφαρμογή των υλικών, αλλά και την καλή «συνεργασία» τους με την Τιτανία. Σε γενικές γραμμές υπήρχε πρόβλημα στην εύρεση κάποιου πολυμερούς που να παρουσιάζει ανθεκτικότητα σε σχέση με την πολύ δραστική Τιτανία. Οι άλλες προϋποθέσεις που τέθηκαν ήταν να είναι κυρίως διαφανές, υδρόφοβο, διαπερατό στη UV, και ανθεκτικό στην ακτινοβολία [9-11,56-58,72-76,99-104].

2.2.1 Παρασκευή συνθέτων πολυμερικής μήτρας πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με νανοσωματίδια Τιτανίας-ΔΕΙΓΜΑ 1

Το TiO_2 , που χρησιμοποιήθηκε ήταν προϊόν της Degussa (P-25) και χρησιμοποιήθηκε όπως παρελήφθη. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, πρόκειται για ένα μίγμα δύο κρυσταλλογραφικών μορφών TiO_2 που αποτελείται από 80% anatase και 20% rutile ενώ η ειδική του επιφάνεια είναι $50 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Η σκόνη του TiO_2 αποτελείται από ακανόνιστα σχηματισμένα σωματίδια διαστάσεων μεταξύ 20 και 40 nm, όπως προκύπτει από μετρήσεις TEM (Transmission Electron Microscopy), και σχηματίζει συσσωματώματα με μέγεθος μεταξύ 50-200 nm.

Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) (C_2H_6OSi)_n ανήκει σε μια ομάδα πολυμερικών ενώσεων οργανοπυριτίου που αναφέρονται συνήθως ως σιλικόνες. Το PDMS είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές πυριτίου, και είναι ιδιαίτερα γνωστό για τις ασυνήθιστες ρεολογικές του ιδιότητες. Είναι οπτικώς διαυγές, αδρανές, μη-τοξικό, μη-εύφλεκτο και ανθεκτικό στη θερμότητα [9-11,56-58,72-76].





Σχήμα 2.5 Χημικός τύπος και Στεreoχημικό μοντέλο της PDMS [56-57].

Χημικά

Πίνακας 2.1 Ποσότητες αντιδραστηρίων για την παρασκευή του δείγματος 1.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
<i>Degussa –P25</i> (TiO ₂)	0,8g
<i>PDMS-vinyl</i> <i>terminated</i>	0,2g
<i>THF (διαλύτης)</i>	20ml

Λοιπός εξοπλισμός

1. Γυάλινοι δειγματοφορείς
2. Ποτήρια ζέσεως
3. Μαγνητικός αναδευτήρας
4. Μαγνήτες
5. Σιφώνιο
6. Πινέλο
7. Διάταξη *deep coating*
8. *Gun heater*
9. Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας
10. Σπάτουλες

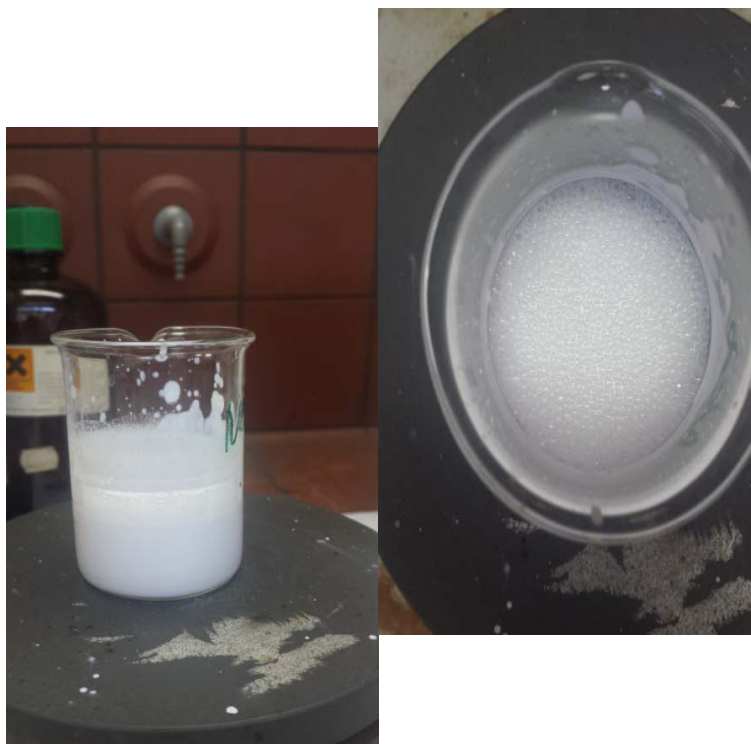
Διαδικασία παρασκευής

Αρχικά σε ποτήρι ζέσης ζυγίστηκε ποσότητα Degussa-P25 ίση με 0,8g επιπλέον προστέθηκαν με σιφώνιο 10ml THF και αφέθηκαν υπό αργή ανάδευση. Παράλληλα σε ποτήρι ζέσης ζυγίστηκε ποσότητα PDMS ίση με 0,2g και επιπλέον προστέθηκαν με σιφώνιο 10ml THF .



Σχήμα 2.6 Πειραματική διάταξη παρασκευής συνθέτων δειγμάτων 1.

Αφέθηκαν υπό δυνατή ανάδευση για 5 λεπτά. Στα 5 λεπτά το ποτήρι που περιείχε το PDMS είχε παγώσει και το πολυμερές είχε αφρίσει και διαλυθεί πλήρως.



Σχήμα 2.7 Μορφή δειγμάτων 1 κατά την πρόοδο της διαδικασίας σύνθεσης.

Κατόπιν, το διαλυμένο PDMS προστέθηκε στο αιώρημα της Τιτανίας, και αφέθηκαν υπό μέτρια ανάδευση για περίπου 1 ώρα με συνεχείς ελέγχους. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης παρατηρήθηκε ότι όταν το ποτήρι πάγωνε λόγω θερμοδυναμικών αντιδράσεων, μετά από λίγα λεπτά το αιώρημα είχε την επιθυμητή μορφή. Ο διαλύτης είχε εξατμιστεί πλήρως και το αιώρημα ήταν σταθερό και πλέον έπαιρνε μια μορφή υδαρούς λεπτόρρευστης λευκής πάστας.



Σχήμα 2.8 Αριστερά: υφή και όψη αιώρηματος λίγο πριν την τελική μορφή του, Δεξιά: Τελική μορφή αιώρηματος έτοιμο προς επίστρωση στα υποστρώματα.

Το μίγμα επιστρώθηκε σε γυάλινα πλακίδια με τη διαδικασία deep coating και στη συνέχεια στεγνώθηκαν με heat gun στους 90°C για μερικά λεπτά.



Σχήμα 2.9 Αριστερά: Διαδικασία επίστρωσης με deep coating. Δεξιά: Τελική μορφή επικαλυμμένου γυάλινου επιστρώματος με αιώρημα με τη διαδικασία deep coating.



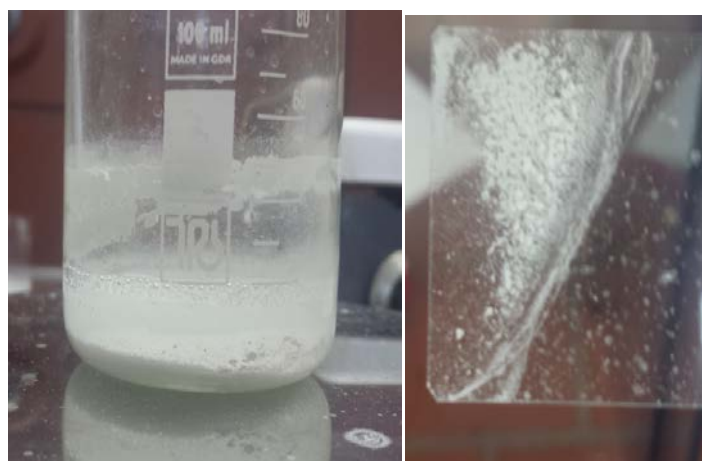
Σχήμα 2.10 Ξήρανση του αιωρήματος στον αέρα προς συλλογή σκόνης δείγματος.

Τα γυάλινα επιστρώματα πριν χρησιμοποιηθούν είχαν πλυθεί με απεσταγμένο νερό και ακετόνη, κατόπιν τοποθετήθηκαν σε ultra sonic bath για 10' και στη συνέχεια έμειναν στον φούρνο στους 100 °C για 1 ώρα. Το αιώρημα που έμεινε στο ποτήρι ξεράθηκε στην ατμόσφαιρα, και την επόμενη μέρα συνελέγη η σκόνη σε δειγματοφορέα προς εξέτασή της στο μικροσκόπιο.

Τα γυάλινα πλακίδια φυλάχτηκαν σε σκοτεινό χώρο, μέχρι να χρησιμοποιηθούν στη διαδικασία της φωτοκατάλυσης, προκειμένου να μην ενεργοποιηθεί ο καταλύτης με το φως.

Αρχικά αντί της Degussa, χρησιμοποιήθηκε μικρομετρική σκόνη Τιτανίας kronos 1077 και επιχειρήθηκε να παρασκευαστεί με την ανωτέρω διαδικασία ίδιας μορφής δείγμα.

Το αποτέλεσμα ήταν ένα μη σταθερό αιώρημα, καθόλου ομοιογενές όπου φαινόταν καθαρά η σκόνη στον πυθμένα και η σιλικόνη να επιπλέει (Σχ.2.11) το οποίο δε μπορούσε να επιστρωθεί πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα. Προφανώς η κοκκομετρία της τιτανίας ήταν αρκετά μεγάλη και το αιώρημα ήταν μη σταθερό.



Σχήμα 2.11 Αριστερά: Μη σταθερό ομογενοποιημένο αιώρημα. Δεξιά: Ατυχής προσπάθεια επίστρωσης αιωρήματος.

2.2.2 Παρασκευή συνθέτων πολυμερικής μήτρας πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με μικροσωματίδια Kronos 1077 Titania -AgNO₃-ΔΕΙΓΜΑ 2

Χημικά

Πίνακας 2.2 Ποσότητες αντιδραστηρίων για την παρασκευή του δείγματος 2.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
AgNO₃ powder	0,8g
PDMS-vinyl terminated	0,2g
THF (διαλύτης)	20ml

Λοιπός εξοπλισμός

- a) Γυάλινοι δειγματοφορείς
- b) Ποτήρια ζέσεως
- c) Μαγνητικός αναδευτήρας
- d) Μαγνήτες
- e) Σιφώνιο

- f) Πινέλο
- g) Gun heater
- h) Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας
- i) Σπάτουλες

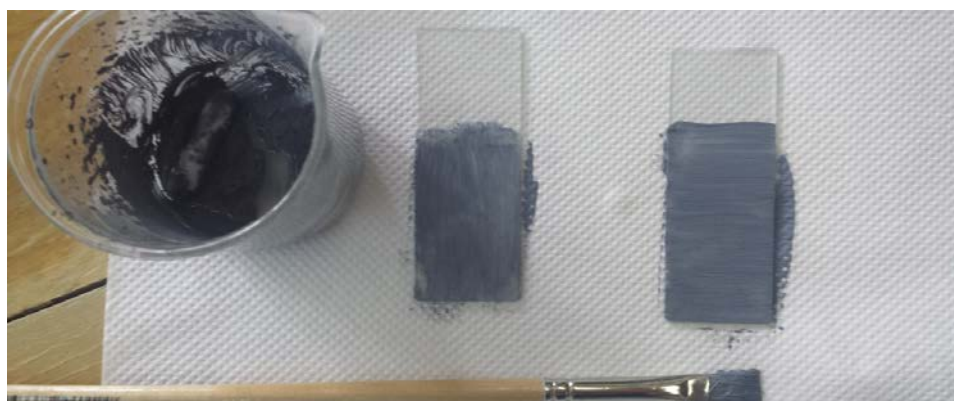
Διαδικασία παρασκευής



Η σκόνη Kronos 1077-AgNO₃ έχει παρασκευαστεί με την τεχνική της ηχοχημείας στο «εργαστήριο τεχνολογίας ανόργανων υλικών» του Ε.Μ.Π.

Η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων αυτών είναι ακριβώς η ίδια που παρουσιάστηκε ανωτέρω (βλ. Παρασκευή συνθέτων πολυμερικής μήτρας πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με νανοσωματίδια TiO₂ -ΔΕΙΓΜΑ 1), με τη μόνη διαφορά της τελικής επίστρωσης πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα που έγινε με πινέλο.

Σχήμα 2.12 Πρόοδος σύνθεσης αιωρήματος PDMS-AgNO₃ powder.



Σχήμα 2.13 Τελική μορφή αιωρήματος PDMS-Kronos 1077- AgNO₃ powder, και επίστρωσή του με πινέλο σε γυάλινο υπόστρωμα.

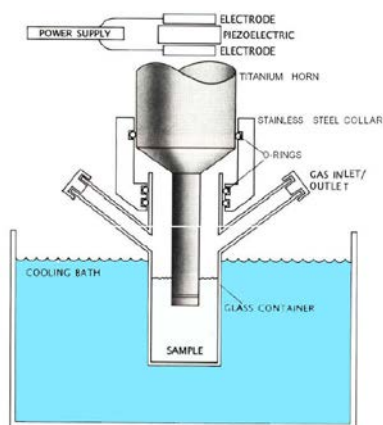
2.2.2.1 Διαδικασία παρασκευής Kronos 1077 Titania-AgNO₃

Η σκόνη Kronos 1077-AgNO₃ παρασκευάστηκε με την τεχνική της ηχοχημείας στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν λίγα λόγια για την πολλά υποσχόμενη τεχνική αυτή.

Για τη σύνθεση του νανοσυνθέτου επελέγη η πολυμερική μήτρα της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης –PDMS ενώ η πειραματική διαδικασία είναι σχεδόν η ίδια με αυτήν που περιγράφεται κατά τη σύνθεση των δειγμάτων 1.

Ο κλάδος που ασχολείται με την επίδραση των υπερηχητικών ακουστικών κυμάτων στις χημικές αντιδράσεις, ονομάζεται Ηχοχημεία. Η ορολογία συμφωνεί με αυτή των ήδη υπάρχουσών τεχνικών που χρησιμοποιούν φως (φωτοχημεία) και ηλεκτρισμό (ηλεκτροχημεία) για να επιτευχθεί χημική ενεργοποίηση. Σε αντίθεση με τις τεχνικές αυτές η Ηχοχημεία δεν απαιτεί κάποιο συγκεκριμένο χαρακτηριστικό του συστήματος που θα ενεργοποιηθεί π.χ. την παρουσία χρωμοφόρου ή αγώγιμου μέσου αντίστοιχα. Για χημικές εφαρμογές, οι υπέρηχοι απαιτούν μόνο την παρουσία ενός υγρού μέσου στο οποίο θα μπορούν να σχηματισθούν κοιλότητες ώστε να μεταδώσουν την ισχύ τους. Επιπρόσθετα, αποτελεί κλάδο της πράσινης χημείας και έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- ✓ Χρήση λιγότερο επικίνδυνων χημικών ουσιών και περιβαλλοντικά φιλικών διαλυτών
- ✓ Ανάπτυξη συνθηκών αντίδρασης με σκοπό την αύξηση της εκλεκτικότητας
- ✓ Ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας και των χημικών μετατροπών
- ✓ Χρήση εναλλακτικών ή ανανεώσιμων πρώτων υλών



Σχήμα 2.14 Διάταξη ηχοβόλησης.

Στην ηχοχημεία τα μόρια υποβάλλονται σε χημική αντίδραση χάρη στην εφαρμογή υπέρηχης ακτινοβολίας (20kHz-10MHz). Το φυσικό φαινόμενο που είναι υπεύθυνο για την ηχοχημική διεργασία είναι η ακουστική σπηλαίωση η οποία συμβαίνει σε συγκεκριμένα σημεία του διαλύματος. Προκειμένου για την επίτευξη της ηχοχημικής αντίδρασης έχουν αναπτυχθεί πολλές θεωρίες που σχετίζονται με σχάση των χημικών δεσμών, συμφωνούν όμως σε ένα

βασικό σημείο: το κύριο γεγονός είναι η δημιουργία, η ανάπτυξη και η κατάρρευση μιας φυσαλίδας που δημιουργείται στο υγρό.

Η ανάπτυξη της φυσαλίδας συμβαίνει μέσω της διάχυσης του διαλύτη στον όγκο της φυσαλίδας. Το τελευταίο στάδιο είναι η κατάρρευση της φυσαλίδας, που συμβαίνει όταν το μέγεθός της φτάσει στη μέγιστη τιμή της.

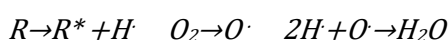
Η έννοια του θερμού σημείου –hot spot

Η έννοια του θερμού σημείου αναφέρει ότι όταν μια φυσαλίδα καταρρεύσει οι χημικοί δεσμοί διασπώνται και κατά το σχάσιμο της φυσαλίδας, σ' αυτήν τη μικρή περιοχή που βρίσκεται δημιουργούνται παροδικά, σε χρόνο που διαρκεί νανοδευτερόλεπτα, πολύ υψηλές θερμοκρασίες 5000-25000 K, ενώ ταυτόχρονα δημιουργούνται και πολύ μεγάλοι ρυθμοί ψύξης της τάξης των 10^{11} K/s, αφού το διάλυμα που περιβάλλει το σημείο αυτό είναι σε πολύ μικρότερη θερμοκρασία. Οι μεγάλοι ρυθμοί ψύξης καταστρέφουν την οργάνωση και την κρυσταλλικότητα των προϊόντων.

Οι ταχείες κινητικές δεν ευνοούν την ανάπτυξη πυρήνων σταθερής δομής και με κάθε κατάρρευση φυσαλίδας τα κέντρα που δημιουργούνται καταστρέφονται άμεσα.

Οι ηχοχημικές αντιδράσεις παράγουν σε κάθε περίπτωση προϊόντα της τάξης των νανομέτρων. Μπορεί να είναι άμορφα ή κρυσταλλικά σε λιγότερες περιπτώσεις και αυτό έχει να κάνει με το αν το διάλυμα θα είναι πτητικό ή όχι. Τα προϊόντα επίσης μπορούν να διαφέρουν ως προς τη μορφολογία, δηλαδή αν θα έχουν σφαιρική ή σχεδόν σφαιρική μορφή.

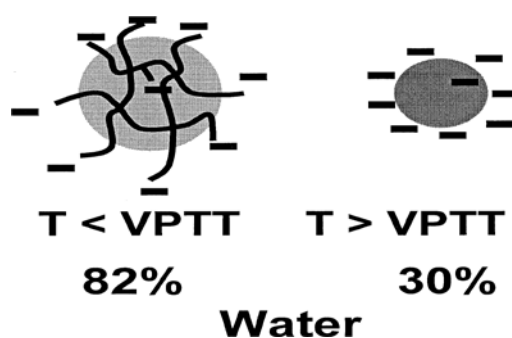
Οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις όμως που γίνονται με υπερήχους είναι της τάξης των 20kHz και άνω προκειμένου να επιτευχθεί το φαινόμενο της σπηλαίωσης. Γενικά όλες οι ηχοχημικές αντιδράσεις μπορούν να εξηγηθούν με έναν βασικό μηχανισμό, το βασικό στάδιο του οποίου είναι η αφαίρεση ενός υδρογόνου από το διαλύτη ή το υπόστρωμα. Η ακόλουθη στοιχειώδης αντίδραση είναι δυνατό να συμβεί στη φυσαλίδα, οδηγώντας στη δημιουργία ενός μορίου νερού.¹



¹ Μπόζες Γ., Σακκάς Π., Αργυρούσης Χ., Σουρκούνη Γ., Ηχοχημική σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του Μολυβδενίου και αναπόθεσή τους σε σκόνες ανόδου SOFC, 9^ο ΠΕΣΧΜ, 2013

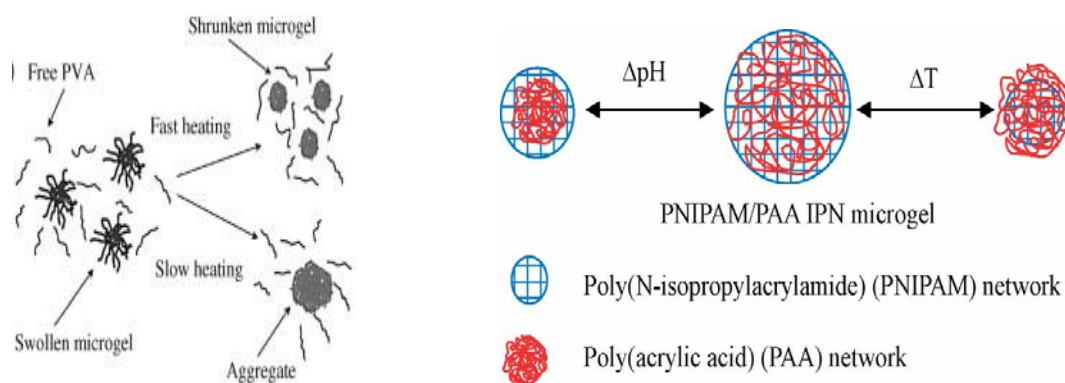
2.2.3 Παρασκευή συνθέτων πολυμερικής μήτρας (Πολυ (N-ισοπροπυλακρυλαμιδίου) με Degussa nanopowder-ΔΕΙΓΜΑ 3

Το p-NIPAM είναι ένα μη ιονικό πολυμερές και τυπικά, παρασκευάζεται με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. Σε υδατικά διαλύματα το p-NIPAM εμφανίζει μια αναστρέψιμη και συνεχή μεταβολή του όγκου του και κατά συνέπεια της υδροδυναμικής ακτίνας του περίπου στους 32 °C .



Σχήμα 2.15 Μεταβολή όγκου σωματιδίου μικροπηκτής σε σχέση με τη θερμοκρασία.

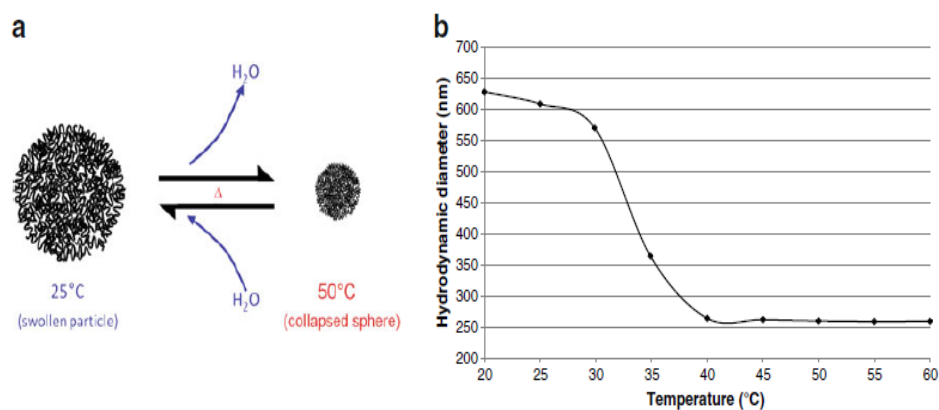
Οι Cross-linked μικροπηκτές του PNIPAM παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Συνήθως παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας ένα διβινυλο- παράγοντα διασταύρωσης ώστε να σχηματιστεί ένα δίκτυο αλυσίδων.



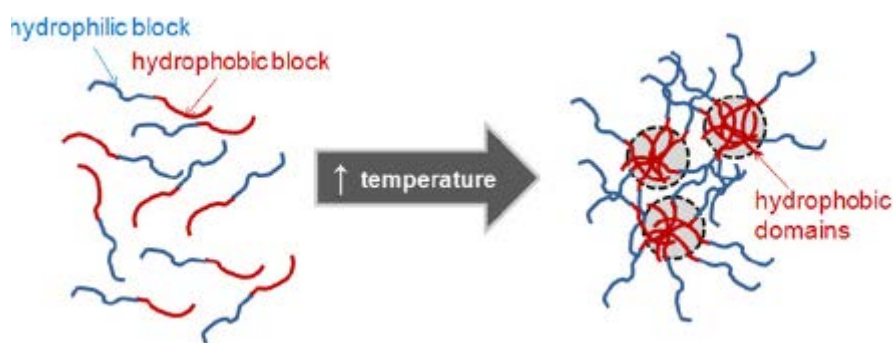
Σχήμα 2.16 Αριστερά: Σχηματική αναπαράσταση της συμπεριφοράς μικροπηκτής σε σχέση με την αλλαγή της θερμοκρασίας [8], Δεξιά: ip-microgel pnipam-AAc [<http://onlinelibrary.wiley.com>].

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε η προσπάθεια σύνθεσης του πολυμερούς και εκμετάλλευσης του πορώδους του τρισδιάστατου δικτύου αλυσίδων του microgel, προκειμένου να ενσωματωθούν νανοσωματίδια τιτανίας. Γραμμικές αλυσίδες πολύ-(ακρυλικού οξέος) εισήχθησαν εντός των μικροπηκτών p-NIPAM για να προωθούν την ένταξη του TiO_2 εντός του πολυμερούς. Το πολύ-(ακρυλικό οξύ) είναι ένας πολύ γνωστός τροποποιητής επιφανειών οξειδίου μετάλλου όπως αλουμίνα, πυριτία, τιτανία. Έτσι, η μορφή του microgel που συντέθηκε ήταν ένα IP-microgel (interpenetrating polymer network

microgel) όπως φαίνεται και στο Σχ.2.16 δεξιά. Ουσιαστικά πρόκειται για δύο διαφορετικά δίκτυα που είναι «αλληλένδετα» και διεισδύει το ένα μέσα στο άλλο, σχηματίζοντας ένα νέο πλέγμα, που περιλαμβάνει και τα δύο δίκτυα. Τα δύο αυτά δίκτυα, μπορούν να συμπλεχθούν μερικώς ή ολικώς, χωρίς όμως να συνδέονται μεταξύ τους με κάποιο χημικό δεσμό [99-100].



Σχήμα 2.17 (α) Τυπική συμπεριφορά θερμοαποκρίσιμου πολυμερούς μικροπηκτής σε σχέση με τη θερμοκρασία, (β) μεταβολή της υδροδυναμικής του ακτίνας σε σχέση με τη θερμοκρασία [17].

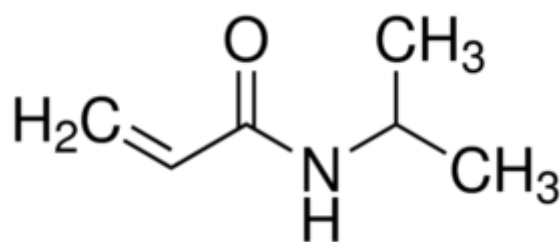


Σχήμα 2.18 Συμπεριφορά υδρόφιλων και υδρόφοβων ομάδων σε σχέση με τη θερμοκρασία [15].

Χημικά

Για την παρασκευή της πολυμερικής μήτρας

1. Ισοπροπυλακρυλαμίδιο N-Isopropylacrylamide- Nipam



Σχήμα 2.19 Χημική δομή του Nirpat από την εταιρία Sigma - Aldrich.

Χρησιμοποιήθηκε ως μονομερές.

Τύπος: C₆H₁₁NO

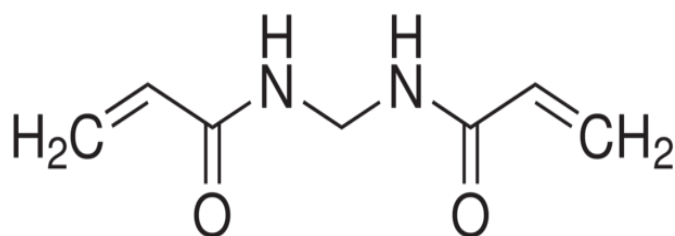
Μοριακό βάρος: 113,16 g/mol

2. N, N'-μεθυλενοδισακρυλαμίδιο (N,N'-Methylenebisacrylamide) - MBA

Χρησιμοποιήθηκε ως μέσο για τη δημιουργία σταυροδεσμών του δικτύου. Διατηρήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C.

Τύπος: C₇H₁₀N₂O₂

Μοριακό βάρος: 154,17 g/mol



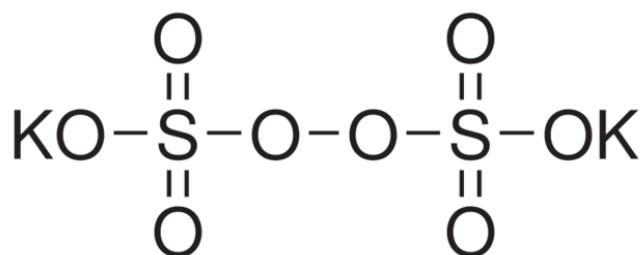
Σχήμα 2.20 Χημική δομή του MBA από την εταιρία Sigma - Aldrich.

3. Υπερθειικό Κάλιο (Potassium persulfate) - KPS

Χρησιμοποιήθηκε ως εκκινητής.

Τύπος: K₂S₂O₈

Μοριακό βάρος: 270,32 g/mol

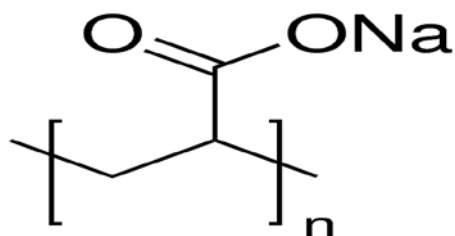


Σχήμα 2.21 Χημική δομή του KPS από την εταιρία Sigma - Aldrich.

4. Πολυ-Ακρυλικό Νάτριο ή Άλας Νατρίου του Πολυακρυλικού Οξέος (Sodium Acrylate)-SA,PAAc.

Χρησιμοποιήθηκε ως ανιοντικός ηλεκτρολύτης και είναι άκρως υδρόφιλο.

Τύπος: (C₃H₃NaO₂)_n



Σχήμα 2.22 Χημική δομή του PAAc από την εταιρία Sigma - Aldrich.

5. Degussa p-25 titania

Μοριακό βάρος: 79,87 g/mol

Τύπος: TiO₂

Πίνακας 2.3 Ποσότητες αντιδραστηρίων για την παρασκευή του δείγματος 3.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
Niram	1g
MBA	0,04g
PAAc	1,5g

<i>KPS</i>	<i>0,02g</i>
<i>H₂O</i>	<i>200ml</i>

Λοιπός εξοπλισμός

- ✓ Θερμαινόμενη συσκευή μαγνητικής ανάδευσης με κυλινδρικό μαγνήτη ανάδευσης με επικάλυψη πολυτετραφθοροαιθυλενίου.
- ✓ Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας.
- ✓ Φιάλη αερίου αζώτου για τη διαδικασία απαέρωσης του δείγματος.
- ✓ Σύριγγες πολυπροπυλενίου των 5 ml.
- ✓ Λουτρό ελαίου.
- ✓ Γυάλινη φιάλη αντίδρασης.
- ✓ Σπάτουλες.
- ✓ Γυάλινα φιαλίδια των 15 ml για αραιωμένα διαλύματα.
- ✓ Γυάλινα ποτήρια ζέσεως.
- ✓ Βελόνα και σωλήνας για παροχή αερίου αζώτου.
- ✓ Γυάλινο χωνί για την εισαγωγή χημικών ουσιών στη φιάλη αντίδρασης.
- ✓ Γυάλινες κυψελίδες για την εισαγωγή του δείγματος στο θάλαμο μέτρησης του οργάνου δυναμικής σκέδασης φωτός.
- ✓ Septum για το «σφράγισμα» της φιάλης αντίδρασης.
- ✓ Δις απεσταγμένο νερό.
- ✓ Θερμόμετρο υδραργύρου ή ηλεκτρονικό για έλεγχο της θερμοκρασίας του δείγματος κατά τον πολυμερισμό.
- ✓ Λουτρό πάγου για τον τερματισμό πολυμερισμού.
- ✓ HCL 37% v/v
- ✓ Παραφίλμ για τη στεγανοποίηση δειγμάτων και χημικών ουσιών κατά την παραμονή τους στο ψυγείο.
- ✓ Πλαστικά φιαλίδια με πώμα για την αποθήκευση και παραμονή των δειγμάτων στο ψυγείο.

Διαδικασία παρασκευής

Αρχικά αφού καθαρίστηκαν και αποστειρώθηκαν τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν, ζυγίστηκε η ποσότητα του μονομερούς (niram), SA, KPS, MBA σε ζυγό ακριβείας. Αρχικά τοποθετήθηκε στη σφαιρική δόξα φιάλη το niram, το mba, και το SA, και συμπληρώθηκε διαλύτης 190ml δηλαδή δις απεσταγμένο νερό. Το τελικό διάλυμα είχε υπολογιστεί για $V=200\text{ml}$.



Σχήμα 2.23 Εξοπλισμός για σύνθεση δειγμάτων 3.



Σχήμα 2.24 Αντιδραστήρια για τη σύνθεση πολυμερούς p-Niram.

Η σφαιρική φιάλη σφραγίστηκε με septum και βυθίστηκε σε λουτρό ελαίου το οποίο βρισκόταν σταθερά σε θερμοκρασία 80°C πάνω σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα, προς απαέρωση με μέτρια ροή αερίου αζώτου για 45' και υπό μέτρια ανάδευση. Από τη στενή προεξοχή της φιάλης εισήχθη η βελόνα με την παροχή του αζώτου, ενώ από τη φαρδιά προεξοχή εξαγωγή οξυγόνου όπως φαίνεται στη φωτογραφία. Μετά την πάροδο των 45' η παροχή αζώτου και η εξαγωγή του οξυγόνου αφαιρέθηκαν, και εισήχθη ενέσιμα ο εκκινητής.

Ο εκκινητής kps, είχε διαλυθεί σε 10ml νερό και είχε κρατηθεί σε γυάλινο φιαλίδιο. Μετά την εισαγωγή του στη φιάλη ξεκίνησε ο πολυμερισμός κατακρήμνισης (βλ. κατωτέρω) για 5 ώρες.

Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σταθερά στους 80 °C υπό δυνατή ανάδευση. Μετά την εισαγωγή του εκκινητή το διάλυμα άσπρισε και άφρισε, δείγμα του ότι ο πολυμερισμός (βλ. 2.2.3.1 Διαδικασία Πολυμερισμού «Κατακρήμνισης») είχε ξεκινήσει επιτυχώς όπως φαίνεται και στη φωτογραφία.



Σχήμα2.25 Πρόοδος πολυμερισμού: Αριστερά πριν την ένεση εκκινητή. Δεξιά μετά την ένεση εκκινητή, παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα.

Μετά την πάροδο των 5 ωρών η σφαιρική φιάλη απομακρύνθηκε από το λουτρό ελαίου και ο πολυμερισμός τερματίστηκε σε λουτρό πάγου. Το πολυμερές φυγοκεντρήθηκε 3 φορές στις 6000 στροφές για 15' κάθε φορά, και έτσι απομακρύνθηκαν τα σύμπλοκα. Το δείγμα φυλάχτηκε στο ψυγείο στους 4 °C.



Σχήμα 2.26 Τερματισμός πολυμερισμού σε λουτρό πάγου.

2.2.3.1 Διαδικασία Πολυμερισμού «Κατακρήμνισης»

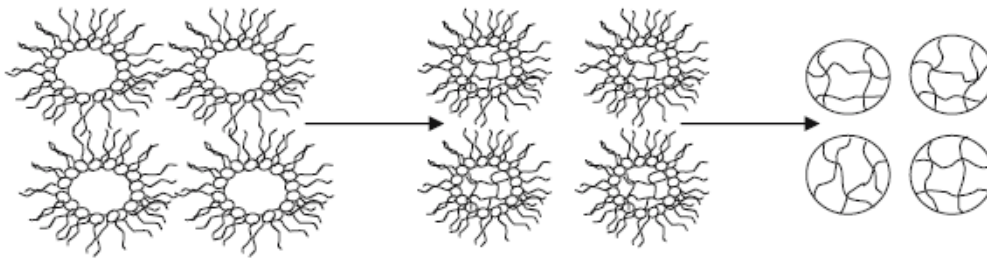
Η τεχνική του πολυμερισμού κατακρήμνισης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την παρασκευή μικροπηκτών p-NIPAM [21,36,39,43], αλλά αρχικά χρησιμοποιήθηκε από τον *Philip Chibante* το 1978.

Ειδικότερα στον πολυμερισμό κατακρήμνισης (precipitation polymerization), η θερμοκρασία πολυμερισμού είναι 50–80°C (στη δική μας περίπτωση σταθερά 80°C), και είναι αρκετά πάνω από τη θερμοκρασία όπου παρουσιάζεται LCST [39,105].

Σύμφωνα με τους *C. Cheng, A. Pich* (2012), και *A. Pich, W. Richtering* (2010) [39,105], τα «πρόδρομα» μπορούν να αναπτυχθούν με τους ακόλουθους τρόπους:

Μονομερές ο παράγοντας δημιουργίας σταυροδεσμών, και ο εκκινητής διαλύονται όλα στο νερό. Ο πολυμερισμός ξεκινάει με τη διάσπαση του υδροδιαλυτού εκκινητή στο νερό και τη δημιουργία ελεύθερων ριζών. Τα μονομερή «δέχονται επίθεση» από τις ελεύθερες ρίζες και έτσι οι πολυμερικές αλυσίδες αρχίζουν να αναπτύσσονται. Στην περίπτωση του ισοπροπυλακρυλαμιδίου, οι πολυμερικές αλυσίδες «καταρρέουν», όταν φτάσουν ένα συγκεκριμένο μήκος και λειτουργούν ως «πρόδρομα». Αυτό συμβαίνει επειδή συνήθως με συσσωμάτωσή τους για να σχηματίσουν μεγάλα κολλοειδή σταθερά πολυμερικά σωματίδια.

- Με απορρόφηση στην επιφάνεια των ήδη υφισταμένων πολυμερικών σωματιδίων.
- Με ανάπτυξη όταν προστίθενται νέα πολυμερή ή μακρόριζες.



Σχήμα 2.27 Διογκωμένη μορφή σωματιδίων με το επιφανειοδραστικό στην επιφάνεια, και πορεία μέχρι την απομάκρυνσή του. Τέλος, σωματίδια στη συρρικνωμένη μορφή [39].

Οι μικροπηκτές σταθεροποιούνται με ηλεκτροστατικούς μηχανισμούς όταν φτάσουν σε ένα κρίσιμο μέγεθος. Σ' αυτό το στάδιο οι μικροπηκτές έχουν λείες επιφάνειες και βρίσκονται σε μια κατάσταση συρρίκνωσης, αλλά εξακολουθούν να περιέχουν λίγο νερό στο εσωτερικό τους, δηλαδή δεν είναι «συμπαγείς».

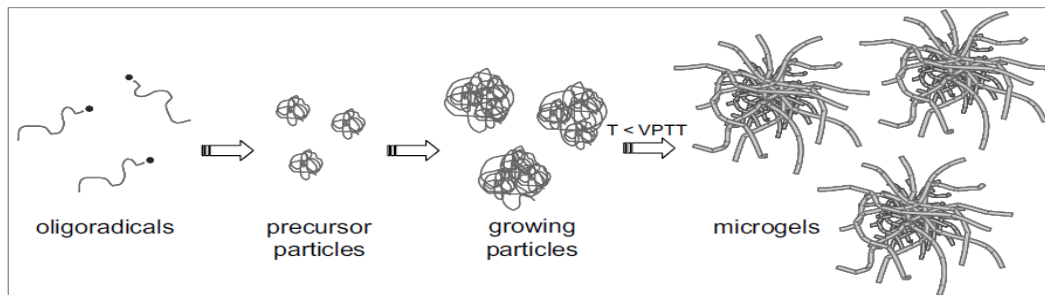
Όταν η αντίδραση λάβει τέλος, τα σωματίδια αυτά μπορούν να διογκώνονται σε θερμοκρασία δωματίου. Σε θερμοκρασίες κάτω από την VPTT, οι μικροπηκτές σταθεροποιούνται με στερεοχημικούς μηχανισμούς, δηλαδή με τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του πολυμερούς και του νερού. Ο παράγοντας της δημιουργίας σταυροδεσμών κατά την παρασκευή μικροπηκτών, προστατεύει τη μικροπηκτική από τη διάλυσή της στο νερό σε χαμηλές θερμοκρασίες [39,105].

Σύμφωνα με τους C. Cheng και A. Pich (2012) και A. Pich , W. Richtering (2010), [39,105]. μπορούμε να πούμε ότι τα πλεονεκτήματα του πολυμερισμού κατακρήμνισης για τη δημιουργία μικροπηκτών *p-niram* είναι τα εξής:

- Η διεργασία πολυμερισμού μπορεί να διεξάγεται κατά παρτίδες ή με συνεχή διαδικασία, το οποίο καθιστά δυνατή τη βελτιστοποίηση των συνθηκών της αντίδρασης και έτσι μπορούμε να δημιουργήσουμε μια μικροπηκτική με επιθυμητές ιδιότητες.
- Τα σωματίδια έχουν μια πολύ στενή κατανομή μεγέθους.
- «Το μέγεθος της μικροπηκτικής» μπορεί να ελέγχεται σε ένα ευρύ φάσμα (από 50nm έως 3μm) με την προσθήκη τασιενεργών ή συμμοномерών.
- Διαφορετικά συμμοномерή μπορούν να ενσωματωθούν στο δίκτυο των μικροπηκτών κατά τη διεργασία του πολυμερισμού.

Παρ' όλα αυτά η διαδικασία πολυμερισμού κατακρήμνισης παρουσιάζει και μερικούς περιορισμούς.

- Nanogels με μέγεθος κάτω από 50nm είναι δύσκολο να παρασκευασθούν μ' αυτή τη μέθοδο.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο υλικά που αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, επομένως η ενσωμάτωση βιολογικών μακρομορίων δεν είναι δυνατή.
- Μετά τη διαδικασία πολυμερισμού εξακολουθεί να υφίσταται ένα μη διασταυρωμένο κολλοειδές τμήμα.



Σχήμα 2.28 Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού μικροπηκτής με πολυμερισμό κατακρήμνισης [39,105].

Γενικά, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή microgels είναι πολυάριθμες, κάθε προσέγγιση έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα ανάλογα τις επιθυμητές ιδιότητες ή εφαρμογή. Η συνθετική μέθοδος θα πρέπει επίσης να δώσει μονοδιάσπαρτα microgels σε μεγέθη και μορφολογία σωματιδίων. Σύμφωνα με τους L. Andrew Lyon et al., η πιο συνήθης τεχνική για τη σύνθεση μικροπηκτών pNipam από το 1986 και μετά είναι ο πολυμερισμός κατακρήμνισης.

Κατά τη μέθοδο αυτή το μονομερές και ο παράγοντας σταυροδεσμών (cross linker, στη δεδομένη περίπτωση MBA) διαλύονται στο νερό, και το διάλυμα αυτό θερμαίνεται υπο ατμόσφαιρα αζώτου ~70 °C, και ακολουθεί η προσθήκη του εκκινητή (υπερθειικό κάλιο-KPS). Η μέθοδος τυπικά καταλήγει σε microgels με ένα στενό μέγεθος διασποράς σωματιδίων και σχετικά εύκολα ελεγχόμενο μέγεθος σωματιδίων.

Για τη σύνθεση μικρότερων σωματιδίων, τα πρόδρομα σωματίδια μπορούν να σταθεροποιηθούν νωρίτερα με την προσθήκη ενός ιονικού επιφανιοδραστικού. Η ποσότητα του επιφανιοδραστικού αλλά και του εκκινητή είναι παράγοντες ο οποίοι παίζουν σημαντικό ρόλο στο μέγεθος των σωματιδίων. Ένα από τα μειονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι η σχετικά υψηλή θερμοκρασία που χρησιμοποιείται και οι απαιτήσεις για τον διαχωρισμό του πολυμερούς κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Αυτά τα προβλήματα μπορούν να ξεπεραστούν χρησιμοποιώντας τον πολυμερισμό αντίστροφου μίνι-γαλακτώματος όπου στο υδατικό διάλυμα όλων των μονομερών προστίθεται ποσότητα επιφανιοδραστικού αδιάλυτου στο νερό-φάση ελαίου, και αναδέυεται για να σχηματίσει

ένα θερμοδυναμικά σταθερό γαλάκτωμα. Σύμφωνα με τους Nicolas Sansona and Jutta Rieger, η επιλογή του πολυμερισμού εξαρτάται σαφώς από τη φύση των μονομερών. Έτσι η σύνθεση μικροπητών που αποτελούνται από ένα υψηλό ποσοστό υδρόφιλου (ιονικού) μονομερούς, γενικά πραγματοποιείται σε υδατικά σταγονίδια σε αντίστροφο γαλάκτωμα, σε οργανικούς διαλύτες ή έλαια, ενώ υδρόφοβα μονομερή μπορούν να πολυμεριστούν με πολυμερισμό γαλακτώματος λάδι/νερό σε διαλύτη νερό.

Στην περίπτωση του πολυμερισμού του μίνι γαλακτώματος το μονομερές δεν είναι διαλυτό αλλά διασκορπίζεται με τη βοήθεια ενός επιφανειοδραστικού στη συνεχή φάση δηλαδή στο νερό, στην περίπτωση γαλακτωμάτων λάδι/νερό, ή σε λάδι στην περίπτωση νερό/λάδι (αντίστροφο γαλάκτωμα-inverse emulsion). Η διαφορά μίνι γαλακτώματος και γαλακτώματος είναι το μέγεθος της αρχικής διεσπαρμένης φάσης.²

2.2.3.2 Παρασκευή αιωρήματος Degussa titania

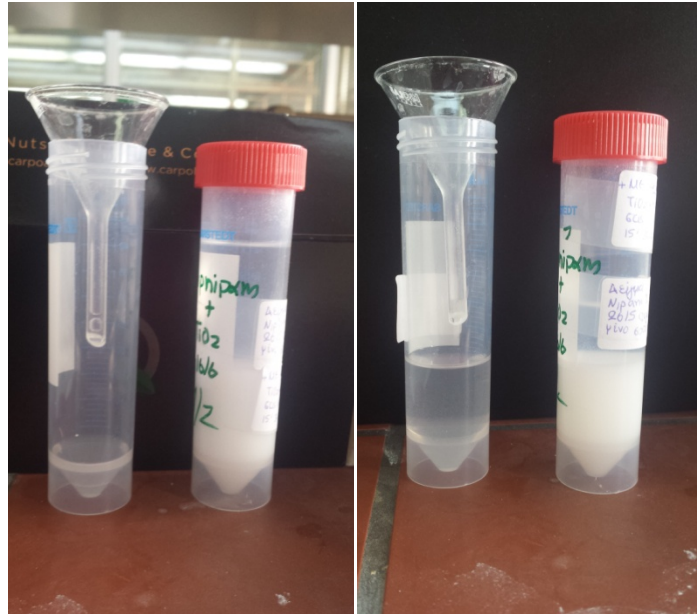
Για την παρασκευή του αιωρήματος της τιτανίας, ζυγίστηκε ποσότητα ίση με 50% του κλάσματος μάζας του πολυμερούς σε απιονισμένο νερό. Το pH του αιωρήματος ήταν κοντά στο 6 λόγω του ότι το ισοηλεκτρικό σημείο (isoelectric point) της τιτανίας Degussa είναι γνωστό και είναι κοντά στο 6.2, οπότε και προστέθηκε HCl 37% v/v ώστε να σταθεροποιηθεί το pH στο 1.5 προκειμένου να διατηρήσει ένα θετικό φορτίο στην επιφάνεια των σωματιδίων. Μεγάλα συσσωματώματα στο αιώρημα απομακρύνθηκαν με φυγοκέντρηση, έτσι ώστε να ληφθεί ένα πιο ομοιογενές αιώρημα με διασπορά του TiO₂ (99-104)³.

2.2.3.3 Παρασκευή συνθέτου microgel p-Nipam-Degussa

Το αιώρημα της τιτανίας αναμείχτηκε με το microgel p-Nipam με απλή ανάδευση για λίγη ώρα, ενώ στο τέλος το pH ορίστηκε ~6. Το υπερκείμενο υγρό απομακρύνθηκε [99-104].

² L. Andrew Lyon,* Zhiyong Meng, Neetu Singh, Courtney D. Sorrelland Ashlee St. John Thermoresponsive microgel-based materials, Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 865–874 | 865

³ Συντέθηκαν και δείγματα αναλογίας κλάσματος μάζας 10% και 75% τα οποία θα εξεταστούν σε βάθος χρόνου.



Σχήμα 2.29 Νανοςύνθετο *p-Niram-Degussa* (λευκό χρώμα), απομάκρυνση υπερκείμενου υγρού (διάφανο χρώμα).

2.2.3.4 Επίστρωση σύνθετου πολυμερούς σε γυάλινο υπόστρωμα

Η επίστρωση του εναιωρήματος του σύνθετου *p-Niram-Degussa* έγινε πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα με deep coating.

Παρασκευή δειγμάτων για κατάλυση υδάτινου ρύπου

2.3 Παρασκευή σύνθετων δειγμάτων καταλύτη πολυμερικής μήτρας

Τα δείγματα γι' αυτή την εφαρμογή δηλαδή για την κατάλυση υδάτινων ρύπων συντέθηκαν περίπου με τον ίδιο τρόπο όπως στην παράγραφο 2.2 με τη μόνη διαφορά την τελική τους μορφή.

2.3.1 Παρασκευή δείγματος 1- PDMS-Degussa powder

Η διαδικασία παρασκευής του δείγματος αυτού, είναι σχεδόν η ίδια με αυτή που περιγράφηκε στο 2.2.1 με κάποιες μικροδιαφορές.

Ειδικότερα το TiO_2 που χρησιμοποιήθηκε ήταν προϊόν της Degussa (P-25) και χρησιμοποιήθηκε όπως παρελήφθη. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, πρόκειται για ένα μίγμα δύο κρυσταλλογραφικών μορφών TiO_2 που αποτελείται από 80% anatase και 20% rutile ενώ η ειδική του επιφάνεια είναι $50 \pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Η σκόνη του TiO_2 αποτελείται από

ακανόνιστα σχηματισμένα σωματίδια διαστάσεων μεταξύ 20-40 nm, όπως προκύπτει από μετρήσεις TEM (Transmission Electron Microscopy), και σχηματίζει συσσωματώματα με μέγεθος μεταξύ 50-200 nm .

Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) ανήκει σε μια ομάδα πολυμερικών ενώσεων οργανοπυριτίου που αναφέρονται συνήθως ως σιλικόνες. Το PDMS είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές πυριτίου, και είναι ιδιαίτερα γνωστό για τις ασυνήθιστες ρεολογικές του ιδιότητες. Είναι οπτικώς διαυγές, αδρανές, μη-τοξικό, μη-εύφλεκτο και ανθεκτικό στη θερμότητα [9-11,56-58,72-76].

Χημικά

Πίνακας 2.4 Ποσότητες αντιδραστηρίων για την παρασκευή του δείγματος 1.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
<i>Degussa P-25 (TiO₂)</i>	<i>0,8g</i>
<i>PDMS-vinyl terminated</i>	<i>0,2g</i>
<i>THF (διαλύτης)</i>	<i>20ml</i>

Λοιπός εξοπλισμός

1. Ποτήρια ζέσεως
2. Μαγνητικός αναδευτήρας
3. Μαγνήτες
4. Σιφώνιο
5. Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας

Διαδικασία παρασκευής

Αρχικά σε ποτήρι ζέσης ζυγίστηκε ποσότητα Degussa P-25 ίση με 0,8g επιπλέον προστέθηκαν με σιφώνιο 10ml THF και αφέθηκαν υπό αργή ανάδευση. Παράλληλα σε ποτήρι ζέσης ζυγίστηκε ποσότητα PDMS ίση με 0,2g και επιπλέον προστέθηκαν με σιφώνιο 10ml THF.

Αφέθηκαν υπό δυνατή ανάδευση για 5 λεπτά. Στα 5 λεπτά το ποτήρι που περιείχε το PDMS είχε παγώσει και το πολυμερές είχε αφρίσει και διαλυθεί πλήρως.

Κατόπιν, το διαλυμένο PDMS προστέθηκε στο αιώρημα της τιτανίας, και αφέθηκαν υπό μέτρια ανάδευση για περίπου 1 ώρα με συνεχείς ελέγχους. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης παρατηρήθηκε ότι όταν το ποτήρι πάγωνε, λόγω θερμοδυναμικών αντιδράσεων, μετά από λίγα λεπτά το αιώρημα είχε την επιθυμητή μορφή. Ο διαλύτης είχε εξατμιστεί πλήρως και το αιώρημα ήταν σταθερό και πλέον έπαιρνε μια μορφή υδαρούς λεπτόρρευστης λευκής πάστας.

Το αιώρημα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και ξηράθηκε προς δημιουργία λεπτόκοκκης σκόνης. Η σύνθετη σκόνη πολυμερούς- καταλύτη συνελέγη προς διαδικασία φωτοκαταλυτικού ελέγχου.

2.3.2 Παρασκευή δείγματος 2- PDMS-AgNO₃ Powder

Χημικά

Πίνακας 2.5 Ποσότητες αντιδραστηρίων για την παρασκευή του δείγματος 2.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
AgNO₃ powder	0,8g
PDMS-vinyl terminated	0,2g
THF (διαλύτης)	20ml

Λοιπός εξοπλισμός

- a) Ποτήρια ζέσεως
- b) Μαγνητικός αναδευτήρας
- c) Μαγνήτες
- d) Σιφώνιο
- e) Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας

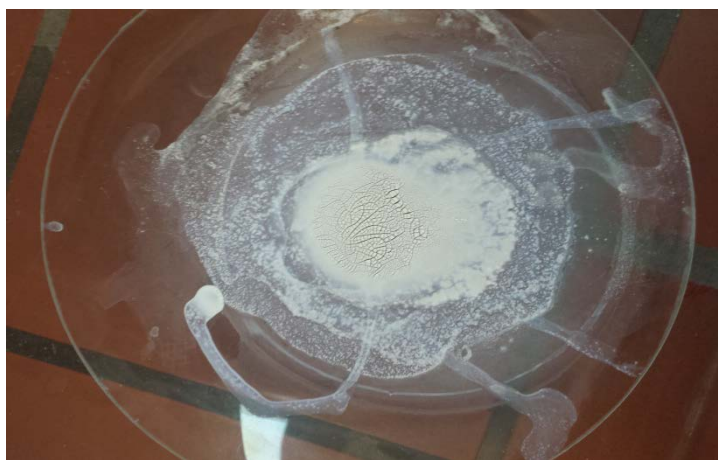
Διαδικασία παρασκευής

Η σκόνη κρονος 1077-AgNO₃ έχει παρασκευαστεί με την τεχνική της ηχοχημείας όπως αναφέρεται στο 2.2.2.1 στο «εργαστήριο τεχνολογίας ανόργανων υλικών» του Ε.Μ.Π.

Η διαδικασία παρασκευής των συνθέτων πολυμερούς σκόνης kropon 1077- AgNO₃ δειγμάτων αυτών είναι ακριβώς η ίδια που παρουσιάστηκε ανωτέρω (βλ. 2.3.1 Παρασκευή δείγματος 1- PDMS-Degussa powder)

2.3.3 Παρασκευή δείγματος 3- pNipam-Degussa nanopowder

Η διαδικασία παρασκευής του δείγματος είναι η ίδια που περιγράφεται στη διαδικασία παρασκευής δείγματος 3 αέριας κατάλυσης (βλ. 2.2.3, 2.2.3.1-3), με τη διαφορά στο τέλος ότι το αιώρημα τοποθετήθηκε σε ύαλο ωρολογίου μέσα σε ξηραντήρα για 1 ημέρα. Η τελική μορφή του δείγματος ήταν σκόνη μετά από ξήρανση σε ξηραντήρα με silica gel.



Σχήμα 2.30 Ξηραμένο δείγμα *microgel p-Nipam* με εγκλωβισμένη *Degussa*.

2.4 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Σκέδαση, ονομάζεται το φυσικό φαινόμενο, κατά το οποίο κινούμενα σωματίδια, η ακτινοβολία ή ο ήχος, αποκλίνουν από την τροχιά τους, λόγω ανομοιομορφιών ή μικροσωματιδίων που συναντούν στην πορεία τους. Συγκεκριμένα, ο όρος «σκέδαση του φωτός», αναφέρεται στην αλλαγή της κατεύθυνσης διάδοσης του φωτός, λόγω των ανομοιογενειών του μέσου στο οποίο διαδίδεται. Με το φαινόμενο αυτό, περιγράφεται ένα σύνολο από οπτικά φαινόμενα (περίθλαση, διάθλαση, ανάκλαση) τα οποία οφείλονται στην αλληλεπίδραση του μετώπου κύματος με τα σωματίδια της ύλης και τις ανομοιογένειές της, καθώς το φως τη διασχίζει. Στην ουσία η σκέδαση είναι πολλαπλή ανάκλαση, δηλαδή ανάκλαση προς όλες τις κατευθύνσεις.

Τα είδη των ανομοιογενειών της ύλης, ονομάζονται κέντρα σκέδασης ή σκεδαστές και είναι δύσκολο να κατηγοριοποιηθούν. Ως σκεδαστές μπορούν να θεωρηθούν σωματίδια, σταγονίδια, ατέλειες σε στερεά με κρυσταλλική δομή, κύτταρα σε ιστούς, μεταβολές της πυκνότητας σε υγρά. Η επίδραση των σκεδαστών στην πορεία του φωτός, μπορεί να

περιγραφεί με τη θεωρία της σκέδασης. Η γωνιακή κατανομή της σκέδασης, εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των σκεδαστών, τη διαφορά στο δείκτη διάθλασης των σκεδαστών από το μέσο στο οποίο βρίσκονται και από το μήκος κύματος. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική χαρακτηρισμού της δυναμικής σκέδασης φωτός η οποία στηρίζεται στην πιο κάτω θεωρία.

Πολλές πηγές laser, μπορούν να παρέχουν φως συγκεκριμένης συχνότητας (ακριβώς μονοχρωματική δέσμη). Το γεγονός αυτό επιτρέπει την αξιοποίηση της τεχνικής σκέδασης του φωτός για τη μελέτη κίνησης των μακρομοριακών σωματιδίων σε διάλυμα. Η δυναμική σκέδαση φωτός στηρίζεται στο γεγονός ότι, σε ένα διάλυμα πολυμερούς τα μόριά του βρίσκονται σε διαρκή τυχαία κίνηση, λόγω της θερμικής ενέργειας που μεταβιβάζεται σε αυτά μέσω των συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη (κίνηση Brown), με αποτέλεσμα η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα να συνδέεται ποσοτικά με την κίνηση των μορίων. Η σκέδαση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ένα διάλυμα πολυμερούς, οφείλεται κυρίως σε διακυμάνσεις της συγκέντρωσης, οι οποίες συνδέονται με την κίνηση Brown. Συνεπώς η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου [35,106-113].

Ειδικότερα, όταν το φως σκεδάζεται από κινούμενο σωματίδιο, λόγω του φαινομένου Doppler υφίσταται μια μετατόπιση προς ελαφρώς χαμηλότερη ή υψηλότερη συχνότητα ανάλογα με το αν το σωματίδιο κινείται προς ή από τον παρατηρητή. Για ένα σύνολο σωματιδίων λοιπόν τα οποία κινούνται τυχαία μέσα στο διάλυμα λόγω της κίνησης Brown που προαναφέρθηκε, προκύπτει μια διεύρυνση των συχνοτήτων λόγω του φαινομένου Doppler [35,106-113].

Η μετατόπιση Doppler, μεταβάλλεται από το μηδέν για μηδενική γωνία σκέδασης, μέχρι ένα μέγιστο για γωνία σκέδασης 180 μοιρών. Το εύρος της διευρυμένης κορυφής στο μέσο ύψος της γραφική παράστασης, σχετίζεται με το συντελεστή διαχύσεως D , του σωματιδίου ως εξής:

$$\Delta\omega_{1/2} = \left(\frac{4\pi}{\lambda_s} \eta \mu \frac{\theta}{2} \right)^2 \quad (\text{εξ.8})$$

Όπου:

$\lambda_s = c/n_o\omega_o$, ω_o είναι η συχνότητα του προσπίπτοντος φωτός, n_o ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη και θ η γωνία σκέδασης.

Ο χρόνος που γίνεται η δειγματοληψία σε ένα όργανο DLS, είναι πολύ μικρός οπότε οι θέσεις των σωματιδίων δε διαφοροποιούνται σημαντικά για μικρά χρονικά διαστήματα. Υπάρχει

δηλαδή μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ αυτών των σωματιδίων. Για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα η συσχέτιση αυτή παύει να υφίσταται. Τα δεδομένα αυτά της έντασης ταυτίζονται από έναν συσχετιστή, δίνοντας τη συνάρτηση χρονικής συσχέτισης η οποία θα συζητηθεί σε επόμενο κεφάλαιο [35,106-114].

Στην περίπτωση τώρα που η σκέδαση φωτός γίνεται από ένα ισότροπο αιωρούμενο σωματίδιο διαστάσεων μικρών συγκριτικά με το μέγεθος του μήκους κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τότε έχουμε σκέδαση *Rayleigh*.

2.4.1 Σκέδαση Rayleigh

Η κλασική θεωρία της σκέδασης του φωτός προήλθε από τον *Rayleigh* και ονομάζεται θεωρία *Rayleigh*. Η θεωρία *Rayleigh* εφαρμόζεται σε μικρά σωματίδια. Με τον όρο μικρά σωματίδια, εννοούμε σωματίδια των οποίων το μέγεθος είναι πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος του φωτός που σκεδάζεται [35,106-113].

Η ένταση I_θ του σκεδαζόμενου φωτός υπό γωνία θ από μικρό σωματίδιο μιας δέσμης μη πολωμένου φωτός με μήκος κύματος λ , είναι ανάλογη του $(1/\overline{M}_w)$ ενώ όταν το φως είναι πολωμένο το I_θ είναι ανάλογο του $\cos^2\theta$.

- Για τον λόγο R_θ του *Rayleigh* για την περίπτωση μη πολωμένου φωτός, ισχύει :

$$R_\theta = \frac{I_\theta \cdot r_s^2}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} (1 + \cos^2\theta) \quad (\text{εξ.9})$$

Όπου:

I_0 : η ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας

r_s : η απόσταση από σκεδαζόμενο όγκο

α : η διηλεκτρική επιδεκτικότητα του σωματιδίου

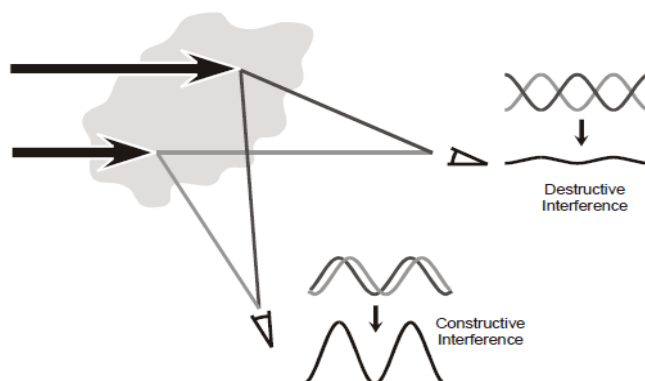
Από την παραπάνω σχέση μπορούμε να εξαγάγουμε το εξής συμπέρασμα: οι μικρού μήκους κύματος ακτινοβολίες σκεδάζονται περισσότερο αφού η ένταση I_θ είναι αντιστρόφως ανάλογη του λ^4 .

Για την περίπτωση τώρα που ο εξεταζόμενος όγκος του δείγματος περιέχει N σωματίδια, η εξίσωση (6) παίρνει τη μορφή:

$$R_\theta = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \cdot \frac{N}{V} \cdot (1 + \cos^2\theta) \quad (\text{εξ.10})$$

Ο όρος R_θ στην εξίσωση *Rayleigh* ενσωματώνει τη γωνιακή εξάρτηση της έντασης σκέδασης του δείγματος. Η γωνιακή εξάρτηση προκύπτει από την εποικοδομητική και καταστροφική

παρεμβολή του φωτός που σκεδάζεται από διαφορετικές θέσεις για το ίδιο σωματίδιο, όπως φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 2.31 Σκέδαση ενός σωματιδίου από διαφορετικές θέσεις.

2.4.2 Υδροδυναμική Ακτίνα

Η υδροδυναμική ακτίνα ή διάμετρος, είναι ένα πολύ σημαντικό μέγεθος για τα πολυμερικά συστήματα και ειδικότερα στην περίπτωση των μικροπηκτών. Ένας τρόπος που μπορεί να προσδιοριστεί η υδροδυναμική ακτίνα, είναι ο χαρακτηρισμός του δείγματος με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS).

Τα αποτελέσματα από μια μέτρηση DLS, δίνουν ένα διάγραμμα συσχέτισης. Μέσα στο διάγραμμα συσχέτισης, υπάρχουν πολλές πληροφορίες σχετικά με τη διάχυση των σωματιδίων εντός του μετρούμενου δείγματος. Έτσι μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης D . Το D υπολογίζεται, με προσαρμογή της καμπύλης συσχέτισης σε μια εκθετική συνάρτηση, με το D ανάλογο προς τη διάρκεια ζωής της εκθετικής απόσβεσης. Η υδροδυναμική ακτίνα (R_H) κατόπιν υπολογίζεται από το συντελεστή διάχυσης χρησιμοποιώντας τη σχέση *Stokes-Einstein*,

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta R_H} \quad (\text{εξ. 11})$$

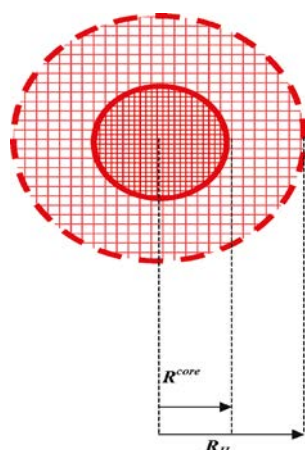
Όπου:

k είναι η σταθερά *Boltzmann*, T είναι η θερμοκρασία, η είναι το ιξώδες, και f είναι ο συντελεστής τριβής για μια σκληρή σφαίρα σε ένα παχύρρευστο μέσο και είναι ίσο με $f = 6\pi\eta R_H$.

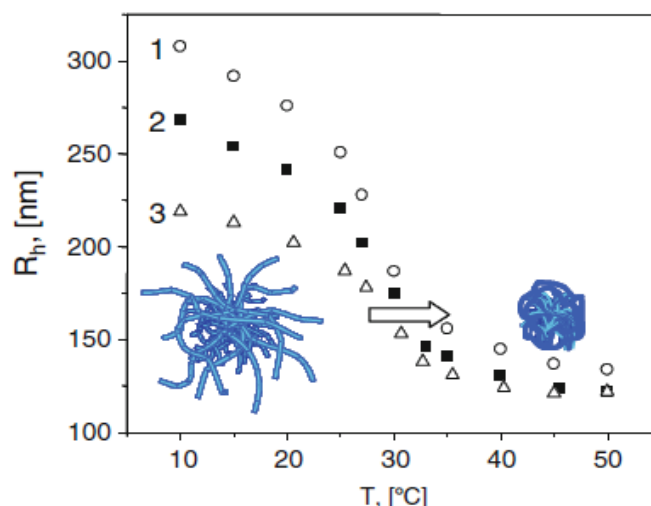
Με τη DLS λοιπόν, η μετρούμενη ακτίνα είναι η ακτίνα μιας υποθετικής σκληρής σφαίρας που διαχέεται με την ίδια ταχύτητα όπως το σωματίδιο υπό εξέταση. Αυτός ο ορισμός είναι

κάπως προβληματικός όσον αφορά στην απεικόνιση, δεδομένου ότι τα υποθετικά σκληρά σφαιρίδια είναι ανύπαρκτα. Στην πράξη, τα μακρομόρια σε ένα διάλυμα είναι μη σφαιρικά. Γενικά υπάρχουν δύο διαφορετικά μεγέθη που καλούνται υδροδυναμική ακτίνα. Το πρώτο αναφέρεται στη διογκωμένη μορφή του πολυμερούς παρουσία διαλύτη. Το δεύτερο, αναφέρεται στη «φαινομενική» διάμετρο του σωματιδίου συναρτήσει της διάχυσης σε ένα υγρό. Αυτό είναι και το μέγεθος όπου μετράται από ένα όργανο DLS, δηλαδή η ακτίνα μετράται από τις διαχυτικές ιδιότητες του σωματιδίου [28,108,114].

Ειδικότερα για την υδροδυναμική ακτίνα του p-NIPAM όπως αναφέρουν οι *Laukkanen* κ.λπ. η R_H μειώνεται καθώς η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται προς τη θερμοκρασία διαχωρισμού φάσης, υποδεικνύοντας μια συστολή της αλυσίδας του πολυμερούς. Συσσωμάτωση των αλυσίδων, σηματοδοτείται από την αύξηση της έντασης σκέδασης, και συμβαίνει σε θερμοκρασία κοντά στους 32 °C, το οποίο ορίζεται από τους *Lau* και *Wu*, ως η κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία συνδιάλυσης (LCST) του παρόντος πολυμερούς σε νερό [32].



Σχήμα 2.32 Υδροδυναμική ακτίνα σε σχέση με την ακτίνα του πυρήνα σε σωματίδιο μικροπηκτής [28].

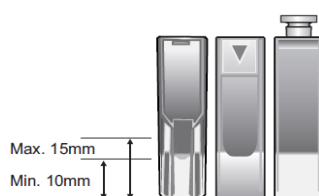


Σχήμα 2.33 Η υδροδυναμική ακτίνα σε σχέση με τη θερμοκρασία της VCL/AAEM για διαφορετικές αναλογίες όπως επισημαίνεται από τους A. Pich , W. Richtering [39].

2.4.3 Διαδικασία Μεθόδου Χαρακτηρισμού –Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική χαρακτηρισμού της δυναμικής σκέδασης φωτός με την τεχνική οπισθοσκέδασης 173° για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων των microgels.

Μέσα σε ειδική κυψελίδα, μέρος του εξοπλισμού του οργάνου, τοποθετήθηκε με σύριγγα περίπου 1ml δις-απεσταγμένο νερό όπου χρειαζόταν προκειμένου να αραιωθεί το δείγμα, και λίγες σταγόνες από το δείγμα χωρίς όμως το ύψος της στάθμης του δείγματος να ξεπερνάει το 1,5 cm ούτε και μικρότερο από 1 cm, και η κυψελίδα τοποθετήθηκε στο θερμοθάλαμο.



Σχήμα 2.34 Μορφή κυψελίδας οργάνου και περιορισμός περί του όγκου του εισαχθέντος δείγματος.

Επελέγη μια «μέτρηση μεγέθους» με την εισαγωγή των παραμέτρων της χειροκίνητα. Το εύρος των θερμοκρασιών ήταν 25–40 °C με βήμα 2,5 °C. Επελέγη θερμοκρασιακή εξισορρόπηση στο δείγμα για 600-900 sec αναλόγως της περίπτωσης του εκάστοτε δείγματος, επειδή κάποια δείγματα παρουσίασαν αργή απόκριση στη θερμοκρασία. Ορίστηκε στο όργανο να κάνει 2 μετρήσεις στην κάθε θερμοκρασία για την επαλήθευση της τιμής. Από τις 2 τιμές εξήχθη ο μέσος όρος των τιμών για την Dh.



Σχήμα 2.35 Παράθυρο του λογισμικού του οργάνου για την εισαγωγή των παραμέτρων της μέτρησης.

Μετά το τέλος της μέτρησης εμφανίστηκε ένα διάγραμμα των υδροδυναμικών διαμέτρων των σωματιδίων για την κάθε θερμοκρασία.

Τα αριθμητικά αποτελέσματα που αφορούσαν στον αριθμό Dh (nm), Temperature °C, αποθηκεύτηκαν, πινακοποιήθηκαν, και εξήχθησαν τα διαγράμματα. Από εκεί υπολογίστηκε η πρώτη παράγωγος για τις τιμές, και στη συνέχεια δημιουργήθηκε το διάγραμμα της παραγωγού όπου η ελάχιστη τιμή προσδιόριζε τη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας για το κάθε δείγμα. Τα αποτελέσματα και διαγράμματα παρουσιάζονται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

2.4.4 Λειτουργία Οργάνου για Μετρήσεις Μεγέθους

Το Zetasizer πραγματοποιεί μετρήσεις του μεγέθους χρησιμοποιώντας μια διαδικασία που ονομάζεται Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS). Η Δυναμική σκέδαση φωτός μετρά την κίνηση Brown των σωματιδίων τα οποία ανάλογα με το μέγεθός τους, κινούνται πιο αργά ή πιο γρήγορα [108,113].

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της κίνησης Brown για τη DLS είναι ότι τα μικρά σωματίδια κινούνται γρήγορα και τα μεγάλα σωματίδια κινούνται πιο αργά. Η σχέση μεταξύ του μεγέθους του σωματιδίου και της ταχύτητάς του λόγω της κίνησης Brown ορίζεται από την εξίσωση Stokes-Einstein. Το Zetasizer Nano μετρά το ποσοστό της διακύμανσης της έντασης και στη συνέχεια χρησιμοποιεί αυτό το ποσό για να υπολογίσει το μέγεθος των σωματιδίων [107-113].

2.4.5 Ερμηνεύοντας τα Στοιχεία Διακύμανσης της Έντασης Σκέδασης

Ένα όργανο DLS μετρά τη διακύμανση της έντασης σκέδασης και χρησιμοποιεί αυτό το ποσό για να υπολογίσει το μέγεθος των σωματιδίων στο δείγμα και αυτό γίνεται ως εξής:

Εντός του οργάνου υπάρχει ένα στοιχείο που ονομάζεται ψηφιακός συσχετιστής. Πρόκειται για μια συσκευή συσχέτισης ουσιαστικά, που μετρά το βαθμό της ομοιότητας μεταξύ δύο σημάτων κατά τη διάρκεια μιας περιόδου χρόνου.

Αν συγκρίνουμε το σήμα αυτό σε σχέση με την ένταση ενός συγκεκριμένου τμήματος της κηλίδας σε μια χρονική στιγμή (έστω ο χρόνος = t) με το σήμα της έντασης σε ένα πολύ σύντομο χρονικό διάστημα αργότερα ($t+\delta t$) θα δούμε ότι τα δύο σήματα είναι παρόμοια ή συσχετίζονται έντονα. Η συσχέτιση ως εκ τούτου μειώνεται με το χρόνο.

2.4.6 Συνάρτηση Συσχέτισης

Η συσχέτιση, όπως χρησιμοποιείται στην δυναμική σκέδαση φωτός είναι ένα μέτρο της ομοιότητας μεταξύ δύο μεγεθών. Αν $A(t)$ και $B(t)$ είναι οι εντάσεις δύο χρονικά μεταβαλλόμενων τυχαίων σημάτων, η μεταξύ τους σχέση ορίζεται με τη συνάρτηση:

$$G(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) \cdot B(t - \tau) dt \quad (\text{εξ.12})$$

Όπου, T είναι ο χρόνος ολοκλήρωσης, t_0 η αρχική χρονική στιγμή και τ η χρονική μετατόπιση ή καθυστέρηση. Η συνάρτηση $G(t)$ ονομάζεται συνάρτηση χρονικής συσχέτισης.

➤ Αν οι συναρτήσεις $A(t)$ και $B(t)$ είναι η ίδια συνάρτηση, δηλαδή η $B(t-\tau)$, είναι μια μετατοπισμένη χρονικά έκδοση της $A(t)$ τότε η συνάρτηση G , ονομάζεται συνάρτηση αυτοσυσχέτισης.

Για χρόνους Δt , αυτό που καταγράφει το όργανο μέσω του συσχετιστή είναι ο αριθμός των φωτονίων που πέφτουν πάνω του σε διάφορα χρονικά διαστήματα, και αυτό αντιστοιχεί σε μια τιμή έντασης. Αυτή η διαδικασία γίνεται πολλές φορές για διάφορα χρονικά διαστήματα και έτσι προκύπτει η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης.

Αρχικά λοιπόν στο δείγμα υπάρχει ένας αριθμός σωματιδίων, τα οποία εμφανίζουν μεγάλη αυτοσυσχέτιση. Με την πάροδο όμως του χρόνου λόγω μοριακής διάχυσης, κάποια σωματίδια εξαφανίζονται από το δείγμα που ελέγχεται, και όσα μείνουν έχουν μικρότερη αυτοσυσχέτιση. Με τα δεδομένα αυτά ο συσχετιστής δημιουργεί μια συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, η οποία περιγράφει την απόσβεση μιας αρχικής έντονης συσχετιζόμενης κίνησης, σε μία ασυσχέτιστη τελική κίνηση των σωματιδίων λόγω της διάχυσης. Η πειραματική μορφή αυτής της συνάρτησης συσχέτισης δίνεται από:

$$G(\tau) = A + |g^2(\tau)| = A + \exp(-2Dq^2\tau) = A \exp(-2\tau/\tau^*) \quad (\text{εξ.13})$$

Όπου D : από τη σχέση Stokes-Einstein ο συντελεστής διάχυσης, που ισούται με:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_H}$$

και q το διάνυσμα σκέδασης ή το άνυσμα κύματος στο μέτρο και ισούται με:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_s} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{εξ.14})$$

και $\tau^* = 1/(Dq^2)$ ο χρόνος χαλάρωσης, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται, για να μετατοπισθεί ένα σωματίδιο με διάχυση κατά μία απόσταση ίση με q^{-1} [107-113].

2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (ΗΜΣ) είναι ένα από τα όργανα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, με το οποίο μπορούμε να εξετάζουμε την επιφάνεια αντικειμένων με την χρήση ηλεκτρονικής δέσμης. Σε αντιστοιχία με τα μικροσκόπια που χρησιμοποιούν φως και κοινούς φακούς για τη δημιουργία ειδώλου ενός αντικειμένου, στο ΗΜΣ χρησιμοποιούνται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικοί φακοί για τη δημιουργία ειδώλου της επιφανείας ενός αντικειμένου στην οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή ή τηλεόρασης. Για τη λειτουργία αυτού του οργάνου, απαραίτητη συνθήκη είναι να δημιουργείται ικανοποιητικό "κενό" με διαρκή άντληση του αέρα μετά την εισαγωγή του προς εξέταση αντικειμένου (δοκιμίου) στο μικροσκόπιο.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι η τεχνική που χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων για να μεγεθύνει εικόνες δειγμάτων. Το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης ηλεκτρονίων αντί φωτός για το σχηματισμό εικόνων είναι ότι παρέχουν τουλάχιστον κατά τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη ανάλυση (resolution). Η ανάλυση που παρέχει ένα οπτικό μικροσκόπιο είναι το πολύ 200nm. Η εικόνα δημιουργείται σαρώνοντας αναλυτικά με εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων την επιφάνεια του δείγματος. (Η δέσμη e^- αλληλεπιδρά με τη λεπτή επιφάνεια του δείγματος -μόλις μερικά μm- χωρίς να παρέχονται πληροφορίες για όλο το δείγμα) [115-118].

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και

οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

2.5.1 Αρχή λειτουργίας SEM

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε, ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες:

- a) Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- b) Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- c) Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- d) Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

2.5.2 Λήψη εικόνας

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με ενέργεια π.χ. 30 keV φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας).

Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα.

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης προσκρούοντας με το σώμα υφίστανται ένα αριθμό σκεδασμών μέσα στο σώμα πριν, είτε απορροφηθούν είτε εξέλθουν, πάλι από το σώμα προς όλες τις

διευθύνσεις. Τα τελευταία αυτά ηλεκτρόνια ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα (ΟΣΗ) (backscattered electrons, BSE). Η ενέργεια αυτών των ηλεκτρονίων διαφέρει ανάλογα με τον αριθμό και το είδος των σκεδασμών που υπέστησαν κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης μέσα στο σώμα. Με κάθε ανελαστική σύγκρουση χάνουν και λίγη ενέργεια όταν π.χ. παράγεται ιονισμός, ή διέγερση, ή μοριακή διάσπαση, ή θερμότητα κ.ά. Υπάρχουν και λίγα σχετικά ηλεκτρόνια που εξέρχονται με σχεδόν μηδενική απώλεια ενέργειας και είναι αυτά που δεν προλαβαίνουν να ταξιδεύσουν εντός της ύλης αλλά εξέρχονται με αντανάκλαση αμέσως, δηλαδή είναι αυτά με ελαστικές συγκρούσεις.

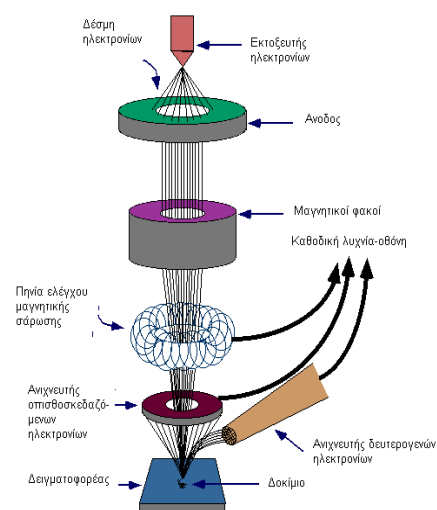
Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6% ενώ για τα βαρύτερα ~50%. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Έτσι έχουμε πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος [115-118].

2.5.3 Οργανολογία

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σ' αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- ✓ Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- ✓ Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος



Σχήμα 2.36 Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

- ✓ Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης-δείγματος καταγράφονται από τους αιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

2.5.4 Προπαρασκευή δοκιμίου

Υπάρχουν δύο βασικές συνθήκες κάτω από τις οποίες κάποιο αντικείμενο μπορεί να εξετασθεί μέσα στο SEM:

- Πρώτα, πρέπει το υλικό του να είναι αγωγός του ηλεκτρισμού. Αυτός ο περιορισμός οφείλεται στο ότι το ηλεκτρικό ρεύμα της δέσμης πρέπει να κλείνει το κύκλωμα, αλλιώς θα συσσωρεύεται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια εάν το αντικείμενο δεν είναι γειωμένο ή είναι μονωτής ηλεκτρικού ρεύματος.
- Το δεύτερο είναι ότι το αντικείμενο πρέπει να αντέχει στο κενό, δηλαδή την έλλειψη αερίου περιβάλλοντος. Ο περιορισμός αυτός οφείλεται στο ότι η ηλεκτρονική δέσμη μπορεί να παράγεται μόνο στο κενό και να προάγεται σε μεγάλη απόσταση επίσης στο κενό, αλλιώς θα σκεδαστεί και τελικά θα καταστραφεί από το αέριο.

Προκειμένου τα δοκίμια να μπορούν να εξεταστούν ακολουθούμε κάποιες τεχνικές, ώστε να «βοηθήσουμε» τα δοκίμια να πληρούν τις ανωτέρω προϋποθέσεις.



Σχήμα 2.37 Επιχρυσωμένα δείγματα και τοποθετημένα στο θάλαμο του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Επιχρύσωση δοκιμίων

Δείγματα-μονωτές εισάγονται σε ένα θάλαμο κενού στον οποίο γίνεται εξάχνωση χρυσού ή πλατίνας. Τα άτομα των μετάλλων αυτών διαχέονται προς όλες τις κατευθύνσεις από το σημείο εξάχνωσης και επικαλύπτουν οποιαδήποτε επιφάνεια βρίσκεται στη διαδρομή τους. Έτσι επιτυγχάνεται επιμετάλλωση της επιφανείας των δοκιμίων-μονωτών με ένα πολύ λεπτό αγωγίμο στρώμα. Μετά από αυτή την προετοιμασία, τοποθετούνται και γειώνονται σε μια μεταλλική βάση μέσα στο ΗΜΣ, όπου μπορεί πλέον να δημιουργηθεί το είδωλο της τοπογραφίας του δοκιμίου μέχρι και τη μέγιστη μεγέθυνση του SEM [115-118].



Σχήμα 2.38 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

2.6 Αέρια χρωματογραφία GC

Η αεριοχρωματογραφία (gas chromatography, GC) είναι η τεχνική, η οποία χρησιμοποιείται περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη γνωστή τεχνική στην ανάλυση μιγμάτων πτητικών οργανικών ενώσεων. Έχει χρησιμοποιηθεί για διαχωρισμό, ταυτοποίηση και ανάλυση όλων σχεδόν των αερίων και πτητικών υγρών μιγμάτων σε δείγματα φαρμάκων, βενζίνης, περιβαλλοντικών δειγμάτων αέρα και υδάτων, κ.ά. Η γρήγορη ανάπτυξη της αεριοχρωματογραφίας, από τη στιγμή της εμφάνισής της στις αρχές της δεκαετίας του '50, δείχνει ότι είναι σχετικά απλή και χαμηλού κόστους τεχνική.

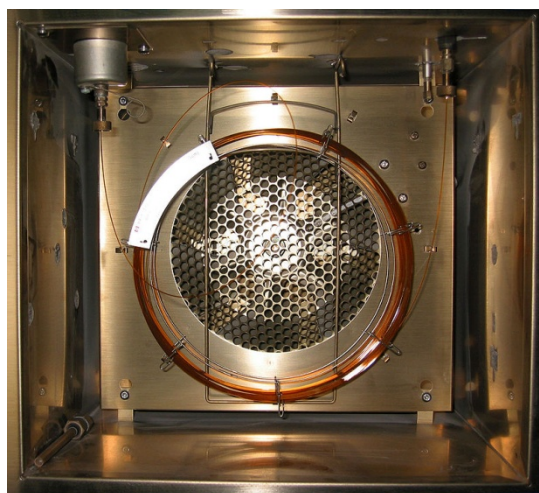
Χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των χρωματογραφικών τεχνικών είναι η διανομή των διαφόρων συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής και μιας στατικής φάσης. Η κινητή φάση είναι ένα υγρό ή αέριο και η στατική φάση ένα στερεό ή υγρό.



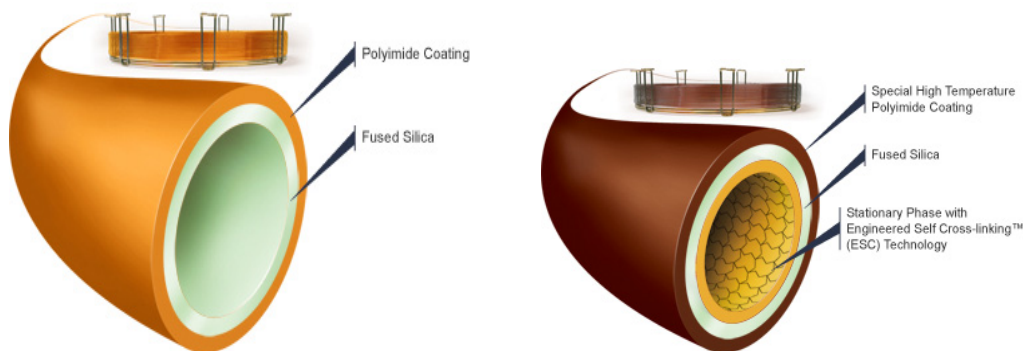
Σχήμα 2.39 Αέριος χρωματογράφος 436-BRUKER

Τυπικές χρήσεις του GC περιλαμβάνουν τον έλεγχο της καθαρότητας μιας συγκεκριμένης ουσίας ή διαχωρισμό των διαφορετικών συστατικών ενός μείγματος (μπορεί επίσης να καθορίζονται οι σχετικές ποσότητες αυτών των συστατικών).

Στην αέρια χρωματογραφία, η κινητή φάση (ή κινούμενη φάση) είναι ένα φέρον, συνήθως αδρανές αέριο όπως το ήλιο ή το άζωτο. Η στάσιμη φάση είναι ένα μικροσκοπικό στρώμα υγρού ή πολυμερούς σε ένα αδρανές στερεό υπόστρωμα, μέσα σε μια μεταλλική σωλήνωση η οποία ονομάζεται στήλη.



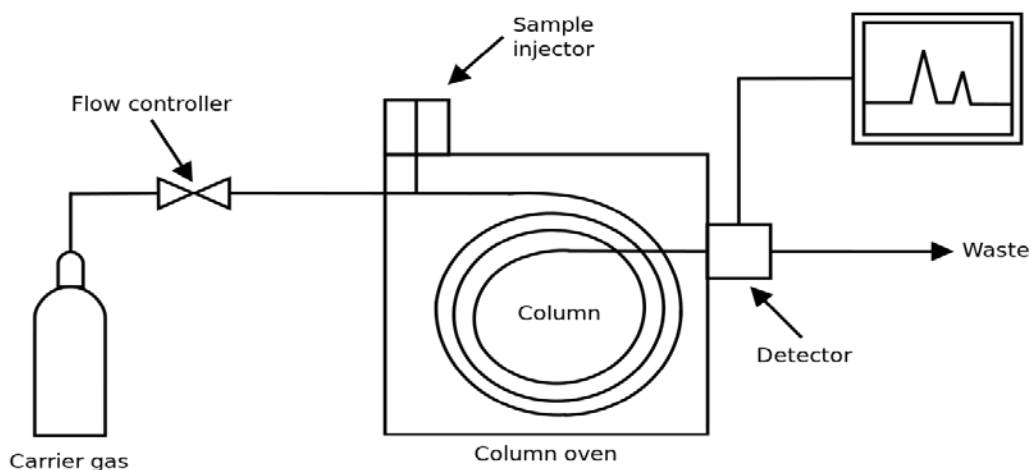
Σχήμα 2.40 Στήλη Αέριου χρωματογράφου.



Σχήμα 2.41 Τομή στήλης αέριου χρωματογράφου.

Οι αέριες ενώσεις που αναλύονται αλληλεπιδρούν με τα τοιχώματα της στήλης, η οποία είναι επικαλυμμένη με μία στάσιμη φάση. Αυτό προκαλεί την έκλυση κάθε ένωσης σε διαφορετικό χρόνο, γνωστός ως χρόνος κατακράτησης της ένωσης. Η σύγκριση των χρόνων κατακράτησης είναι αυτό που δίνει ο GC ως αποτέλεσμα.

Η αέρια χρωματογραφία κινείται στη λογική της κλασματικής απόσταξης, δεδομένου ότι και οι δύο διαδικασίες διαχωρίζουν τα συστατικά ενός μείγματος κυρίως βάσει του σημείου βρασμού τους ή της τάσης ατμών. Ωστόσο, η κλασματική απόσταξη χρησιμοποιείται τυπικά για να διαχωρίζει τα συστατικά ενός μείγματος σε μεγάλη κλίμακα, ενώ η GC μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολύ μικρότερη κλίμακα (δηλ. μικροκλίμακα) [119-122].



Σχήμα 2.42 Σχηματική αναπαράσταση διάταξης αέριας χρωματογραφίας.

2.6.1 Ανιχνευτής TCD

Ο Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD), βασίζεται στη θερμική αγωγιμότητα της ύλης που περνά γύρω από ένα νήμα βολφραμίου με ένα ρεύμα να «ταξιδεύει» μέσα απ' αυτό.

Ήλιο ή άζωτο χρησιμεύει ως φέρον αέριο, λόγω της σχετικά υψηλής τους θερμικής αγωγιμότητας προκειμένου να κρατούν το νήμα δροσερό και να διατηρούν σταθερή την αντίσταση και την ηλεκτρική απόδοσή του. Όταν τα μόρια της αναλυόμενης ουσίας εκλύονται από τη στήλη, αναμειγνύονται με φέρον αέριο, με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας και αυτό προκαλεί την απόκριση του ανιχνευτή. Η απόκριση οφείλεται στη μειωμένη θερμική αγωγιμότητα προκαλώντας μια αύξηση στη θερμοκρασία του νήματος και της αντίστασης με αποτέλεσμα διακυμάνσεις της τάσης. Η ευαισθησία του ανιχνευτή είναι ανάλογη με τον τύπο του νήματος ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογη με την άμεση περιβαλλοντική θερμοκρασία του εν λόγω ανιχνευτή καθώς επίσης και την ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου.

Η στήλη βρίσκεται μέσα σε έναν φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου ελέγχεται με ακρίβεια ηλεκτρονικά. Ο ρυθμός με τον οποίο ένα δείγμα διέρχεται διαμέσου της στήλης είναι ευθέως ανάλογος με τη θερμοκρασία της στήλης. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία της στήλης, τόσο πιο γρήγορα το δείγμα κινείται διαμέσου της στήλης. Ωστόσο, όσο πιο γρήγορα ένα δείγμα κινείται διαμέσου της στήλης, τόσο λιγότερο αλληλεπιδρά με τη στατική φάση και τόσο λιγότερο διαχωρίζεται.

Γενικά τα δεδομένα παρουσιάζονται ως ένα γράφημα της απόκρισης του ανιχνευτή (Υ-άξονας) έναντι του χρόνου κατακράτησης (Χ-άξονας). Το χρωματογράφημα παρέχει ένα φάσμα των κορυφών των αναλυόμενων συστατικών που εκλύονται από τη στήλη σε διαφορετικούς χρόνους. Χρόνος κατακράτησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσει τις αναλυόμενες ουσίες εάν οι συνθήκες της μεθόδου είναι σταθερές. Επίσης, το μοτίβο των κορυφών θα είναι σταθερό για ένα δείγμα κάτω από σταθερές συνθήκες και μπορεί να προσδιορίσει πολύπλοκα μίγματα.

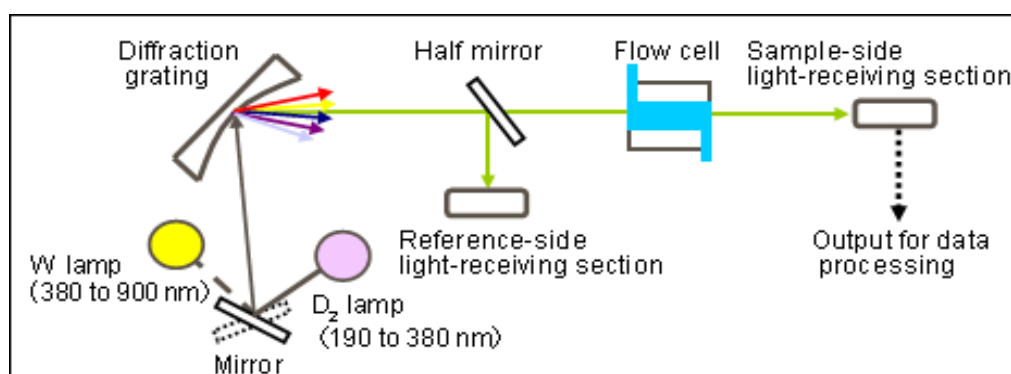
Η περιοχή κάτω από μια κορυφή είναι ανάλογη με την ποσότητα του αναλυόμενου συστατικού στο χρωματογράφημα. Η συγκέντρωση μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας μια καμπύλη βαθμονόμησης που δημιουργείται από την εύρεση της απόκρισης για μια σειρά συγκεντρώσεων του αναλύτη [119-122].

2.7 Φασματοφωτομετρία UV-VIS

Φασματοφωτομετρία είναι το τμήμα της φασματοσκοπίας που ασχολείται με τις ποσοτικές σχέσεις που αφορούν στην ένταση της απορροφούμενης (ή εκπεμπόμενης) ακτινοβολίας και τους νόμους της απορρόφησης του φωτός.

Οι απορροφήσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπεριώδους (Ultra Violet, UV) και ορατού (Visible, VIS) τμήματος του φάσματος είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονική δομή των μορίων. Στο είδος αυτό φασματοσκοπίας τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι εκείνα, που με την ανύψωση ή πτώση από τη μια τροχιά σε μια άλλη, προκαλούν απορρόφηση ενέργειας σε διακεκριμένες, κβαντωμένες ποσότητες. Οι αλλαγές της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας του μορίου μιας χημικής ένωσης προκαλούν μεταβολές της διπολικής ροπής του, και ακριβώς αυτή η μεταβολή είναι υπεύθυνη για την αλληλεπίδραση του χημικού μορίου και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η περιοχή υπεριώδους είναι μεταξύ 10-380nm μήκους κύματος και η περιοχή ορατού μεταξύ 380-780nm.

Απορρόφηση υπεριώδους (UV: 190-400nm), ή ορατής ακτινοβολίας (Visual: 400-800nm), προκαλεί μόνο ηλεκτρονικές διεγέρσεις, δηλαδή διεγέρσεις ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους, που μεταβαίνουν από μια δεσμική σε μια αντιδεσμική κατάσταση, χωρίς όμως να αλλάζουν τον κύριο κβαντικό αριθμό.



Σχήμα 2.43 Διαγραμματική απεικόνιση οπτικού συστήματος φασματοφωτομέτρου UV-VIS [123].

Ο μονοχρωμάτορας (πρίσμα, ή παραθλαστικό φράγμα), αναλύει τα λευκό φως στις διάφορες μονοχρωματικές περιοχές του και επιλέγει το επιθυμητό μήκος κύματος, με μεγάλη ακρίβεια. Ο διαχωριστής δέσμης, χωρίζει την εξερχόμενη δέσμη σε δύο ίσα μέρη. Οι κυψελίδες που περιέχουν το τυφλό και το δείγμα μέτρησης, κατασκευάζονται από χαλαζία για την περιοχή UV, ή και από ύαλο για την περιοχή VIS. Οι ανιχνευτές 1 και 2 συνδυαζόμενοι βρίσκουν το σήμα που οφείλεται στην ουσία που θέλουμε να προσδιορίσουμε. Ο ενισχυτής, ενισχύει το εξερχόμενο σήμα. Η μέτρηση ή και καταγραφή του σήματος γίνεται από ευπαθές φωτοκύτταρο και εκφράζεται σαν απορρόφηση ή διαπερατότητα. Σήμερα τα χρησιμοποιούμενα όργανα είναι συνήθως αυτογραφικά διπλής δέσμης, (ο μηδενισμός του οργάνου γίνεται αυτόματα) και δίνουν τις μεταβολές της απορρόφησης ή της διαπερατότητας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος.

ΟΡΙΣΜΟΙ

α) Το μήκος κύματος όπου παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης, καλείται μ.κ. μέγιστης απορρόφησης και συμβολίζεται με λ . Σ' αυτό το λ πραγματοποιούνται υποχρεωτικά όλες οι μετρήσεις.

β) Λευκό διάλυμα ή τυφλό δείγμα (blank), είναι το διάλυμα που έχει υποστεί όλες ακριβώς τις επεξεργασίες όπως και το άγνωστο, αλλά δεν περιέχει την ουσία που εξετάζουμε. Η κυψελίδα που περιέχει το λευκό διάλυμα ονομάζεται και κυψελίδα αναφοράς. Είναι κατασκευασμένη από χαλαζία ή γυαλί ανάλογα με την περιοχή μέτρησης.

γ) Καμπύλη αναφοράς, ή βαθμονόμησης (calibration curve), ονομάζεται η καμπύλη που προκύπτει από τη γραφική απεικόνιση των αριθμητικών τιμών μιας φυσικοχημικής ιδιότητας του δείγματος (A ή $T\%$), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της ουσίας σε πρότυπα διαλύματα. Από την καμπύλη αναφοράς υπολογίζουμε αμέσως τη συγκέντρωση ενός άγνωστου διαλύματος. Σωστές μετρήσεις λαμβάνονται όταν η μικρότερη τιμή της $T\%$ είναι 10% και η μέγιστη οριακή τιμή της απορρόφησης μονάδα ($A=1$) [123-124].



Σχήμα 2.44 Φασματοφωτόμετρο UV-VIS HITACHI 5100.

2.8 Πρότυπο Langmuir-Hinselwood (L-H)

Γενικά, η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας έχει μια σημαντική επίδραση στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εκκίνηση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι η προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη τουλάχιστον ενός εκ των αντιδρώντων.

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας (καταλύτης) στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης πολλών οργανικών ενώσεων μπορεί να περιγραφεί από μια κινητική ψευδο-πρώτης τάξης, η οποία μπορεί να περιγραφεί με όρους του μοντέλου

Langmuir-Hinshelwood (L-H) τροποποιημένου για αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού.

Η προσρόφηση ενός αντιδρώντος i στην επιφάνεια του καταλύτη μπορεί να περιγραφεί από την ισόθερμη του Langmuir όπου:

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

θ_i είναι η κάλυψη της επιφάνειας από την ουσία i ,

K_i η σταθερά ισορροπίας ρόφησης

και C_i η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα.

Γενικά, η ακτινοβολία επηρεάζει ελάχιστα τη φυσική ρόφηση αλλά σημαντικά την ισορροπία ρόφησης-εκρόφησης των φορτισμένων ροφημένων ειδών. Σε n -τύπου ημιαγωγούς, καθώς αυξάνεται το ηλεκτροστατικό δυναμικό (V_s) μειώνεται η κάλυψη της επιφάνειας του ημιαγωγού από δέκτες ηλεκτρονίων, ενώ αυξάνεται η κάλυψη από δότες ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση που παρατηρείται αύξηση της κάλυψης ενός προσροφημένου είδους, το φαινόμενο αναφέρεται ως φωτο-προσρόφηση (photoadsorption), ενώ η αντίθετη περίπτωση ως φωτο-εκρόφηση (photodesorption). Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης εξαρτάται από την επιφανειακή κάλυψη των αντιδρώντων και προϊόντων και μπορεί να εκφραστεί με εξισώσεις ανάλογες με αυτές των θερμικών καταλυτικών αντιδράσεων.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η κινητική των φωτοκαταλυτικών διεργασιών περιγράφεται ικανοποιητικά από το πρότυπο Langmuir-Hinshelwood (L-H). Το κινητικό πρότυπο Langmuir-Hinshelwood (L-H) φαίνεται να περιγράφει ικανοποιητικά έναν μεγάλο αριθμό φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην υγρή ή αέρια φάση. Σύμφωνα μ' αυτό το μοντέλο, τα πρώιμα οξειδοαναγωγικά ενδιάμεσα προϊόντα υφίστανται σταδιακά θερμικές αντιδράσεις πριν εκροφηθούν από την επιφάνεια. Στην περίπτωση μιας μονομοριακής επιφανειακής αντίδρασης που πραγματοποιείται στην υγρή φάση, όπου το αντιδρόν (A) μετατρέπεται σε προϊόν (P) (σύμφωνα με την αντίδραση $A \rightarrow P$) και το αντιδρόν είναι πολύ πιο ισχυρά ροφημένο απ' ό,τι το προϊόν, ο ρυθμός της αντίδρασης παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$r_{LH} = k_{LH} \theta_A = \frac{k_{LH} K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_S C_S} \quad (\text{εξ.15})$$

όπου οι δείκτες A, S αναφέρονται στο αντιδρόν και στο διαλύτη αντίστοιχα, r_{LH} είναι ο ρυθμός της αντίδρασης και k_{LH} η σταθερά του ρυθμού [125].

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

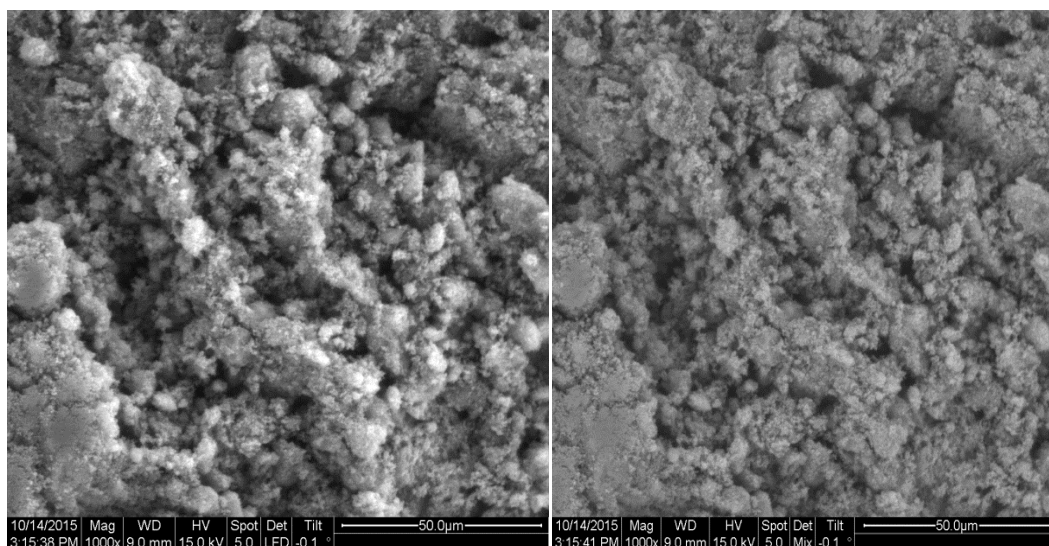
3.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

Σκόνη δείγματος συμπιέστηκε σε πρέσα και αφού πήρε τη μορφή παστίλιας, επιχρυσώθηκε σε μέτριο βαθμό. Οι φωτογραφίες παρουσιάζονται κατωτέρω.

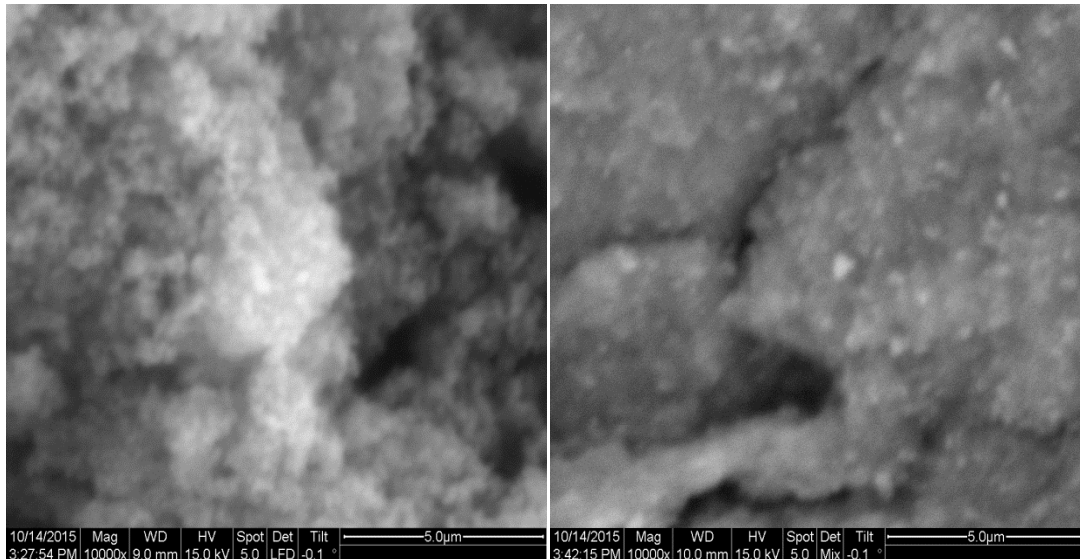


Εικόνα 3.1 Επιχρυσωμένα δείγματα μέσα στο θάλαμο του SEM.

3.1.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου –PDMS-Degussa

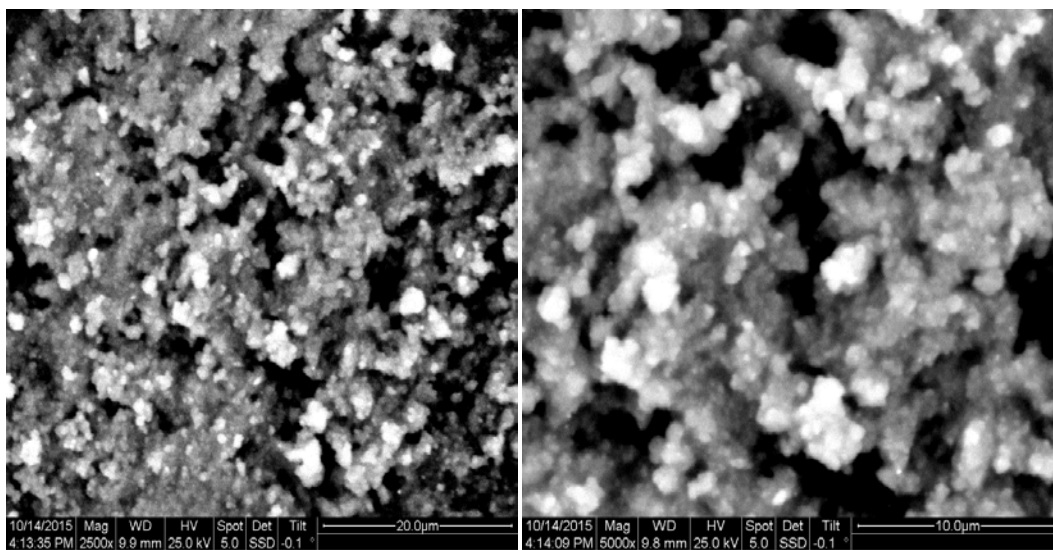


Εικόνα 3.2 Μεγεθυμένο μέρος δείγματος κατά 1.000 φορές, με άσπρο χρώμα διακρίνονται κόκκοι τιτανίας εγκλωβισμένοι σε πολυμερές (PDMS-γκρι χρώμα)

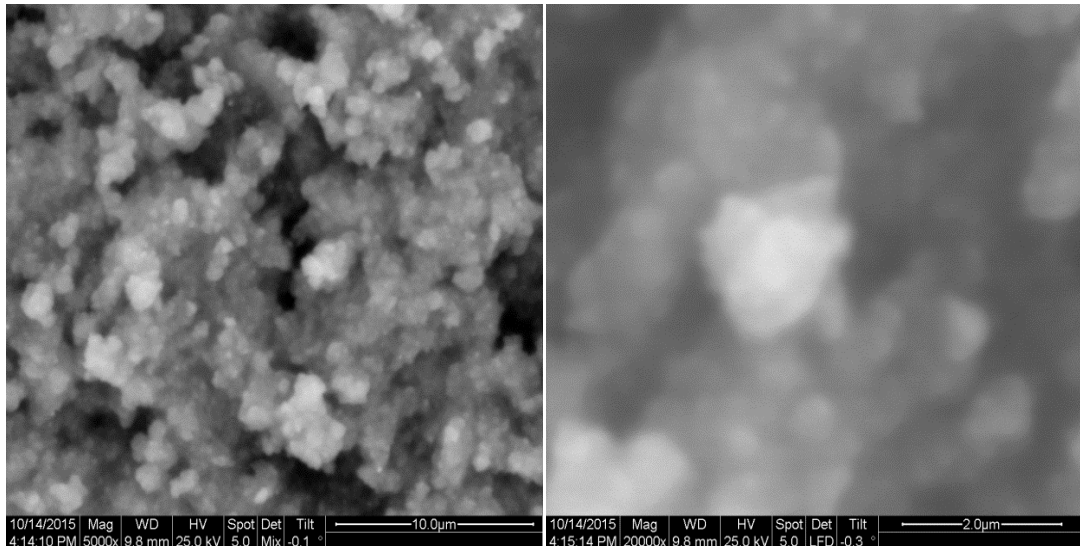


Εικόνα 3.3 Μεγεθυμένο τυχαίο μέρος δείγματος κατά 10.000 φορές όπου μπορούν να διακριθούν πάλι με έντονο άσπρο χρώμα τα εγκλείσματα της σκόνης διοξειδίου του τιτανίου εγκλωβισμένα μέσα στο πολυμερές.

3.1.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου –PDMS-Κροπος 1077-AgNO₃

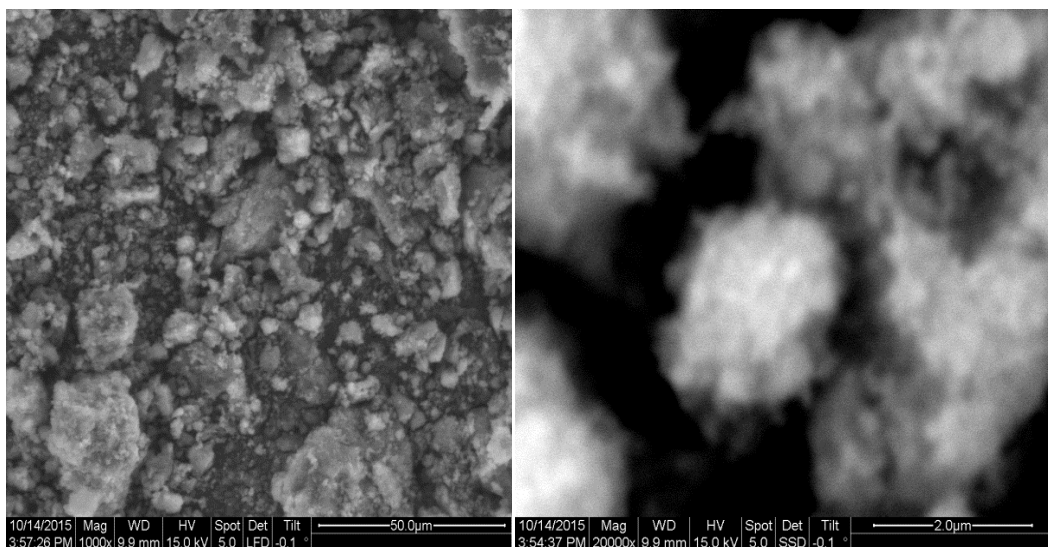


Εικόνα 3.4 Αριστερά μεγεθυμένο μέρος δείγματος κατά 2.500 φορές και Δεξιά κατά 5.000 φορές. Με έντονο άσπρο χρώμα φαίνονται τα εγκλείσματα του αργύρου και με γκρι χρώμα η σιλικόνη.

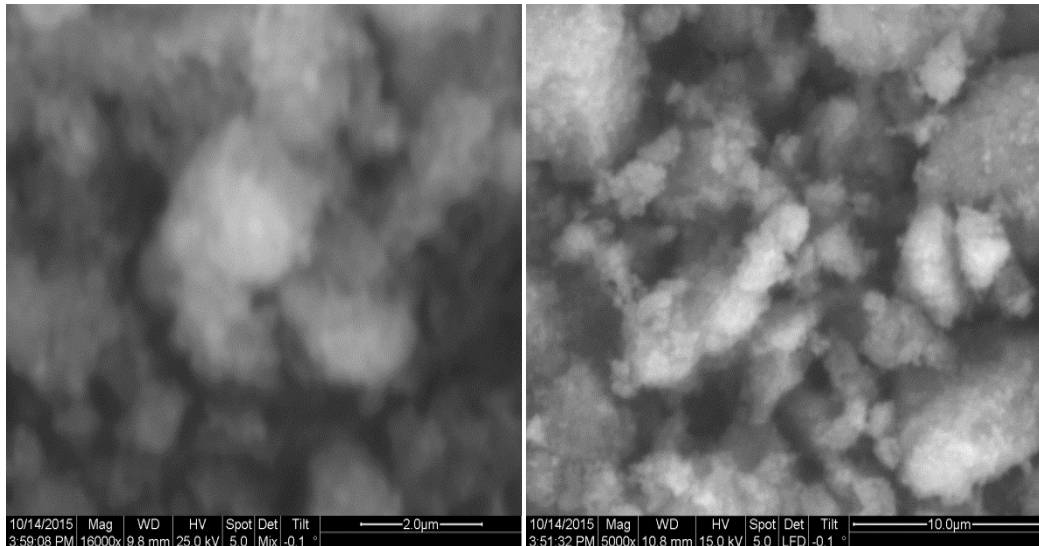


Εικόνα 3.5 Αριστερά: μεγεθυμένο μέρος δείγματος κατά 5.000 φορές και Δεξιά κατά 20.000 φορές. Με έντονο άσπρο χρώμα φαίνονται τα εγκλείσματα του αργύρου και με γκρι χρώμα η σιλικόνη.

3.1.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτρονικού μικροσκοπίου –pNiram-Degussa



Εικόνα 3.6 Αριστερά: Μεγεθυμένο μέρος του δείγματος κατά 1.000 φορές όπου παρατηρείται μια γενική άποψη της μορφής των σωματιδίων του συνθέτου με τα σφαιρικά σωματίδια του πολυμερούς να ξεχωρίζουν ενώ διακρίνονται και αρκετά σύμπλοκα. Δεξιά: μεγεθυμένο μέρος 20.000 φορές που μπορεί να ξεχωρίσει η τριχαιδής μορφή του σφαιρικού σωματιδίου της μικροπηκτής με την εγκλωβισμένη τιτανία.



Εικόνα 3.7 Αριστερά μεγεθυμένο μέρος κατά 16.000 φορές και δεξιά κατά 5.000 φορές όπου ξεχωρίζουν πάλι σφαιρίδια με εγκλωβισμένη τιτανία ενώ διακρίνονται και μερικά σύμπλοκα.

3.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων Δυναμικής σκέδασης φωτός DLS

Οι μετρήσεις μεγέθους σωματιδίων έγιναν με το Όργανο δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) Zetasizer Nano ZS της εταιρίας Malvern με πηγή laser He-Ne 5mW max 633nm. Διαθέτει θερμοστατούμενο θάλαμο μέτρησης (0-120°C), ανιχνευτή φωτοδίοδου τύπου «χιονοστιβάδας» και προηγμένο σύστημα ανίχνευσης οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

3.2.1 Μετρήσεις μεγέθους σωματιδίων δειγμάτων 3

Σκοπός των μετρήσεων της δυναμικής σκέδασης φωτός, ήταν να προσδιοριστεί το μέγεθος των σωματιδίων του πολυμερούς p-Niram αλλά και των σωματιδίων του συνθέτου pNiram-Degussa. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το μέγεθος των σωματιδίων αναμένεται σε συγκεκριμένα όρια σε δεδομένες θερμοκρασίες, και έτσι παίρνοντας τα διαγράμματα της δυναμικής σκέδασης φωτός, υπάρχει ένα μέτρο περί του αν το πολυμερές έχει σωστό μέγεθος σωματιδίων, παρουσία συμπλόκων, δείκτες διασποράς κ.λπ..

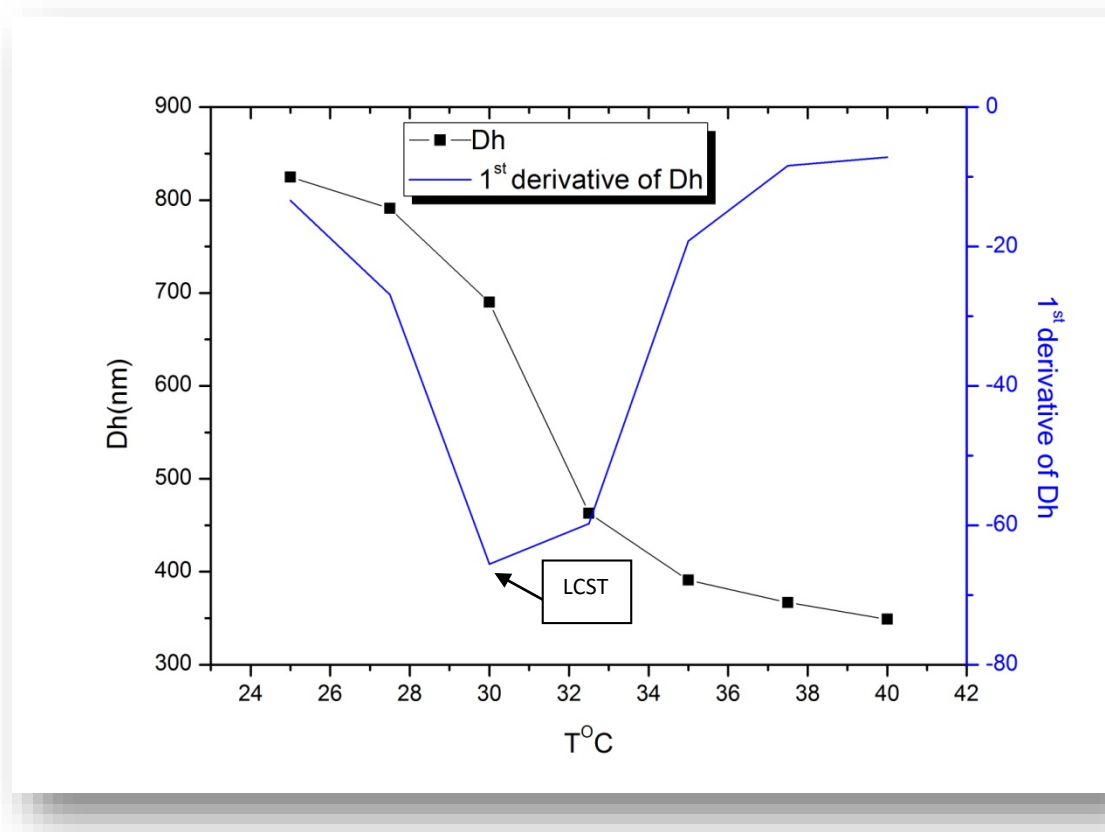
Αρχικά παρασκευάστηκαν δείγματα p-Niram και στη συνέχεια προστέθηκε η τιτανία όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.

Τα διαγράμματα που παρουσιάζονται κατωτέρω αφορούν στο πολυμερές (μικροπηκτή) πριν την προσθήκη τιτανίας.

ΔΕΙΓΜΑ microgel p-Nipam

Πίνακας 3.1 Θερμοκρασίες και Dh για το p-Nipam microgel.

$T (^{\circ}C)$	$Dh (nm)$
25	824.5
27,5	791
30	690
32,5	463
35	391
37,5	367
40	349



Σχήμα 3.1 Υδροδυναμική διάμετρος συναρτήσει θερμοκρασίας και προσδιορισμός LCST microgel p-Nipam.

Συμπέρασμα :

Το γράφημα της υδροδυναμικής διαμέτρου σε σχέση με τη θερμοκρασία παρουσιάζει αναμενόμενη συμπεριφορά ως προς τη μορφή του (σιγμοειδής). Η καμπύλη της υδροδυναμικής διαμέτρου ως προς τη θερμοκρασία έχει καθοδική μορφή ενώ παρατηρείται ότι τα σωματίδια έχουν τη μέγιστη υδροδυναμική διάμετρο στους 25°C, δηλαδή βρίσκονται στη διογκωμένη κατάσταση. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται τα σωματίδια συρρικνώνονται .

Το μέγεθος των σωματιδίων είναι αποδεκτό με υδροδυναμική διάμετρο στην πλήρως διογκωμένη κατάσταση περίπου 825nm και στην πλήρως συρρικνωμένη κατάσταση περίπου 349nm, ενώ μετά τους 38 °C η διάμετρος σταθεροποιείται. Η κρίσιμη θερμοκρασία LCST ορίζεται στους 30 °C όπου σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία είναι αποδεκτή.

Το διάγραμμα των εντάσεων της σκέδασης ως προς το μέγεθος των σωματιδίων είναι αναμενόμενο αφού επαληθεύει τα αριθμητικά δεδομένα των υδροδυναμικών διαμέτρων δεδομένου ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια σκεδάζουν περισσότερο το φως από τα μικρότερα σωματίδια και παρουσιάζεται μονοδιάσπαρτο.

Σε γενικές γραμμές το δείγμα ακολουθεί τις διαμετρικές βιβλιογραφικές αναφορές.

Το microgel με την προσθήκη τιτανίας δεν μπόρεσε να μετρηθεί με την τεχνική DLS λόγω ταχείας κατακάθισης [99].

3.3 Φωτοκαταλυτικός έλεγχος

Ο φωτοκαταλυτικός έλεγχος που πραγματοποιήθηκε ήταν για αέριο και υγρό ρύπο. Στην περίπτωση του αερίου ρύπου χρησιμοποιήθηκε το μονοξείδιο του άνθρακα σε φιάλη υπό πίεση αραιωμένο με ήλιο (2,8%CO, 97,2%He). Στην περίπτωση του υγρού ρύπου χρησιμοποιήθηκε το μπλε του μεθυλενίου σε συγκεντρώσεις που θα αναφερθούν αναλυτικά παρακάτω. Η μέτρηση για την κατάλυση του αερίου ρύπου μετρήθηκε με αέριο χρωματογράφο GC με ανιχνευτή TCD ενώ για τον υγρό ρύπο με φασματόμετρο UV-VIS.

Αέριος ρύπος

3.3.1 Φωτοκαταλυτικός έλεγχος αερίου ρύπου- CO

Η απομάκρυνση ανεπιθύμητων αερίων οργανικής και ανοργάνου προελεύσεως από τον αέρα αποτελεί στόχο εξ' ίσου σημαντικό με αυτόν της απομάκρυνσης των τοξικών ουσιών από το νερό και τα υγρά απόβλητα. Και στην περίπτωση των αερίων ισχύουν τα ίδια με αυτά που ειπώθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια.

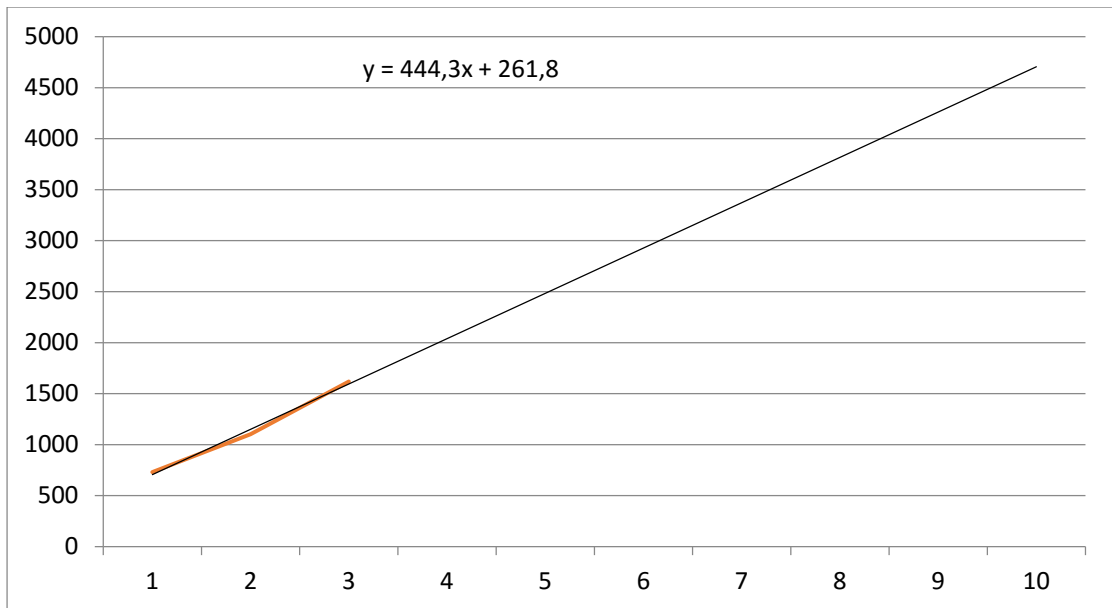
Η ετερογενής καταλυτική καταστροφή (οξειδωση) των αερίων ρυπαντών αποτελεί ήδη μία τεχνολογία η οποία εφαρμόζεται στην πράξη. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις η οξειδωτική ικανότητα του καταλύτη είναι άμεσα συνδεδεμένη με υψηλές θερμοκρασίες. Η εύρεση καταλυτών, οι οποίοι να μπορούν να λειτουργούν σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, να χρησιμοποιούν το O_2 της ατμόσφαιρας, και να είναι δυνατή η εφαρμογή τους σε ένα όσο το δυνατόν ευρύτερο φάσμα ρυπαντών αποτελεί στόχο προς επίτευξη.

Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οξείδωση αερίων ρύπων αποτελεί έναν τομέα ο οποίος αν και δεν έχει μελετηθεί τόσο έντονα ακόμη όσο αυτός των υγρών, έδωσε αποτελέσματα ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Παρουσιάζει το πλεονέκτημα, ότι ο καταλύτης λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και κατ' αντιστοιχία με τις περιπτώσεις των οργανικών ρυπαντών στα υγρά απόβλητα, μπορεί να οξειδώσει όλους σχεδόν τους οργανικούς καθώς και ανόργανους ρύπους όπως τα NO_x , SO_2 , κ.τ.λ.. Χρησιμοποιεί δε το οξυγόνο της ατμόσφαιρας το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια. Ο τρόπος λειτουργίας είναι αντίστοιχος αυτού στα υγρά απόβλητα. Η μέθοδος εφαρμόζεται ήδη στην πράξη για τον καθαρισμό του αέρα εσωτερικών χώρων σε νοσοκομεία, γραφεία, κ.τ.λ., ενώ τελευταία γίνονται προσπάθειες εφαρμογής της μεθόδου και στην καταπολέμηση του φωτοχημικού νέφους των μεγάλων πόλεων [61-64].

Αρχικά υπολογίστηκε η συγκέντρωση του ρύπου σε ppm. Για τη φιάλη προέκυψε ότι η παροχή της ήταν 2.800ppm οπότε και αραιώθηκε επιπλέον με ήλιο (99,99999% καθαρότητας) προκειμένου να επιτευχθεί συγκεκριμένη συγκέντρωση. Ειδικότερα, για 114 ppm το CO αραιώθηκε 250 φορές.

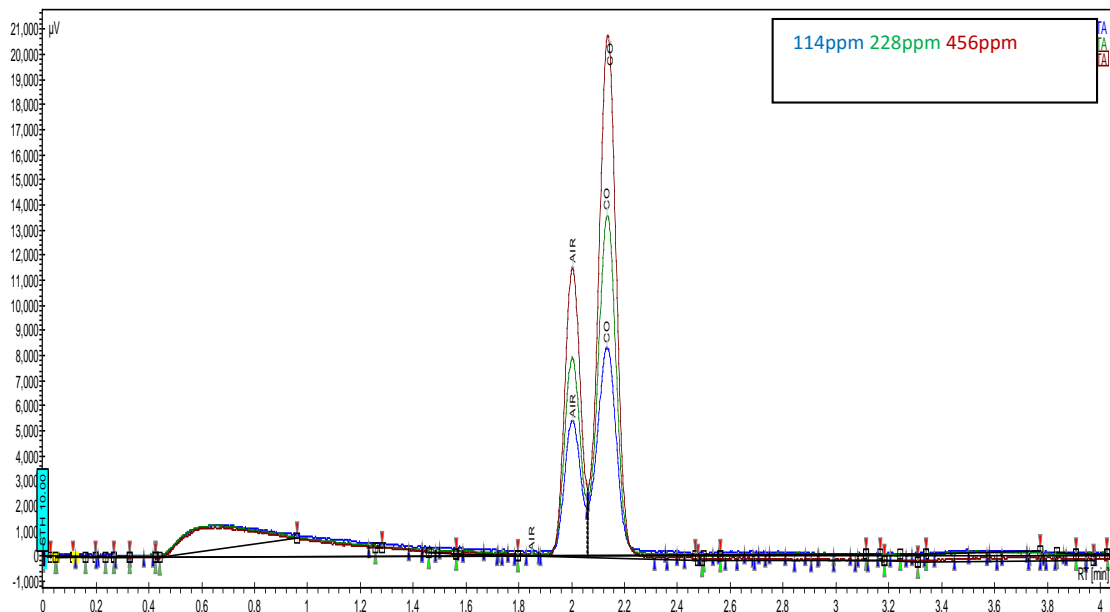
Προκειμένου το αποτέλεσμα να εξεταστεί με το χρωματογράφο μάζας εισήχθησαν συγκεκριμένες ροές για συγκεντρώσεις 114, 228 και 456 ppm προκειμένου να κατασκευαστεί μια πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης για τη μετέπειτα αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Από τη βαθμονόμηση αυτή προέκυψε η εξίσωση της ευθείας όπου και χρησιμοποιήθηκε αργότερα για την εύρεση της συγκέντρωσης σε ppm του CO μετά την φωτοκατάλυση.

Τα αποτελέσματα της βαθμονόμησης παρουσιάζονται αναλυτικά κατωτέρω.



Σχήμα 3.2 Εξαγωγή εξίσωσης ευθείας για την καμπύλη βαθμονόμησης.

Ακολουθούν οι πρότυπες μετρήσεις από τον αέριο χρωματογράφο για το μονοξείδιο του άνθρακα.



Σχήμα 3.3 Χρωματογράφημα καμπύλης βαθμονόμησης για τα 114, 228 και 456 ppm.

Πίνακας 3.2 Ενδείξεις σήματος από τον TCD για την καμπύλη βαθμονόμησης στα 114, 228, 456 ppm.

RESULTS_CO (ppm)	Height (μV)	Area [μV.min]
114	8273,1	730.1
228	13587,1	1102.4
456	20810,5	1618.7

Στο ανωτέρω διάγραμμα οι κορυφές που εμφανίζονται δεξιά υποδηλώνουν το CO σε χρόνο 2.14, ενώ εκείνες αμέσως αριστερά κάποιο υπόλοιπο υγρασίας ή και αζώτου. Η μικρή κορυφή που παρουσιάζεται πρώτη από τα αριστερά σε χρόνο ~0,6 μπορεί να αγνοηθεί αφού εμφανιζόταν διαρκώς και πρόκειται για κάποιο σφάλμα του μηχανήματος. Η ύπαρξή της δεν επηρεάζει τα μετρούμενα αποτελέσματα.

Η εξίσωση της ευθείας που προέκυψε, θα δίνει κάθε φορά τη συγκέντρωση του ρύπου σε ppm για την κάθε μέτρηση.

Λύνοντας ως προς x έχουμε ότι :

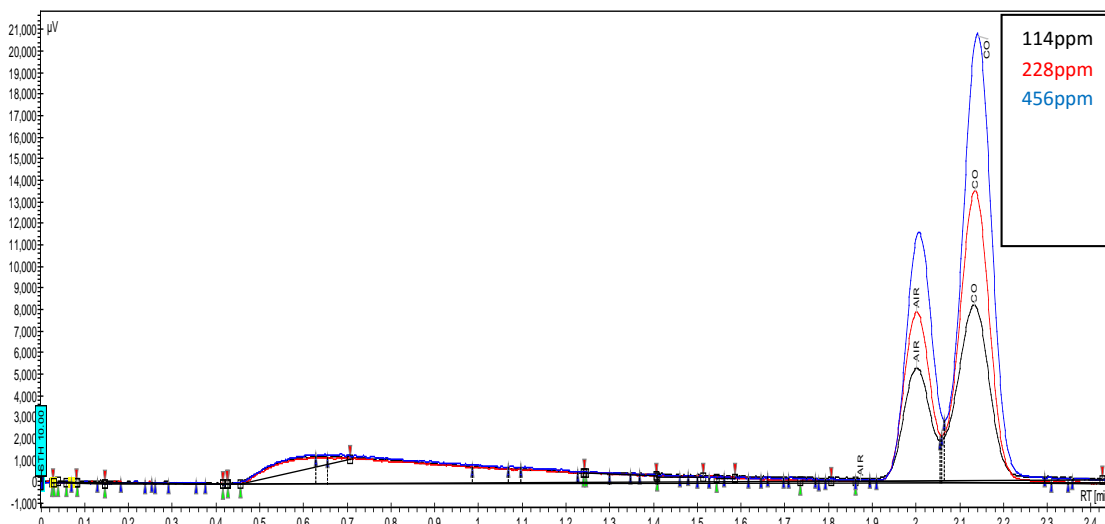
$$x = \frac{y-261,8}{444,3} \times 100$$

(εξ.16)

Και όπου y το Area[μV.min] του CO στην κάθε μέτρηση.

ΦΩΤΟΛΥΣΗ after 6 h

Πραγματοποιήθηκε έλεγχος για τη φωτόλυση του ρύπου μονοξειδίου του άνθρακα, δηλαδή ο αέριος ρύπος εγκλωβίστηκε μέσα στον αντιδραστήρα απουσία καταλύτη και φωτοβολήθηκε για 6 ώρες . Η δοκιμή επαναλήφθηκε για την κάθε περιεκτικότητα CO(114,226,456 ppm). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται κατωτέρω και είναι αναμενόμενα αφού το ποσοστό του CO παραμένει σχεδόν αναλλοίωτο, σε σχέση με το αρχικό (βλ. ανωτέρω διάγραμμα).



Σχήμα 3.4 Χρωματογράφημα φωτόλυσης ρύπου με UV μετά από 6 ώρες για τα 114, 228 και 456 ppm.

Πίνακας 3.3 Ενδείξεις σήματος από τον TCD για τη φωτόλυση του ρύπου στα 114, 228, 456 ppm.

RESULTS_CO (ppm)	Height (μV)	Area[μV.min]
114	8255	741,2
228	13564,6	1096,1
456	20759,7	1629,4

3.3.1.2. Παρουσίαση χρωματογραφημάτων δειγμάτων

Τα δείγματα μελετηθήκαν ως προς την κατάλυσή τους σε χρόνο 0, 120 και 240 min. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η ποσότητα σε βάρος του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε. Δυστυχώς δε χρησιμοποιήθηκε ίση ποσότητα καταλύτη σε κάθε περίπτωση αφού έγινε προσπάθεια εκμετάλλευσης επιφάνειας, οπότε και σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 4 γυάλινα πλακίδια με επιστρωμένο καταλύτη σε μήτρα πολυμερούς, και αναμενόμενα το συνολικό βάρος σε κάθε περίπτωση να είναι διαφορετικό, έχοντας όμως ίδια επιφάνεια, καλυπτόμενη πλήρως από την ακτινοβολία των λαμπτήρων όπως φαίνεται στη σχετική φωτογραφία.

Πίνακας 3.4 Βάρη συνθέτων υλικών και ποσότητες καταλύτη.

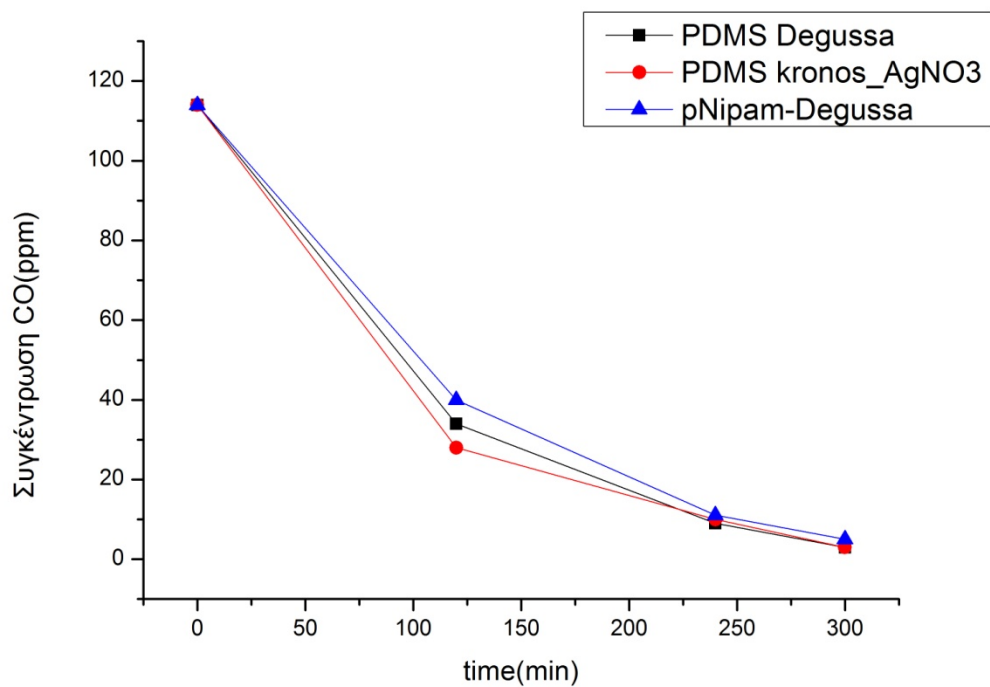
ΔΕΙΓΜΑ	Βάρος επίστρωσης (g)	Βάρος καταλύτη που υπολογίζεται (g)
PDMS-Degussa	0,092	0,0736
PDMS-Kronos1077-AgNO ₃	0,1371	0,1
pNipam-Degussa	0,099	0,045

Ο αντιδραστήρας εκκενώθηκε πλήρως και κατόπιν πληρώθηκε με ίσο όγκο αερίου μείγματος (~4l). Αφήθηκε υπό φωτοβόληση και λήφθηκαν μετρήσεις φωτοβολημένου ρύπου παρουσία καταλύτη σε χρόνο 0, 120 και 240 min.

Η batch μέτρηση κατέστη δύσκολη διαδικαστικά αφού κάθε φορά που έπρεπε να ληφθεί μια στιγμιαία μέτρηση, ανοιγόταν μια παροχή εξόδου του αντιδραστήρα που στην άκρη του είχε τοποθετηθεί tedlar bag για τη λήψη δείγματος αερίου. Η λήψη του δείγματος αερίου έπρεπε να γίνει προσεκτικά και σε μικρή ποσότητα γιατί σε διαφορετική περίπτωση υπήρχε κίνδυνος αραίωσης του μείγματος εντός του αντιδραστήρα, αφού για την πρώτη μέτρηση υπήρχε εκμετάλλευση του παράγοντα της υπερπίεσης – εκτόνωσης στο tedlar bag, ενώ στην επόμενη μέτρηση αναγκαστικά έγινε στιγμιαία χρήση προωθητικού αερίου σε μικρή ροή προκειμένου να «σπρώξει» το αέριο μείγμα στη δειγματοληπτική σακούλα.



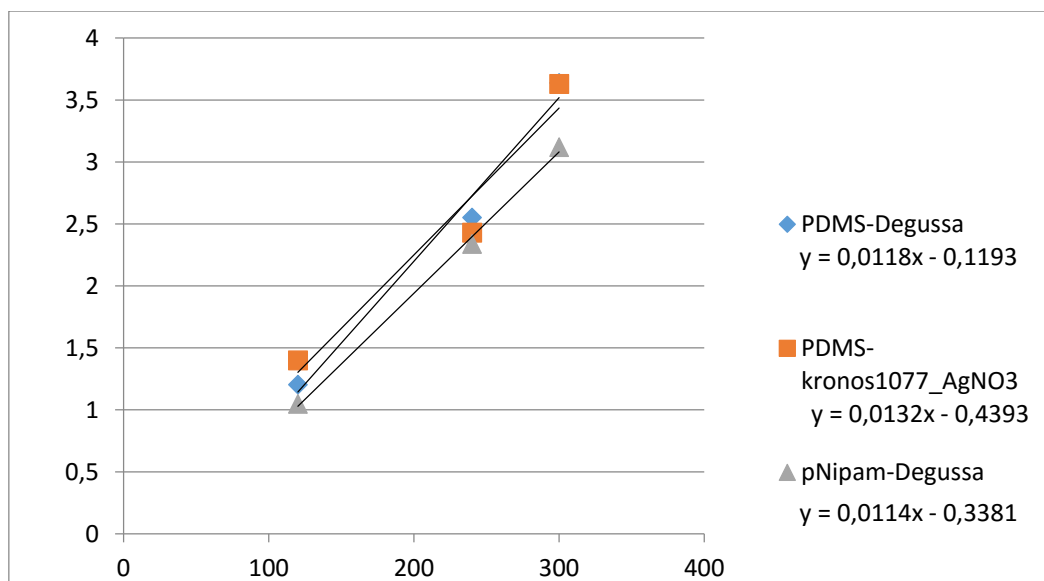
Σχήμα 3.5 Αριστερά: TEDLAR BAG για συλλογή αερίου. Δεξιά: Στήριγμα δοκιμίων εντός του αντιδραστήρα.



Σχήμα 3.6 Συγκέντρωση ρύπου συναρτήσει του χρόνου για το κάθε δείγμα.

Πίνακας 3.5 Ποσοστά αποδόμησης και ταχύτητες αντίδρασης για το κάθε δείγμα σε δεδομένη χρονική στιγμή.

ΔΕΙΓΜΑ	TIME	Degradation %	Ταχύτητα αντίδρασης [min^{-1}]
1_PDMS-Degussa	120	70,2	0,0018
	240	92,2	
	300	97,4	
2_PDMS-kronos_AgNO ₃	120	75,5	0,0132
	240	91,2	
	300	97,3	
3_pNipam-Degussa	120	65	0,0114
	240	90,4	
	300	95,7	



Σχήμα 3.7 Εύρεση ταχύτητας αντίδρασης για το κάθε δείγμα.

Συμπέρασμα:

Σύμφωνα με τα γραφήματα αλλά και τις ταχύτητες που υπολογίστηκαν από το κινητικό μοντέλο L-H, μπορούμε να εξάγουμε το εξής συμπέρασμα:

Από τα 3 δείγματα υπερτερεί το δείγμα 2 το οποίο εξετάστηκε και με τη μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη. Ακολουθούν τα 1 και 3 με μικρή διαφορά, όπου η σχέση των βαρών των καταλυτών τους είναι ~2:3. Το μόνο σίγουρο είναι ότι όσο αυξάνει η ποσότητα καταλύτη αυξάνει η ταχύτητα και το ποσοστό της κατάλυσης.

Οπτικά μετά την κατάλυση τα δείγματα έδειξαν ανέπαφα, το οποίο σημαίνει ότι το πολυμερές δεν επηρεάστηκε από τη δοκιμή στην οποία υπεβλήθη, καθώς επίσης και η μορφολογία του επιστρωμένου συνθέτου στο πλακίδιο ήταν ίδια.

Το γενικό συμπέρασμα της έρευνας αυτής, αλλά και ο αρχικός στόχος της έρευνας, είναι ότι τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας (των επιλεγέντων πολυμερών) με εγκλείσματα καταλύτη διοξειδίου του τιτανίου σε μορφή κόκκων, είναι ικανά να ανταπεξέλθουν ως φωτοκαταλύτες στην αποδόμηση αερίων ρύπων. Η προσθήκη του πολυμερούς δεν ανέστειλε την καταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου και τελικά αυτά τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν (διαφορετικά στην κάθε περίπτωση δείγματος), μπορούν να «συνεργαστούν» μεταξύ τους χωρίς το ένα να αναστέλλει τη δράση του άλλου. Στο μέλλον θα πρέπει να επαναληφθούν τα πειράματα με ίσες ποσότητες καταλυτών στην κάθε περίπτωση προκειμένου να μπορέσει να γίνει μια μεταξύ τους σύγκριση για το ποιο υπερτερεί, κάτι το οποίο δεν ήταν στόχος της παρούσας εργασίας [126-129].

3.3.2 Φωτοκαταλυτικός έλεγχος υγρού ρύπου-Μπλε του μεθυλενίου

Τα δείγματα σε μορφή συγκεκριμένης ποσότητας σκόνης τοποθετήθηκαν μέσα σε διάλυμα μπλε του μεθυλενίου και αφέθηκαν υπό ανάδευση και ακτινοβολία UV για ορισμένο χρόνο. Ανά τακτό χρονικό διάστημα ελαμβάνετο δείγμα από το αιώρημα methylene blue -καταλύτη, και καταγραφόταν το φάσμα απορρόφησης. Για το methylene blue είναι γνωστό βιβλιογραφικά ότι η κορυφή μέγιστης απορρόφησης βρίσκεται στα 663nm. Στην προκειμένη περίπτωση η κατάλυση του ρύπου ελέγχεται βάσει αποχρωματισμού, δηλαδή βάσει της κορυφής απορρόφησης. Όσο ο ρύπος αποχρωματίζεται, τείνει δηλαδή να γίνει διάφανος, απορροφάει λιγότερη ακτινοβολία με αποτέλεσμα η κορυφή μέγιστης απορρόφησης συγκριτικά να μειώνεται. Ο βαθμός αποχρωματισμού (decoloration) της χρωστικής υπολογίζεται από τη μείωση της κορυφής μέγιστης απορρόφησης, μετά την ακτινοβολία του υδατικού διαλύματος παρουσία καταλύτη. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος ρύπου χωρίς καταλύτη και παρουσιάζονται παρακάτω [130-137].

3.3.2.1 Παρασκευή διαλύματος μπλε μεθυλενίου

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης $2 \times 10^{-5} \text{M}$ του ρύπου. Ειδικότερα από τον τύπο της molarity για διάλυμα στερεού-υγρού υπολογίστηκαν τα γραμμάρια της στερεής ουσίας που διαλύθηκαν σε 1lt απεσταγμένο νερό.

$$C = M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot Mr} \quad (\text{εξ.17})$$

Όπου

V : ο όγκος του τελικού διαλύματος

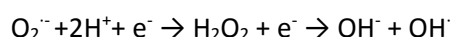
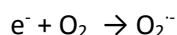
m : τα γραμμάρια της διαλυμένης ουσίας

Όπου στην προκειμένη περίπτωση για το μπλε του μεθυλενίου

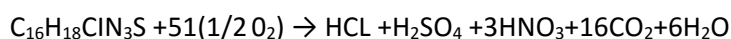
Πίνακας 3.6 Ποσότητα MB σε γραμμάρια για σύνθεση διαλύματος $2 \times 10^{-5} \text{M}$.

C	m
2×10^{-5}	0,007478g

Το μπλε του μεθυλενίου ανήκει στην κατηγορία οργανικών ενώσεων των αζωχρωμάτων και το χρώμα του σχετίζεται με την παρουσία των ατόμων αζώτου και την αλληλεπίδρασή τους με άτομα άνθρακα των αρωματικών αλυσίδων. Όταν στο υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου προστεθούν σωματίδια τιτανίας και δεχτεί Η/Μ ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος τότε οξειδώνεται (προσλαμβάνει οξυγόνα $\frac{1}{2} O_2$) επάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων, παρουσία των ελευθέρων οξειδωτικών ριζών που έχουν προέλθει από τις αντιδράσεις:

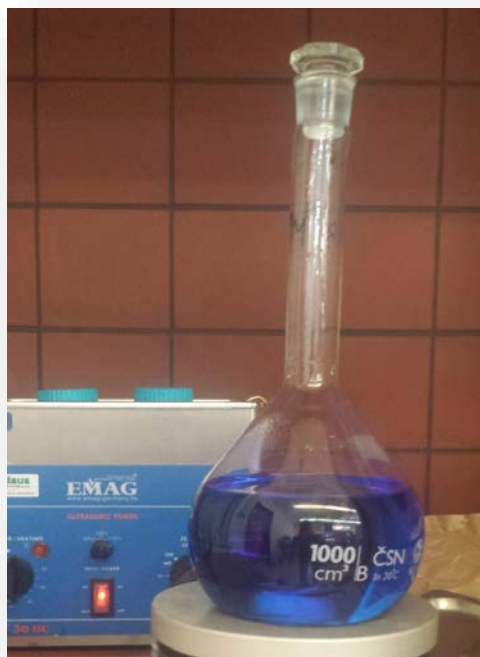


και αποσυντίθεται, άρα και αποχρωματίζεται προς ανόργανες ενώσεις σύμφωνα με την αντίδραση:



Όλες οι παραγόμενες ενώσεις είναι διαλυτές στο νερό. Τα κύρια προϊόντα από πλευράς ποσότητας είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Αυτά μάλιστα αποτελούν το πάγιο αποτέλεσμα αποιασδήποτε φωτοκαταλυτικής αντίδρασης διενεργείται επάνω σε οποιονδήποτε οργανικό ρύπο και όχι μόνο σε αζωχρώματα. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αλλά και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας:

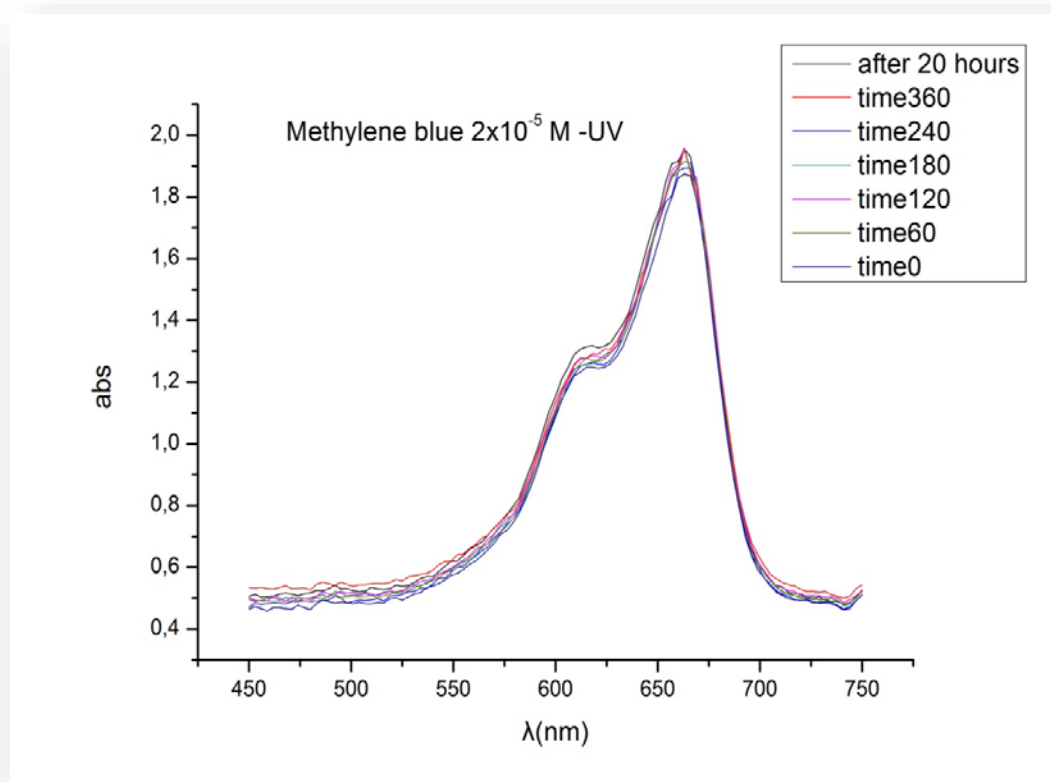
- Το μέγεθος του οργανικού μορίου που αποσυντίθεται, όσο μεγαλύτερο είναι τόσο δυσκολότερη η αποσύνθεσή του καθώς είναι πολλοί οι δεσμοί που πρέπει διαδοχικά να δεχτούν την οξειδωτική δράση των ελευθέρων ριζών και να διασπαστούν. Σε περίπτωση που είναι δεδομένος ο οργανικός ρύπος θα πρέπει να επιλεγεί μήκος κύματος ακτινοβολίας τέτοιο ώστε να απορροφά έντονα ο καταλύτης και ταυτόχρονα ασθενώς ο οργανικός ρύπος.
- Η ένταση της ακτινοβολίας σχετίζεται με την ταχύτητα της φωτοκατάλυσης αφού όσο αυξάνεται η ένταση αυξάνεται και η ταχύτητα της φωτοκατάλυσης. Σε χαμηλή ένταση ο αριθμός των ελευθέρων φορέων στον ημιαγωγό αυξάνεται γραμμικά με αυτήν ενώ σε υψηλότερη είναι ανάλογος της τετραγωνικής της ρίζας.
- Η ανάδευση παίζει σπουδαίο ρόλο καθώς αποτρέπει την πρόσδεση των σωματιδίων μεταξύ τους κάτι που δυσκόλευε την 100% έκθεση των επιφανειών του καταλύτη στον ρύπο.
- Η ανάδευση επίσης βοηθά στην κρουστική απομάκρυνση προϊόντων της κατάλυσης αλλά και ατελώς διασπασμένων μορίων του ρύπου που προσροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων μειώνοντας σταδιακά την απόδοσή τους.



Σχήμα 3.8 Παρασκευασμένο υδατικό διάλυμα MB 2×10^{-5} M.

3.3.2.2 Φωτόλυση του ρύπου MB

Διάλυμα 50ml του ρύπου τοποθετήθηκε μέσα σε αντιδραστήρα από borosilicate glass 3.3 (αφήνει να το διαπερνά η υπεριώδης ακτινοβολία) και ακτινοβολήθηκε για 4 ώρες. Ανά 1 ώρα ελαμβάνετο δείγμα μέσα από τον αντιδραστήρα και καταγραφόταν το φάσμα απορρόφησης σε φασματοφωτόμετρο υν-vis. Το δείγμα επιστρεφόταν στον αντιδραστήρα. Το παρακάτω σχεδιάγραμμα που παρουσιάζει τα φάσματα απορρόφησης, επιβεβαιώνει το αναμενόμενο γεγονός ότι ο ρύπος δεν μπορεί να καταλυθεί απουσία καταλύτη, αφού όπως φαίνεται η κορυφή της μέγιστης απορρόφησης είναι αμείωτη συνυπολογίζοντας το σφάλμα $\sim 1-2\%$ του φασματοφωτομέτρου που παρατηρήθηκε κατά την απορρόφηση.



Σχήμα 3.9 Καμπύλη απορρόφησης υδατικού διαλύματος MB 2×10^{-5} M για δεδομένους χρόνους.

3.3.2.3 Φωτοκατάλυση MB με καταλύτη

Ποσότητα σκόνης καταλύτη 1mg τοποθετήθηκε μέσα σε διάλυμα μπλε μεθυλενίου τελικού όγκου 50ml και αφού αφέθηκε υπό ανάδευση 1 ώρα φωτοβολήθηκε για περίπου 4 ώρες. Το αιώρημα βρισκόταν συνεχώς υπό ανάδευση κατά τη φωτοβολήση ενώ ανά 1 ώρα παίρνονταν δείγμα προς μελέτη του φάσματος απορρόφησης από φασματοφωτόμετρο υν-νις. Το δείγμα επιστρεφόταν στον αντιδραστήρα. Η ποσότητα 1mg του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε, προέκυψε από βιβλιογραφική ανασκόπηση καθώς και μετά από πειράματα με διάφορες ποσότητες καταλύτη (10mg κ.λπ.) και τελικά προέκυψε ότι το 1mg καταλύτη (Degussa ή Kropos 1077) είναι ικανό να αποδομήσει αρκετή ποσότητα ρύπου σε σύντομο χρονικό διάστημα όπως φαίνεται και από τα φάσματα. Η απόσταση της επιφάνειας του διαλύματος από τους UV-A λαμπτήρες (6X11W) ήταν σταθερή στα 20cm. Σε όλες τις περιπτώσεις ακολουθήθηκε το ίδιο πρωτόκολλο. Τα φάσματα απορρόφησης ακολουθούν παρακάτω. Ο αποχρωματισμός δίνεται από τη σχέση:

$$degradation\% = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100 \quad (\text{εξ.18})$$

Όπου, A_0 και A είναι η μέγιστη απορρόφηση της εκάστοτε χρωστικής πριν και μετά την ακτινοβολή με υπεριώδη ακτινοβολία αντίστοιχα.

Για την κινητική της εκάστοτε κατάλυσης θα ισχύει το μοντέλο Langmuir – Hinshelwood της φωτο-οξειδωσης των οργανικών μορίων, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των ημιαγωγικών υλικών. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η ταχύτητα r_0 μιας μονομοριακής αντίδρασης με τη μορφή



στην επιφάνεια του στερεού, είναι ανάλογη με το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από τη χημική ένωση A:

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r C}{1+kC} \quad (\text{εξ.19})$$

Όπου,

k_r : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, η οποία αντιπροσωπεύει την τάση για μετατροπή της ουσίας όταν αυτή είναι προσροφημένη

k : η σταθερά ισορροπίας προσρόφησης της χημικής ένωσης

C : η συγκέντρωση της ουσίας

Για πολύ αραιά διαλύματα ο όρος kC στον παρονομαστή της εξίσωσης ανωτέρω γίνεται σημαντικά μικρότερος της μονάδας ($kC < 1$) και χωρίς σημαντικό σφάλμα, η εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί:

$$-\frac{dC}{dt} = k' C_0 \quad (\text{εξ.20})$$

όπου $k' = k_r k$ η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

Με ολοκλήρωση της εξίσωσης ανωτέρω προκύπτει η εξίσωση:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k't$$

$$\text{ή} \quad \ln \frac{C_0}{C} = k't \quad (\text{εξ.21})$$

που είναι η κινητική των αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξης.

Όπου:

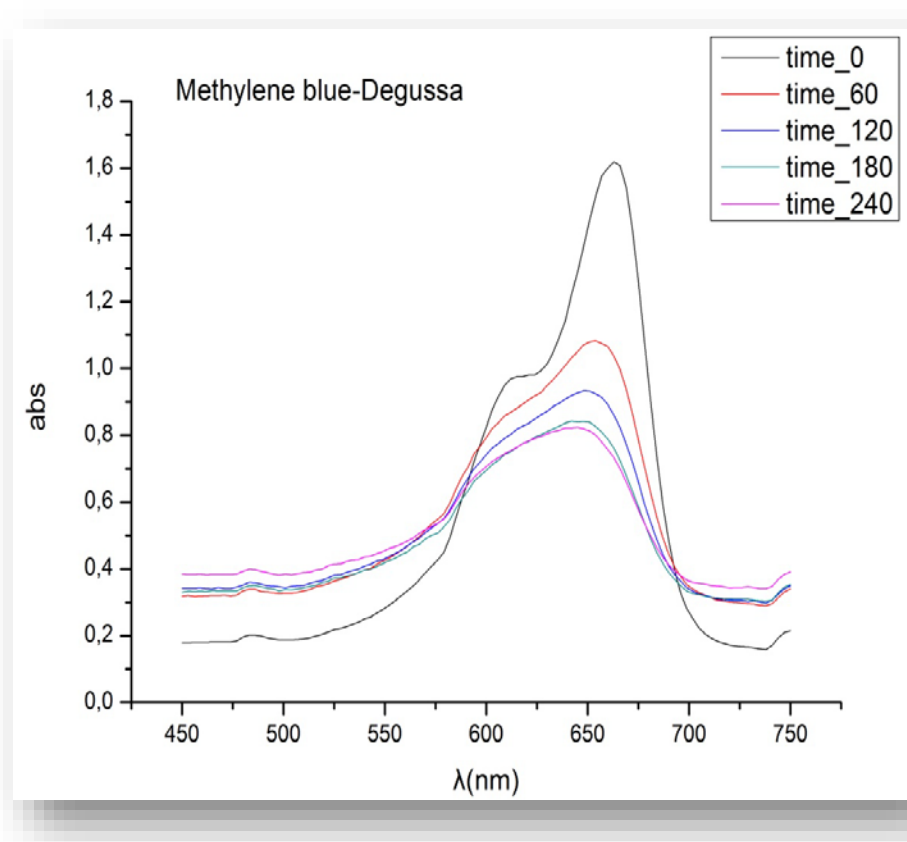
k' είναι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ψευδο-πρώτης τάξης, C_0 η αρχική συγκέντρωση της μελετώμενης ουσίας και C η εκάστοτε συγκέντρωση της ουσίας σε χρόνο t από την έναρξη της αντίδρασης.

Από τα παραπάνω, η ετερογενής φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση μιας ουσίας μπορεί να μελετηθεί, χωρίς σημαντικό σφάλμα, σαν αντίδραση ψευδο-πρώτης τάξης και να προσδιοριστεί η φαινόμενη ταχύτητα αντίδρασης k' . Η γραφική παράσταση του $\ln(C_0/C)$ συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης του φωτοκαταλυτικού συστήματος, μας δίνει μια ευθεία γραμμή, η κλίση της οποίας ισούται με τη φαινόμενη τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης k' . Ισχύει δηλαδή: $\ln(C_0/C) = k't$.



Σχήμα 3.10 Εσωτερικό θαλάμου διάταξης κατάλυσης υδάτινων ρύπων.

Degussa Titania



Σχήμα 3.11 Καμπύλη απορρόφησης υδατικού διαλύματος MB 2×10^{-5} M -Degussa για δεδομένους χρόνους.

Πίνακας 3.7 Απορρόφηση στα 663nm συναρτήσει χρόνου για το αιώρημα MB-Degussa.

TIME(min)	Abs (στα 663nm)
0	1,619
60	1,037
120	0,861
180	0,761
240	0,733

ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ

Πίνακας 3.8 Αποχρωματισμός συναρτήσει χρόνου για το αιώρημα MB-Degussa.

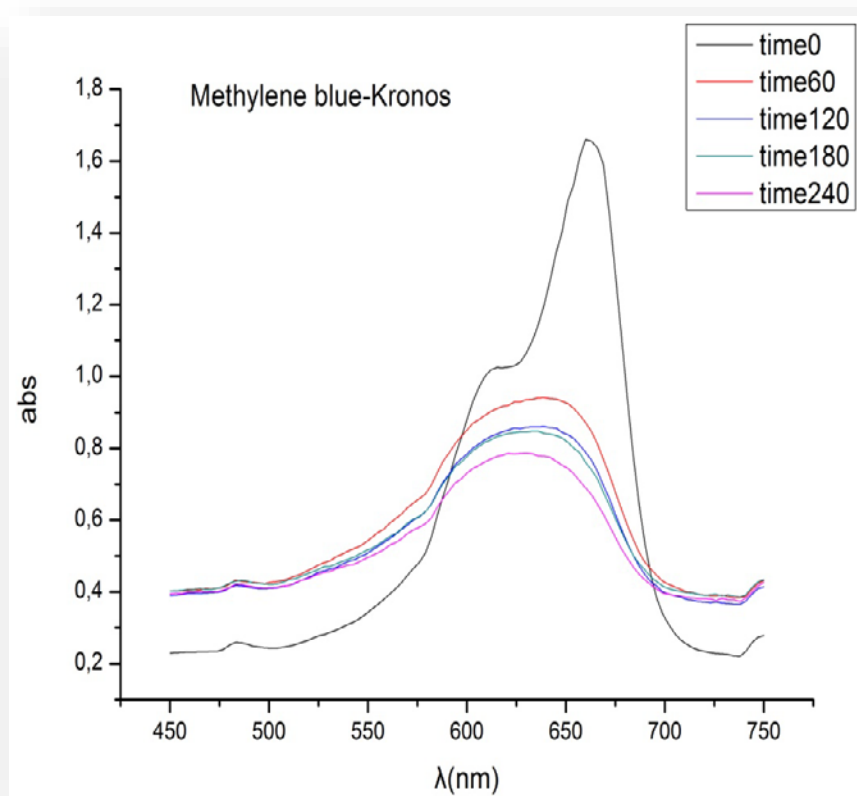
TIME (min)	Degradation %
60	36
120	47
180	53
240	55

ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Πίνακας 3.9 Συντελεστής k συναρτήσει χρόνου για το αιώρημα MB-Degussa.

TIME (min)	k' [ln(A/A ₀)]
60	-0,44
120	-0,63
180	-0,75
240	-0,79

Kronos 1077 Titania



Σχήμα 3.12 Καμπύλη απορρόφησης υδατικού διαλύματος MB 2×10^{-5} M –Kronos 1077 για δεδομένους χρόνους.

Πίνακας 3.10 Απορρόφηση στα 663nm συναρτήσει χρόνου για το αιώρημα MB-Kronos 1077.

TIME (min)	Abs (στα 663nm)
0	1,655
60	0,847
120	0,767
180	0,74
240	0,671

ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ

Πίνακας 3.11 Αποχρωματισμός συναρτήσει χρόνου για το αιώρημα MB-Kronos 1077.

TIME (min)	Degradation %
60	49
120	54
180	56
240	60

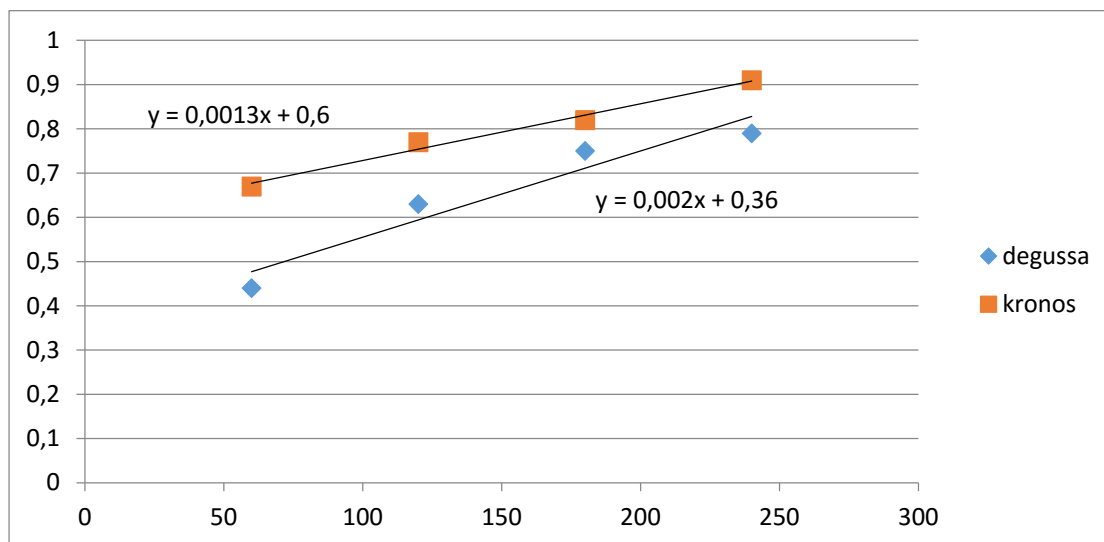
ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Πίνακας 3.12 Συντελεστής k συναρτήσει χρόνου για το αιώρημα MB-Kronos 1077.

TIME (min)	k' [ln(A/A ₀)]
60	-0,67
120	-0,77
180	-0,82
240	-0,91

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Degussa#Kronos1077



Σχήμα 3.13 Εξαγωγή ταχυτήτων αντίδρασης για τα δείγματα MB-Degussa και MB-Kronos 1077.

Πίνακας 3.13 Ταχύτητες αντιδράσεων για τα αιωρήματα MB-Degussa MB-Kronos 1077.

	Degussa	Kronos 1077
Ταχύτητα αντίδρασης [min ⁻¹]	0,002	0,0013

Συμπέρασμα:

Συγκριτικά βάσει των ανωτέρω πινάκων και διαγραμμάτων για τους δύο καταλύτες μπορούμε να πούμε ότι η Kronos 1077 έχει αποδομήσει σε συντομότερο χρονικό διάστημα μεγαλύτερη ποσότητα ρύπου καθώς επίσης και μετά την πάροδο 4 ωρών, υπερέχει της Degussa. Παρ' όλα αυτά δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα περί του αποχρωματισμού, αφού θα πρέπει να παρατηρηθεί σε τακτικότερα χρονικά διαστήματα αλλά και για μεγαλύτερο συνολικό χρόνο. Τα δείγματα έμειναν υπό ακτινοβολία όλη τη νύχτα έως ότου συμπληρώθηκαν από την αρχική έναρξη 20 ώρες ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να αποχρωματιστούν πλήρως.

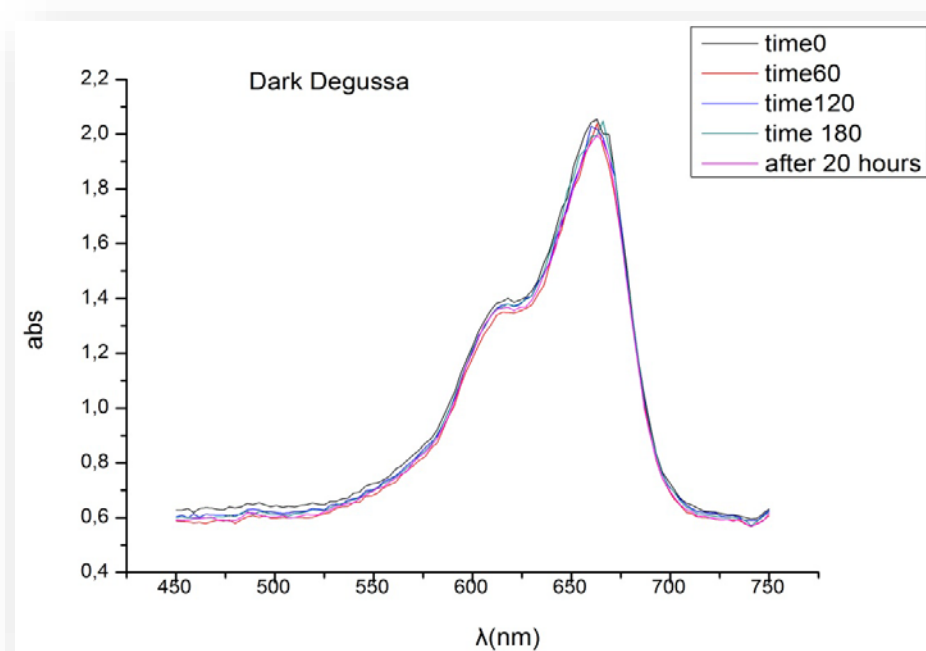
Αυτό σημαίνει ότι ο ρύπος είχε αποδομηθεί στο 100%.



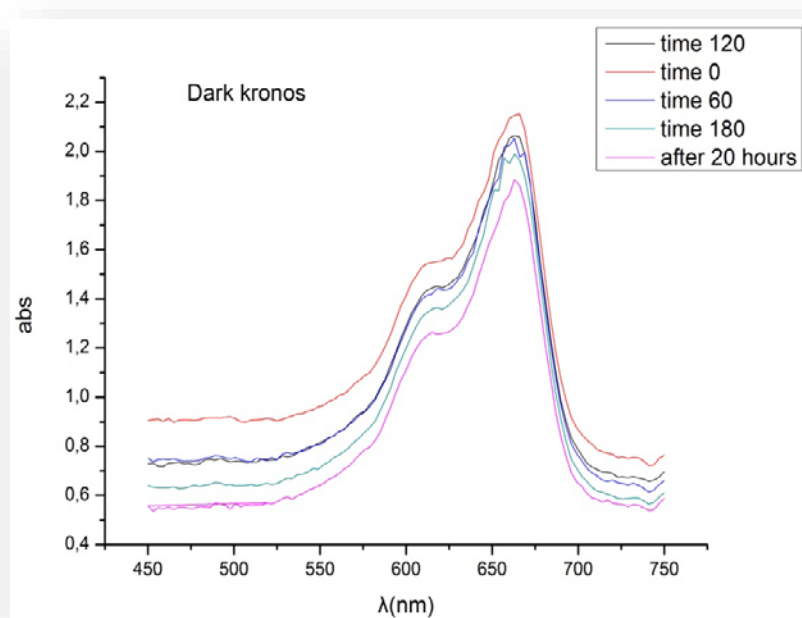
Σχήμα 3.14 Στη μέση φαίνεται το διάλυμα MB χωρίς καταλύτη μετά την πάροδο 20 ωρών φωτοβόλησης, το οποίο έχει αναλλοίωτο χρώμα. Αριστερά και δεξιά φαίνονται τα πλήρως αποχρωματισμένα αιωρήματα MB-Degussa, MB-kronos 1077, μετά από 20 ώρες φωτοβόλησης UV.

ΠΙΣΤΟΠΟΗΣΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Προκειμένου να αποδειχθεί ότι ο αποχρωματισμός δεν οφείλεται απλά σε προσρόφηση του καταλύτη αλλά σε φωτοκατάλυση, παρασκευάστηκε ακριβώς το ίδιο διάλυμα με προσθήκη καταλύτη ίδιας ποσότητας και έμεινε στο σκοτάδι υπό ανάδευση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται κατωτέρω και επιβεβαιώνουν το γεγονός ότι δεν έχει συμβεί κατάλυση του ρύπου, και συνυπολογίζοντας το σφάλμα του οργάνου για τη μέτρηση abs στο 0,010 συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι ο αποχρωματισμός οφείλεται σε φωτοκατάλυση, κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και οπτικά στη φωτογραφία που ακολουθεί.



Σχήμα 3.15 Καμπύλη απορρόφησης υδατικού διαλύματος $MB\ 2 \times 10^{-5}\ M$ –Degussa χωρίς φωτοβόληση για δεδομένους χρόνους.

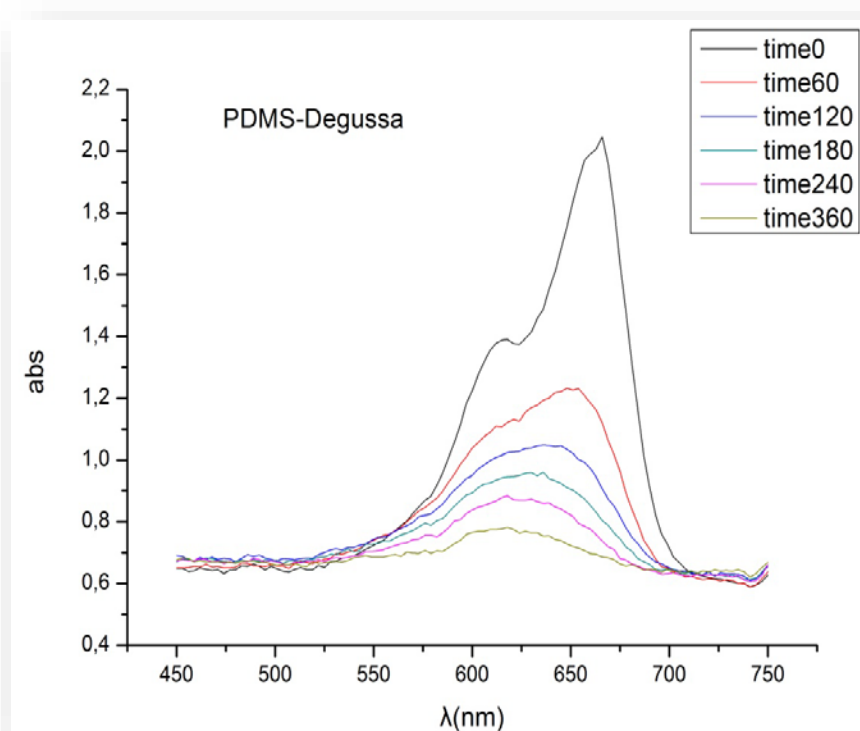


Σχήμα 3.16 Καμπύλη απορρόφησης υδατικού διαλύματος $MB\ 2 \times 10^{-5}\ M$ –Kronos 1077 χωρίς φωτοβόληση για δεδομένους χρόνους.



Σχήμα 3.17 Δείγματα αιωρημάτων $MB\ 2 \times 10^{-5}\ M$ –Degussa και $MB\ 2 \times 10^{-5}\ M$ –Kronos 1077 μετά από 20 ώρες χωρίς φωτοβόληση.

3.3.2.4. Φωτοκατάλυση MB με καταλύτη δείγμα 1(PDMS-Degussa titania)



Σχήμα 3.18 Καμπύλη απορρόφησης υδατικού διαλύματος $MB\ 2 \times 10^{-5}\ M$ –PDMS-Degussa με φωτοβόληση UV για δεδομένους χρόνους.

Πίνακας 3.14 Απορρόφηση στα 663 nm συναρτήσει χρόνου για το δείγμα PDMS-Degussa

TIME (min)	Abs (στα 663nm)
0	2,007
60	1,161
120	0,944
180	0,83
240	0,758
360	0,695

ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ

Πίνακας 3.15 Αποχρωματισμός συναρτήσει χρόνου για το δείγμα PDMS-Degussa.

TIME (min)	Degradation %
60	43
120	53
180	59
240	63
360	66

ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Πίνακας 3.16 Συντελεστής k συναρτήσει χρόνου για το δείγμα PDMS-Degussa.

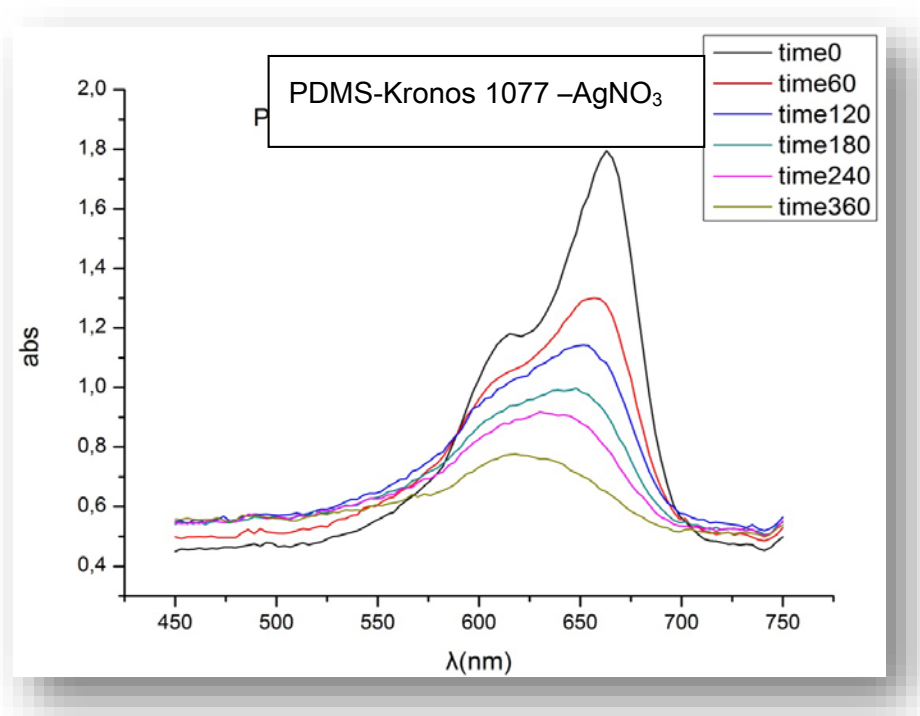
TIME (min)	k' [ln(A/A ₀)]
60	-0,562
120	-0,755
180	-0,891
240	-0,994
360	-1,07

Μετά από 20 ώρες φωτοβόλησης το δείγμα ήταν διάφανο, δηλαδή εφόσον αποχρωματίστηκε είχε αποδομηθεί πλήρως (όπως φαίνεται και στη φωτογραφία κατωτέρω).



Σχήμα 3.19 Από αριστερά μετά από 20 ώρες φωτοβόλησης UV MB 2×10^{-5} M, MB-PDMS_Degussa και MB PDMS-Kronos 1077_AgNO₃ μετά από 20 ώρες

3.3.2.5. Φωτοκατάλυση MB με καταλύτη δείγμα 2- PDMS_Kronos 1077-AgNO₃



Σχήμα 3.20 Καμπύλη απορρόφησης στα 663 nm υδατικού διαλύματος MB 2×10^{-5} M –PDMS-Kronos 1077_AgNO₃ με φωτοβόληση UV για δεδομένους χρόνους.

Πίνακας 3.17 Απορρόφηση στα 663nm συναρτήσει χρόνου για το δείγμα PDMS-Kronos1077_AgNO₃.

TIME (min)	Abs (στα 663nm)
0	1,794
60	1,277
120	1,082
180	0,91
240	0,796
360	0,649

ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ

Πίνακας 3.18 Αποχρωματισμός συναρτήσει χρόνου για το δείγμα PDMS-Kronos1077_AgNO₃.

TIME (min)	Degradation %
60	29
120	40
180	50
240	56
360	64

ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Πίνακας 3.19 Συντελεστής k συναρτήσει χρόνου για το δείγμα PDMS-Kronos1077_AgNO₃.

TIME (min)	k' [ln(A/A ₀)]
60	-0,342
120	-0,510
180	-0,693
240	-0,820
360	-1,021

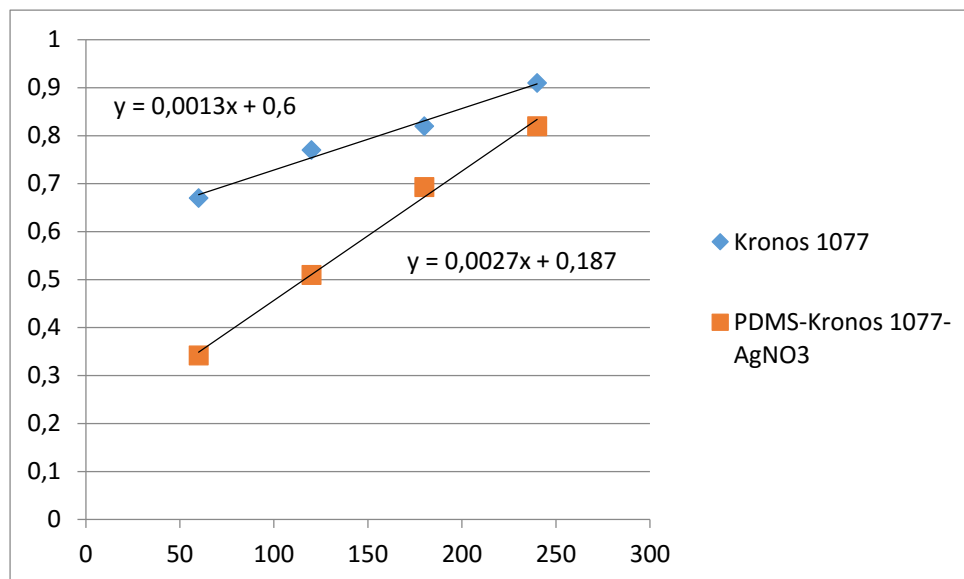
Αντίστοιχα και σ' αυτό το δείγμα όπως και στην προηγούμενη περίπτωση μετά τις 20 ώρες φωτοβόλησης το δείγμα αποχρωματίστηκε πλήρως και το φάσμα της απορρόφησης είναι ίδιο με την προηγούμενη περίπτωση.



Σχήμα 3.21 Πλήρως αποδομημένα δείγματα μετά από 20 ώρες φωτοβόλησης UV, στη μέση το αναλλοίωτο MB χωρίς προσθήκη καταλύτη.

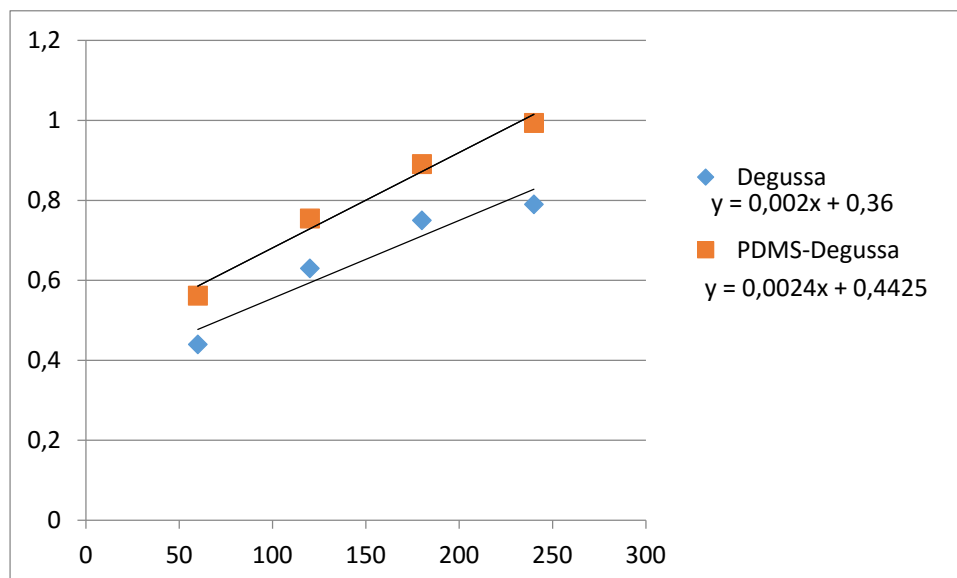
ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Kronos 1077 # PDMS-Kronos 1077-AgNO₃



Σχήμα 3.22 Εξαγωγή της ταχύτητας της αντίδρασης για τα δείγματα Kronos 1077 # PDMS-kronos1077_AgNO₃

Degussa # PDMS-Degussa



Σχήμα 3.23 Εξαγωγή της ταχύτητας της αντίδρασης για τα δείγματα Degussa #PDMS-Degussa.

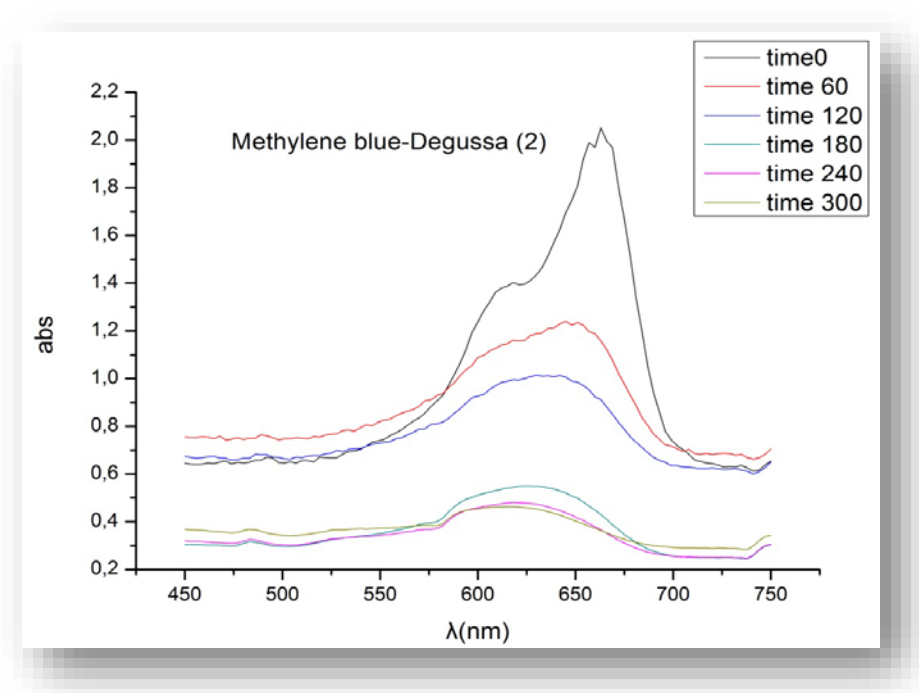
Πίνακας 3.20 Ταχύτητες αντιδράσεων για τα δείγματα MB με α)Degussa, β)Kronos1077, γ)PDMS-Degussa και δ) PDMS-Kronos1077_AgNO₃.

	<i>Degussa</i>	<i>PDMS-Degussa</i>	<i>Kronos 1077</i>	<i>PDMS-Kronos 1077-AgNO₃</i>
Ταχύτητα αντίδρασης [min⁻¹]	<i>0,002</i>	<i>0,0024</i>	<u><i>0,0013</i></u>	<u><i>0,0027</i></u>

3.3.2.6. Φωτοκατάλυση MB με καταλύτη δείγμα 3 –pNipam-Degussa

Επειδή η φωτοκατάλυση του διαλύματος MB, με το δείγμα του pNipam-Degussa, πραγματοποιήθηκε με νέο υδατικό διάλυμα ρύπου ίδιας συγκέντρωσης που όμως λόγω σφάλματος ενδεχομένως ζύγισης έδειξε μεγαλύτερη απορρόφηση σε χρόνο 0 κατά 0,5 μονάδες, κρίθηκε σκόπιμο να επανελεγχθεί και το αιώρημα MB-Degussa παράλληλα με το αιώρημα MB-pNipam-Degussa προκειμένου να μπορεί να ελεγχθεί κατά πόσο επηρεάζει η προσθήκη του πολυμερούς τη διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Πράγματι παρατηρείται και μεγαλύτερη απορρόφηση σε χρόνο 0 σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα με το ίδιο αιώρημα (MB-Degussa). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται κατωτέρω.

Methylene blue-Degussa (2)



Σχήμα 3.24 Απορρόφηση στα 663nm σε δεδομένο χρόνο για το δείγμα MB-Degussa.

Πίνακας 3.21 Απορρόφηση στα 663nm συναρτήσει χρόνου για το δείγμα MB-Degussa(2).

TIME (min)	Abs (στα 663nm)
0	2,051 ⁴
60	1,159
120	0,913
180	0,431
240	0,366
300	0,364

⁴ Μεγάλη διαφορά ~ 0,5 abs σε σχέση με το προηγούμενο αιώρημα MB-Degussa (βλ.3.3.2.4).

ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ

Πίνακας 3.22 Αποχρωματισμός συναρτήσει χρόνου για το δείγμα MB-Degussa(2).

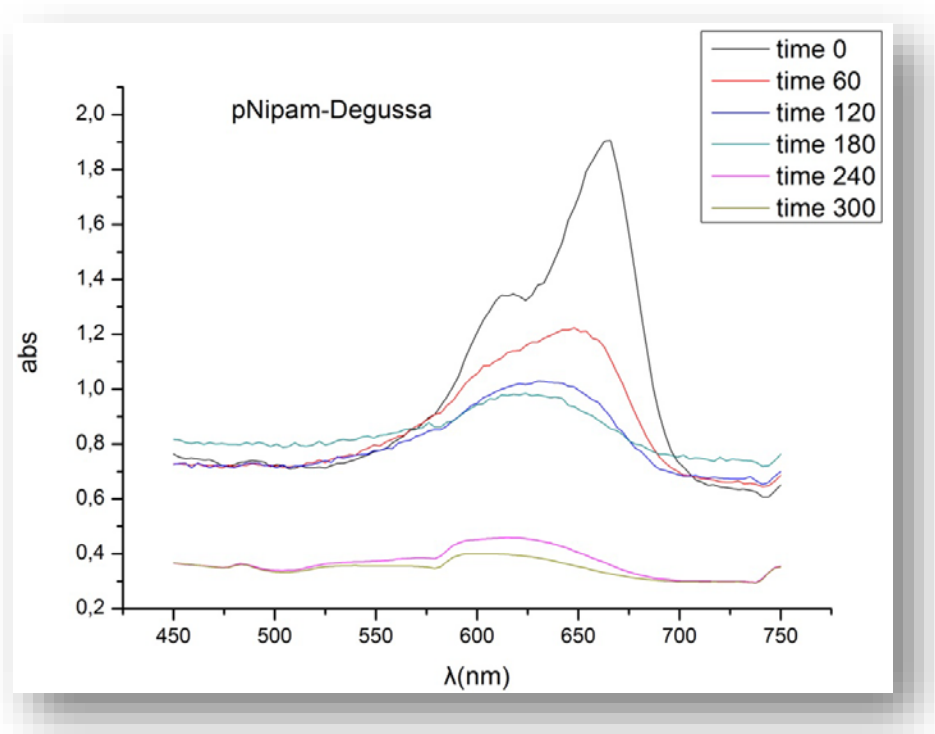
TIME (min)	Degradation %
60	43,5
120	55,5
180	79
240	82,2
300	82,3

ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Πίνακας 3.23 Συντελεστής k συναρτήσει χρόνου για το δείγμα MB-Degussa(2).

TIME (min)	k' [ln(A/A ₀)]
60	-0,570
120	-0,809
180	-1,560
240	-1,725
300	-1,731

pNipam-Degussa



Σχήμα 3.25 Απορρόφηση στα 663nm σε δεδομένο χρόνο για το δείγμα MB- pNipam-Degussa.

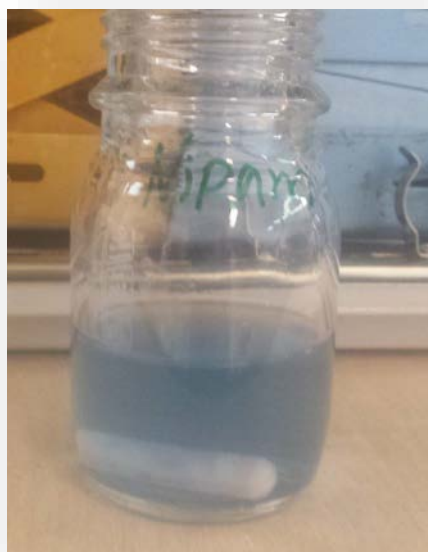
Πίνακας 3.24 Απορρόφηση στα 663nm συναρτήσει χρόνου για το δείγμα pNipam-Degussa.

TIME (min)	Abs (στα 663nm)
0	1,903
60	1,152
120	0,925
180	0,873
240	3,366
300	0,364

ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ

Πίνακας 3.25 Αποχρωματισμός συναρτήσει χρόνου για το δείγμα ρNiram-Degussa.

TIME (min)	Degradation %
60	39,5
120	51,4
180	54,2
240	80,7
300	82,6

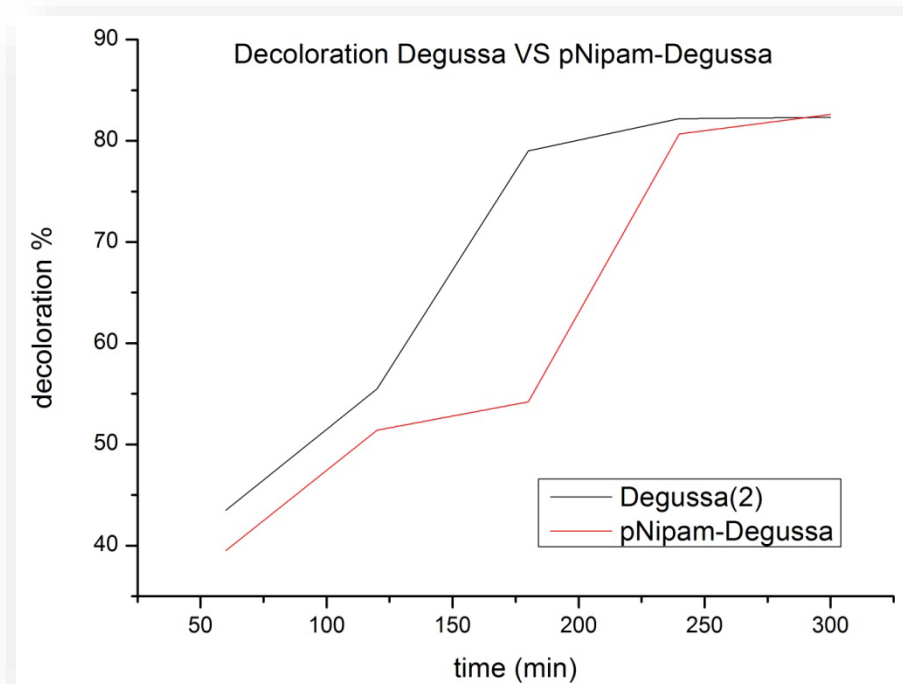


Σχήμα 3.26 Αποχρωματισμένο δείγμα ρNiram-Degussa, μετά την πάροδο 4 ωρών φωτοβόλησης UV.

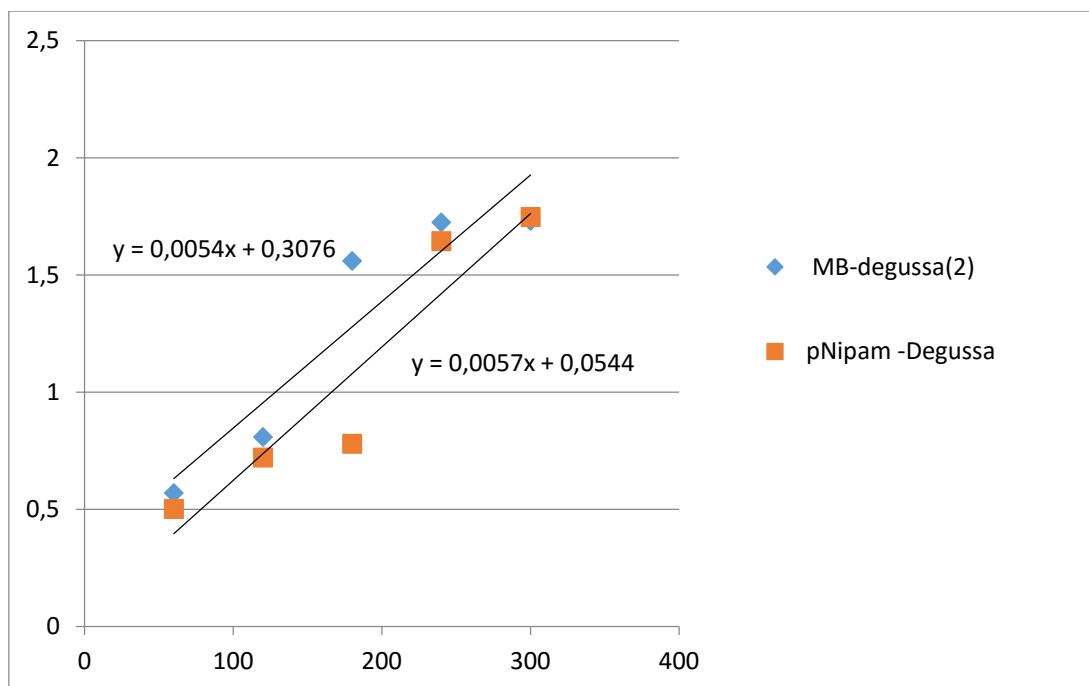
ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Πίνακας 3.26 Συντελεστής k συναρτήσει χρόνου για το δείγμα pNipam-Degussa.

TIME (min)	k' [ln(A/A ₀)]
60	-0,502
120	-0,721
180	-0,780
240	-1,645
300	-1,748



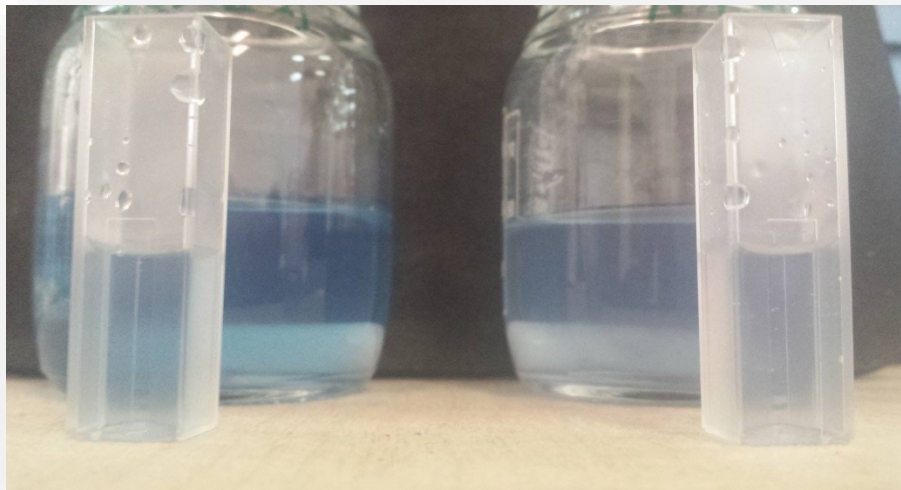
Σχήμα 3.27 Σύγκριση αποχρωματισμού με την πάροδο του χρόνου για τα δείγματα MB –Degussa(2) και pNipam-Degussa.



Σχήμα 3.28 Εξαγωγή ταχυτήτων αντίδρασης για τα δείγματα MB-Degussa(2) και pNipam-Degussa.

Πίνακας 3.27 Ταχύτητες αντιδράσεων για τα δείγματα MB-Degussa (2) και pNipam-Degussa.

	MB-Degussa(2)	pNipam-Degussa
Ταχύτητα αντίδρασης [min ⁻¹]	0,0054	0,0057



Σχήμα 3.29 Χρωματική σύγκριση δειγμάτων MB –Degussa(2) και rNiram-Degussa μετά την πάροδο 4 ωρών φωτοβόλησης UV.

3.4 Συνοπτικά συμπεράσματα κεφαλαίου

3.4.1 Συμπεράσματα κατάλυσης αέριου ρύπου

- ✓ Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με εγκλείσματα κόνεων καταλύτη διοξειδίου τιτανίου διαφόρων ειδών, είναι ικανά να «λειτουργήσουν ως καταλύτες» σε φωτοκαταλυτικό έλεγχο αερίων (αλλά όπως παρατηρήθηκε και στη συνέχεια και υδάτινων ρύπων).
- ✓ Η πολυμερική μήτρα είναι ικανή να «προστατέψει» τον καταλύτη, χωρίς να τον απενεργοποιήσει και βάσει βιβλιογραφίας δε φαίνεται να μειώνει τη δράση του. Από τους δεδομένους ελέγχους για τον αέριο ρύπο η προσθήκη πολυμερούς δεν μπορεί να κριθεί εάν αυξάνει τη δράση του καταλύτη.
- ✓ Οπτικά η μορφή των δοκιμών πριν και μετά τη φωτοκατάλυση έδειξε ανεπηρέαστη, που σημαίνει ότι η σύνθεση του υλικού αλλά και η τελική μορφή ήταν ικανές να ανταπεξέλθουν της εφαρμογής.
- ✓ Περισσότερη και πιο εξονυχιστική μελέτη κρίνεται απαραίτητη προκειμένου να μπορέσουν να εξαχθούν περισσότερα συμπεράσματα για το πώς επηρεάζει η πολυμερική μήτρα το έγκλεισμα καταλύτη σε εφαρμογές φωτοκατάλυσης αερίων ρύπων.

2.4.2 Συμπεράσματα κατάλυσης υδατινού ρύπου

- ✓ Το υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου, δεν είναι ικανό να φωτοκαταλυθεί απουσία καταλύτη.
- ✓ Το υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου με την προσθήκη σκόνης καταλύτη, δεν είναι ικανό να καταλυθεί απουσία φωτοβόλησης, άρα ο καταλύτης δεν προσροφά χρωστική και συνεπώς δεν αποχρωματίζει το υδατικό διάλυμα.
- ✓ Το 1mg οποιουδήποτε καταλύτη απ' αυτούς που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι ικανό σε διάλυμα 50ml να αποδομήσει μέσα σε 3 ώρες πάνω από το 50% του ρύπου.
- ✓ Οι σκόνες καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν είχαν παρασκευαστεί με ένα batch
- ✓ Η παγίδευση καταλύτη τιτανίας μέσα σε πολυμερική μήτρα, σίγουρα αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης της κατάλυσης (Langmuir-Hinshelwood model kinetics). Οπότε μπορούμε να πούμε ότι προσθήκη σκόνης καταλύτη τιτανίας σε μια πολυμερική μήτρα τελικά αυξάνει το ρυθμό ή και το ποσοστό κατάλυσης σε ίσο ή λιγότερο χρόνο, το οποίο πρέπει να αποσαφηνιστεί με περαιτέρω μελέτη. Σίγουρα κρίνοντας από τον συντελεστή k , δηλαδή την ταχύτητα της αντίδρασης που υπολογίστηκε από το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, τα δείγματα που έφεραν πολυμερές υπερτερούν.
- ✓ Στη συγκεκριμένη μελέτη παρασκευάστηκαν 2 υδατικά διαλύματα ρύπου μπλε του μεθυλενίου της ίδιας συγκέντρωσης. Το πρώτο παρασκευάστηκε και αποθηκεύτηκε σε σκοτεινό μέρος μέχρι να χρησιμοποιηθεί, ενώ το δεύτερο παρασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε άμεσα. Τα αποτελέσματα φαίνονται διαφορετικά αφού κατά την παρασκευή του ίδιου αιωρήματος MB-Degussa παρατηρούμε εντελώς διαφορετική συμπεριφορά, ταχύτητα αντίδρασης, ρυθμό αποχρωματισμού αλλά και απορρόφηση στα 663nm. Πιθανώς αυτό να οφείλεται είτε σε λάθος συγκέντρωση, δηλαδή αντί να ζυγιστεί ποσότητα που χρειαζόταν για να επιτευχθεί συγκέντρωση 2×10^{-5} , (είτε τη δεύτερη είτε την πρώτη φορά), να ζυγίστηκε περισσότερη ή λιγότερη ποσότητα, είτε -το πιθανότερο- σε απενεργοποίηση του υδατικού διαλύματος με την πάροδο των ημερών το οποίο χρήζει μελέτης.

- ✓ Δεδομένου ότι χρησιμοποιήθηκε νέο υδατικό διάλυμα MB για την φωτοκατάλυση με το δείγμα *pNiram-Degussa*, παρασκευάστηκε αντίστοιχα και αιώρημα MB-Degussa, προκειμένου να υπάρχει ακριβέστερη σύγκριση.
- ✓ Βάσει των ταχυτήτων των αντιδράσεων η νανομετρική τιτανία Degussa υπερτερεί της Kronos 1077.
- ✓ Η ενίσχυση της Kronos 1077 με σωματίδια νιτρικού αργύρου αλλά και η προσθήκη πολυμερούς, διπλασίασε την ταχύτητα της αντίδρασης σε σχέση με την Kronos 1077.
- ✓ Παρόλα αυτά θα πρέπει να παρασκευαστεί νέο διάλυμα MB και να συγκριθούν εκ νέου όλα τα δείγματα μεταξύ τους.
- ✓ Στην κάτωθι φωτογραφία φαίνονται συγκριτικά τα χρωματικά αποτελέσματα όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν και φωτοκαταλύθηκαν ή όχι (ισχύει ό,τι αναφέρεται σε κάθε πειραματικό στάδιο) και επιβεβαιώνουν τα προσδοκώμενα και αριθμητικά δεδομένα.



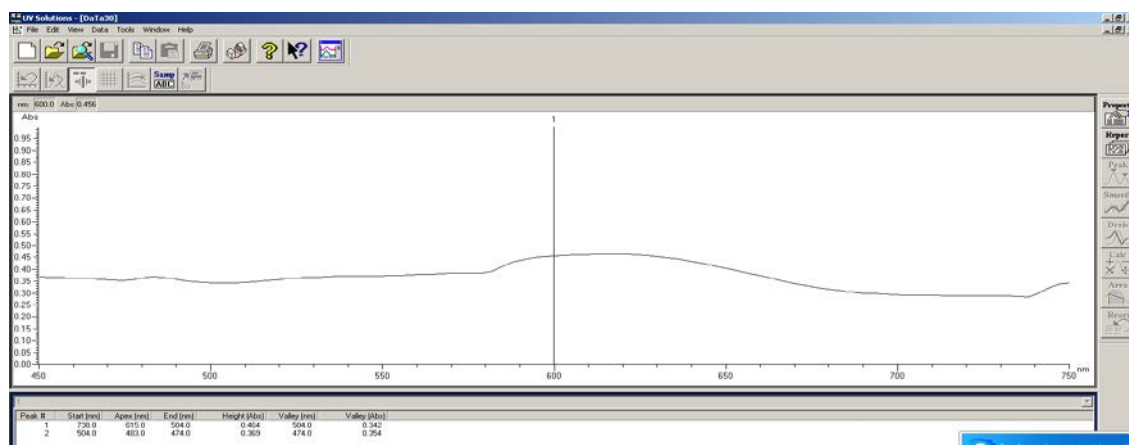
Σχήμα 3.30 Χρωματική σύγκριση όλων των δειγμάτων.

Με τη σειρά από αριστερά, πρόκειται για:

1. Αρχικό υδατικό διάλυμα μπλε μεθυλενίου $2 \times 10^{-5} \text{M}$.
2. Υδατικό διάλυμα μπλε μεθυλενίου $2 \times 10^{-5} \text{M}$ με τιτανία Kronos 1077 μετά από 20 ώρες στο σκοτάδι. Παρέμεινε στο ίδιο χρώμα. Δεν καταλύθηκε.
3. Υδατικό διάλυμα μπλε μεθυλενίου $2 \times 10^{-5} \text{M}$ με τιτανία Degussa μετά από 20 ώρες στο σκοτάδι. Παρέμεινε στο ίδιο χρώμα. Δεν καταλύθηκε.
4. Υδατικό διάλυμα μπλε μεθυλενίου $2 \times 10^{-5} \text{M}$ μετά από 20 ώρες φωτοβόλησης UV. Παρέμεινε στο ίδιο χρώμα. Δεν καταλύθηκε.

5. Υδατικό διάλυμα μπλε μεθυλενίου $2 \times 10^{-5} \text{M}$ με τιτανία Degussa μετά από 5 ώρες φωτοβόλησης στο UV. Φωτοκαταλύθηκε, αποχρωματίστηκε.
 6. Υδατικό διάλυμα μπλε μεθυλενίου $2 \times 10^{-5} \text{M}$ με τιτανία Degussa σε μήτρα pNiram μετά από 5 ώρες φωτοβόλησης στο UV. Φωτοκαταλύθηκε, αποχρωματίστηκε.
 7. Υδατικό διάλυμα μπλε μεθυλενίου $2 \times 10^{-5} \text{M}$ με τιτανία Degussa σε μήτρα PDMS μετά από 5 ώρες φωτοβόλησης στο UV. Φωτοκαταλύθηκε, αποχρωματίστηκε πλήρως.
 8. Υδατικό διάλυμα μπλε μεθυλενίου $2 \times 10^{-5} \text{M}$ με τιτανία Kronos 1077 ενισχυμένη με σωματίδια AgNO_3 σε μήτρα PDMS μετά από 5 ώρες φωτοβόλησης στο UV. Φωτοκαταλύθηκε, αποχρωματίστηκε πλήρως.
- ✓ Στο τελευταίο batch φωτοκατάλυσης του υδατικού διαλύματος μπλε μεθυλενίου $2 \times 10^{-5} \text{M}$ με τιτανία Degussa σε μήτρα pNiram, και συγκριτικά με το αντίστοιχο υδατικό διάλυμα μπλε μεθυλενίου $2 \times 10^{-5} \text{M}$ με τιτανία Degussa, μπορούμε να παρατηρήσουμε μια ραγδαία αύξηση στο ποσοστό του αποχρωματισμού στο μεν δείγμα MB με τιτανία Degussa σε μήτρα pNiram από τα 180' στα 240' κατά 26 μονάδες, και αντίστοιχα στην άλλη περίπτωση από τα 120' στα 180' αύξηση κατά 23,5 μονάδες. Οι προηγούμενες μετρήσεις μεταξύ τους παρουσίαζαν διαφορά περίπου 10 μονάδων, και οι επόμενες μετά απ' αυτή την απότομη αλλαγή από 0,2-2 % ανάλογα την περίπτωση. Αυτό συνεπάγεται 1) ότι η σχέση αποχρωματισμού δεν είναι σε καμία περίπτωση γραμμική και 2) ότι πρέπει να εξεταστεί το χρονικό παράθυρο της 1 ώρας ανά 15' προκειμένου να παρατηρηθεί τι προκάλεσε αυτή την απότομη αλλαγή στο βήμα αποχρωματισμού.
 - ✓ Το pH ίσως είναι ένας βασικός παράγοντας που επηρεάζει τα υδατικά διαλύματα και αιωρήματα που προαναφέρθηκαν και ίσως είναι ένας βασικός υποψήφιος «ένοχος» για την απρόσμενη συμπεριφορά σε ορισμένες περιπτώσεις. Σίγουρα θα εξεταστεί ενδελεχώς σε επόμενη μελέτη προκειμένου να αποσαφηνιστεί ο ρόλος του.

- ✓ Το γράφημα που λήφθηκε από το software του οργάνου κατά τον πλήρη αποχρωματισμό του ρύπου σε κάθε περίπτωση ήταν της κατωτέρω μορφής.



Σχήμα 3.31 Μορφή γραφήματος απορρόφησης από το software του φασματοφωτομέτρου UV-VIS, σε αποχρωματισμένο δείγμα. Η σχεδόν ευθεία γραμμή που παρουσιάζεται γενικά υποδηλώνει τη διαφάνεια. Όσο πιο σκούρο χρώμα έχει το δείγμα ξεχωρίζει έντονη κορυφή που ανάλογα με την απόχρωση οδεύει προς τη μεγαλύτερη απορρόφηση.

3.5 Μελλοντικοί στόχοι

Κατάλυση και δείγματα αερίων ρύπων

1. Εξέταση παράγοντα pH στα δείγματα με πολυμερική μήτρα το rNiram της κατάλυσης αερίου ρύπου.
2. Τακτικότερες μετρήσεις π.χ. σταθερά ανά 1 ώρα στην περίπτωση της κατάλυσης του αερίου ρύπου.
3. Μετρήσεις με διαφορετικές συγκεντρώσεις του αερίου ρύπου κατά την κατάλυση.
4. Αύξηση της ποσότητας του καταλύτη κατά την κατάλυση του αερίου ρύπου.
5. Εξέταση εξάρτησης σχέσης των παραμέτρων 3 και 4.
6. Αλλαγή του αερίου ρύπου σε NO.
7. Επανάληψη φωτοκατάλυσης με λάμπες ορατού φωτός.

Κατάλυση και δείγματα υδάτινων ρύπων

1. Εξέταση παράγοντα pH στα αρχικά και τελικά διαλύματα/ αιωρήματα του υδάτινου ρύπου.
2. Αύξηση του χρόνου φωτοβόλησης.
3. Αύξηση της ποσότητας του καταλύτη κατά τη φωτοκατάλυση του υδάτινου ρύπου.
4. Έλεγχος φωτοκατάλυσης για περισσότερες συγκεντρώσεις του ρύπου methylene blue.
5. Αλλαγή του ρύπου.

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βιβλιογραφία

1. I.M. Daniel, O. Ishai, Engineering mechanics of composite materials, Oxford University Press, (2006) 2nd ed.
2. R.M. Jones, Mechanics of composite materials, Taylor & Francis, 1999 2nd ed.
3. R.F. Gibson, Principles of composite material mechanics, McGraw-Hill, 1994
4. W.D. Callister jr, Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών, Εκδόσεις Τζιόλα, 5^η έκδοση, 2008
5. Γ. Παπανικολάου, Δ. Μουζάκης, Σύνθετα υλικά, Εκδόσεις κλειδάριθμος, (2007) 2nd ed.
6. S.C. Sharma, Composite materials, Narosa Publishing House, (2000)
7. S.Q. Wang, Q. Lin Liu, A.M. Zhu, Preparation of multisensitive poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid)/TiO₂ composites for degradation of methyl orange, European Polymer Journal 47 (2011) 1168–1175
8. N. S. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, C. Bygott, Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits, Polymer Degradation and Stability, 93 (2008) 1632–1646
9. S. Singh, H. Mahalingam, P.K. Singh, Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review, Applied Catalysis A: General 462–463 (2013) 178–195
10. K. Nakata, Akira Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 13 (2012) 169–189
11. X. X. Wang, H. T. Wang, X. M. Song, G. Q. Wang, Q. G. Du, Q. T. Chen, Photocatalytic polymerization induced by a transparent anatase titania aqueous sol and fabrication of polymer composites, eXPRESS Polymer Letters Vol.4, No.6 (2010) 373–381
12. Κ. Παναγιώτου, Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, Πήγασος, 138-147, 179-230, 233-250, Θεσσαλονίκη 2006
13. Γ. Π. Καραγιαννίδης, Ε. Δ. Σιδερίδου, Χημεία Πολυμερών, Ζήτη, Θεσσαλονίκη 2010
14. C. Kotoulas, C. Kiparissides, A generalized population balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors, Chemical Engineering Science, 61, 332 – 346, 2006

15. U. Paiphansiri, P. Tangboriboonrat, K. Landfester, Antiseptic Nanocapsule Formation via Controlling Polymer Deposition onto Water-in-Oil Miniemulsion Droplets, *Macromol. Symp.*, 251, 54–62, 2007
16. A. G. Mayes, K. Mosbach, Molecularly Imprinted Polymer Beads: Suspension Polymerization Using a Liquid Perfluorocarbon as the Dispersing Phase, *Anal. Chem.*, 68, 3769-3774, 1996
17. P.J. Dowding, B. Vincent, E. Williams, Preparation and Swelling Properties of Poly(NIPAM) "Minigel" Particles Prepared by Inverse Suspension Polymerization, *Journal of Colloid and Interface Science*, 221, 268–272, 2000
18. S. F. Medeiros, A. M. Santos, H. Fessi, A. Elaissari, Synthesis of Biocompatible and Thermally Sensitive Poly(N-vinylcaprolactam) Nanogels via Inverse Miniemulsion Polymerization: Effect of the Surfactant Concentration, *J. of Pol. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, 48, 3932–3941, 2010
19. A. G. Mayes, K. Mosbach, Molecularly Imprinted Polymer Beads: Suspension Polymerization Using a Liquid Perfluorocarbon as the Dispersing Phase, *Anal. Chem.*, 68, 3769-3774, 1996
20. I. Dimitrov, B. Trzebicka, A.H.E. Muller, A. Dworak, C. B. Tsvetanov, Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 1275–1343, 2007
21. E. Daly, B. R. Saunders, A Study of the Effect of Electrolyte on the Swelling and Stability of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir*, 16, 5546-5552, 2000
22. H. Lai, G. Chen, P. Wu, Z. Li, Thermoresponsive behavior of an LCST-type polymer based on a pyrrolidone structure in aqueous solution, *Soft Matter*, 8, 2662–2670, 2012
23. P. Bouillot, B. Vincent, A comparison of the swelling behavior of copolymer and interpenetrating network microgel particles, *Colloid Polym Sci*, 278, 74-79, 2000
24. M. Stieger, W. Richtering, Shear-Induced Phase Separation in Aqueous Polymer Solutions: Temperature-Sensitive Microgels and Linear Polymer Chains, *Macromolecules*, Vol. 36, No. 23, 8811-8818, 2003

25. G. Melagraki, A. Afantitis, H. Sarimveis, P.A. Koutentis, J. Markopoulos, O. Igglessi-Markopoulou, A novel QSPR model for predicting θ (lower critical solution temperature) in polymer solutions using molecular descriptors, *J. Mol. Model*, 13, 55-64, 2007
26. A. Z. Pich, H-J. P. Adler, Composite aqueous microgels: an overview of recent advances in synthesis, characterization and application, *Polym Int.*, 56, 291–307, 2007
27. A-L. Kjøniksen, A. Laukkanen, H. Tenhu, B. Nystrom, Anomalous turbidity, dynamical, and rheological properties in aqueous mixtures of a thermoresponsive PVCL-g-C11EO42 copolymer and an anionic surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 316, 159–170, 2008
28. A. Balaceanu, D. E. Demco, A. Pich, Responsive Copolymer Microgel Morphology, *Proceedings of the Romanian Academy, Ser. A, Vol. 12*, 296-301, 2011
29. A. Chilkoti, M. R. Dreher, D. E. Meyer, D. Raucher, Targeted Drug Delivery by Thermally Responsive Polymers, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 613-630, 2002
30. M. A. Ward, T. K. Georgiou, Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications, *Polymers*, 3, 1215-1242, 2001
31. B. Y. Swamy, J. H. Chang, H. Ahn, W-K. Lee, I. Chung, Thermoresponsive N-vinyl caprolactam grafted sodium alginate hydrogel beads for the controlled release of an anticancer drug, *Cellulose*, 20, 1261–1273, 2013
32. W. Bae, S. Kwon, H-S. Byun, H. Kim, Phase behavior of the poly(vinyl pyrrolidone) + N-vinyl-2-pyrrolidone + carbon dioxide system, *J. of Supercritical Fluids*, 30,127-137, 2004
33. C. Wu, S. Zhou, Volume Phase Transition of Swollen Gels: Discontinuous or Continuous?, *Macromolecules*, Vol. 30, No. 3, , 574-576, 1997
34. X-C. Xiao, L-Y. Chu, W-M. Chen, S. Wang, Y. Li, Positively Thermo-Sensitive Monodisperse Core-Shell Microspheres, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 13, No. 11, 2003
35. J. Seuring, S. Agarwal, Polymers with Upper Critical Solution Temperature in Aqueous Solution, *Macromol. Rapid Commun.*, 33, 1898–1920, 2012

36. G. V. Assche, B. V. Mele, T. Li, E. Nies, Adjacent UCST Phase Behavior in Aqueous Solutions of Poly(vinyl methyl ether): Detection of a Narrow Low Temperature UCST in the Lower Concentration Range, *Macromolecules*, Vol. 44, No. 4, 993–998, 2011
37. S. Peng, C. Wu, Poly (N –Vinylcaprolactam) Microgels and its Related Composites, *Macromol. Symp*, 159, 179-186, 2000
38. W. T. Godbey, G. L. McPherson, V.T. John, Microgel, nanogel and hydrogel–hydrogelsemi-IPN composites for biomedical applications: synthesis and characterization, 284, 1121-1129, 2006
39. A. Pich, W. Richtering, *Microgels by Precipitation Polymerization: Synthesis, Characterization, and Functionalization*, 2010
40. N. B. Graham, A. Cameron, Nanogels and microgels: The new polymeric materials playground, *Pure & App. Chem.*, 70, 1271-1275, 1998
41. H. Senff, W. Richtering, Temperature sensitive microgel suspensions: Colloidal phase behavior and rheology of soft spheres, *J. Chem. Phys.* Vol.111, No. 4, 1705-1711, 1999
42. J. K. Oha, R. Drumrighta, D. J. Siegwartb, K. Matyjaszewski, The development of microgels/nanogels for drug delivery applications, *Prog. Polym. Sci.*, 33 448–477, 2008
43. S. Nayak, L. A. Lyon, *Angew. Soft Nanotechnology with Soft Nanoparticles*, *Chem. Int. Ed.*, 4, 7686 – 7708, 2005
44. C. Echeverria, N. A. Peppas, C. Mijangos, Novel strategy for the determination of UCST-like microgels network structure: effect on swelling behavior and rheology, *Soft Matter*, 8, 337-346, 2012
45. D. E. Owens III, Y. Jian, J.E. Fang, B.V. Slaughter, Y-H. Chen, N. A. Peppas, Thermally Responsive Swelling Properties of Polyacrylamide/ Poly(acrylic acid) Interpenetrating Polymer Network Nanoparticles, *Macromolecules*, Vol. 40, No. 20, 7306-7310, 2007
46. B.H. Tan, K. C. Tam, Y.C. Lam, C. B. Tan, Microstructure and rheology of stimuli-responsive microgel systems—effect of cross-linked density, *Advances in Colloid and Interface Science*, 113, 111 –120, 2005

47. S. Zhou, B. Chu, Synthesis and Volume Phase Transition of Poly(methacrylic acid-co-N-isopropylacrylamide) Microgel Particles in Water, *J. Phys. Chem.*, 102, 1364-1371, 1998
48. C. Echeverria, D. Lopez, C. Mijangos, UCST Responsive Microgels of Poly(acrylamide-acrylic acid) Copolymers: Structure and Viscoelastic Properties, *Macromolecules*, Vol. 42, No. 22, 9118–9123, 2009
49. H. Vihola, A. Laukkanen, L. Valtola, H. Tenhu, J. Hirvonen, Cytotoxicity of thermosensitive polymers poly(N-isopropylacrylamide), poly(N-vinylcaprolactam) and amphiphilically modified poly(N-vinylcaprolactam), *Biomaterials*, 3055–3064, 2005
50. R. Pelton, Temperature-sensitive aqueous microgels, *Advances in Colloid and Interface Science*, 85, 1-33, 2000
51. T. R. Hoare, D.S. Kohane, Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges, *Polymer*, 49, 1993-2007, 2008
52. A.K. Bajpai, S. K. Shukla, S.Bhanu, S. Kankane, Responsive polymers in controlled drug delivery, *Progress in Polymer Science*, 33, 1088–1118, 2008
53. J. B. Thorne, G. J. Vine, M. J. Snowden, Microgel applications and commercial considerations, *Colloid Polym Sci.*, 289, 625–646, 2011
54. J. K. Oh, D. I. Lee, J. M. Park, Biopolymer-based microgels/nanogels for drug delivery applications, *Progress in Polymer Science*, 34, 1261–1282, 2009
55. C. R. Crick, J. C. Bear, A. Kafizas, I. P. Parkin Superhydrophobic Photocatalytic Surfaces through Direct Incorporation of Titania Nanoparticles into a Polymer Matrix by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition, *Adv. Mater.* 2012, 24, 3505–3508
56. M. Alexandru, M. Cazacu, F. Doroftei, M. Ignat, D. Timpu, C. V. Grigoras, B. C. Simionescu, On the morphology and potential application of polydimethylsiloxane-silica-titania composites, *eXPRESS Polymer Letters* Vol.5, No.2 (2011) 188–196
57. M. K. Chemweno, L. G. Cernohlavek, W. A. Jacoby, Deactivation of Titanium Dioxide Photocatalyst by Oxidation of Polydimethylsiloxane and Silicon Sealant Off-Gas in a Recirculating Batch Reactor, *Journal of the Air & Waste, Management Association* Volume 58 January 2008

58. M. Nakade, K. Kameyama, Synthesis and properties of titanium dioxide/polydimethylsiloxane hybrid particles, *Journal of materials science* (2004) 4131 – 4137
59. T. Kemmitt, N.I. Al-Salim, M. Waterland, V.J. Kennedy, A. Markwitz, Photocatalytic titania coatings, *Current Applied Physics* 4 (2004) 189–192
60. S. Singh, H. Mahalingam, P. Kumar, Singh Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review, *Applied Catalysis A: General* 462– 463 (2013) 178– 195
61. E. Bizani, K. Fytianos, I. Poullos , V. Tsiroidis, Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 85–94
62. I. Poullos, M. Kositzi, A. Kouras, Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor Suspensions, *Journal of Photochemistray and Photobiology A: Chemistry* 115(1998)1 75-183
63. T.N. Angelidis, M. Koutlemani, I. Poullos, Kinetic study of the photocatalytic recovery of Pt from aqueous solution by TiO₂, in a closed-loop reactor, *Applied Catalysis B: Environmental* 16 (1998) 347-357
64. I. Poullos, Ετερογενής φωτοκατάλυση μια νέα μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, Πανελλήνιο συνέδριο χημικής μηχανικής Πάτρα, (1997) 521-526
65. M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S.M. Dunlop, J. W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O’Shea, M.H. Entezari, D. D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 331– 349
66. D.I. Kondarides, PHOTOCATALYSIS, in “Catalysis”, [Ed. Gabriele Centi], in *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, Developed under the Auspices of the UNESCO, Eolss Publishers, Oxford, UK, 2010
67. S.O. Kasap, Αρχές των ηλεκτρονικών διατάξεων, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2^η έκδοση, 2004
68. Tyagi, M.S. in “Metal Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications”, Sharma, B.L., Plenum New York, 1984

69. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95 (1995) 69
70. A.H. Boonstra and C.A.H.A. Mutsaers, Relation between the photoadsorption of oxygen and the number of hydroxyl groups on a titanium dioxide surface *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 1694-1698
71. C. A. Coutinho, V. K. Gupta, Photocatalytic degradation of methyl orange using polymer–titania microcomposites, *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2009) 457–464
72. P. Novotna, J. Zita, J. Krysa, V. Kalousek, J. Rathousky, Two-component transparent TiO₂/SiO₂ and TiO₂/PDMS films as efficient photocatalysts for environmental cleaning, *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2007) 179–185
73. X. Zhang, Y. Guo, Z. Zhang, P. Zhang, Self-cleaning superhydrophobic surface based on titanium dioxide nanowires combined with polydimethylsiloxane, *Applied Surface Science* 284 (2013) 319– 323
74. K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, A. Beeldens, H. Van Langenhove, Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂, *Building and Environment* 43 (2008) 406–414
75. D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer* 49 (2008) 3187–3204
76. C. Kapridaki, P. Maravelaki-Kalaitzaki, TiO₂–SiO₂–PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection, *Progress in Organic Coatings* 76 (2013) 400– 410
77. X. Zhao, L. Lv, B. Pan, W. Zhang, S. Zhang, Q. Zhang, Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review, X. Zhao et al. / *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 381–394
78. F. Persico, M. Sansotera, C. L. Bianchi, C. Cavallotti, W. Navarrini, Photocatalytic activity of TiO₂-embedded fluorinated transparent coating for oxidation of hydrosoluble pollutants in turbid suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental* 170-171 (2015) 83–89

79. Y. Li, S-J. Kim, Synthesis and Characterization of Nano titania Particles Embedded in Mesoporous Silica with Both High Photocatalytic Activity and Adsorption Capability, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 12309-12315
80. J. P. Youngblood, N. R. Sottos, Bioinspired Materials for Self-Cleaning and Self-Healing, *Mrs Bulletin* 33 (8/2008) 732-741
81. Θ. Γ. Σωτηρούδης, Ελεύθερες ρίζες, αντιοξειδωτικά και υγεία, 207-225
82. https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_monoxide, 09-09-2015
83. B. Weinstock, H. Niki: "Carbon Monoxide Balance in Nature", *Science* 176(4032):290-292, 1972
84. M. Thompson, Carbon Monoxide, in Bristol University, Chemical Department
85. W. Schöniger, Chemical multiplication of carbon dioxide: Preliminary communications, *Microchem. J.* 11:469, 1966
86. R. Belcher, Amplification Reactions, *Talanta* 15:357-366, 1968
87. D.H. Davies, A review of non-gravimetric methods of determining carbon dioxide and monoxide, *Talanta* 16:1055-1065, 1969
88. M.J. Martinek, W.C. Marti, Modified Iodine-Pentoxide Method for the Determination of Carbon Monoxide in Air and Blood, *American Journal of Public Health* 19(3):293-298, 1928
89. H. Zollinger, "Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", VCH Publishers, New York, 1991
90. R.L. Pecsok, L.D. Shields, T. Cairns and I.G. McWilliam, "Σύγχρονες Μέθοδοι στην Χημική Ανάλυση", Σ. Βολιώτης (απόδοση στα ελληνικά), 2η Έκδοση, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα 1980
91. J. Donlagić and J. Levec, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3480
92. A. Gottlieb, C. Shaw, A. Smith, A. Wheatley and S. Forsythe, *J. Biotechnol.* 101 (2003) 49
93. C.I. Pearce, J.R. Lloyd and J.T. Guthrie, *Dyes and Pigments* 58 (2003) 179
94. R. Ganesh, G.D. Boardman and D. Michelsen, *Wat. Res.* 28 (1994) 1367
95. G.-S. Wang, H.-W. Chen and S.-F. Kang, *Sci. Total Environ.* 277 (2001) 87
96. M.A. Fox and M.T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341

97. T.H. Wallace, "Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds", Master Thesis, Virginia
98. Στυλιανίδη Μ., «Φωτοκαταλυτική Διάσπαση αζωχρωμάτων από βιομηχανικά απόβλητα», Διδακτορική διατριβή, 2004
99. C. A. Coutinho, R. K. Harrinauth, V. K. Gupta, Settling characteristics of composites of p-NIPAM microgels and TiO₂ nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 318 (2008) 111–121
100. C. A. Coutinho, V. K. Gupta, Formation and properties of composites based on microgels of a responsive polymer and TiO₂ nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 116–122
101. D. E. Bergbreiter, B. L. Case, Y-S. Liu, J. W. Caraway, Poly(N-isopropylacrylamide) Soluble Polymer Supports in Catalysis and Synthesis, *Macromolecules* 1998, 31, 6053-6062
102. X. Hu, Z. Tong, L. A. Lyon, Control of Poly(N isopropylacrylamide) Microgel Network Structure by Precipitation Polymerization near the Lower Critical Solution Temperature, *Langmuir* 2011, 27, 4142–4148
103. H. Kawaguchi, K. Fujimoto, Y. Mizuhara, Hydrogels microspheres III. Temperature dependent adsorption of proteins on Poly(N isopropylacrylamide hydrogel microspheres, *Colloid Polym Sci* 270:53-57 (1992)
104. K. Kratz, T. Hellweg, W. Eimer, Influence of charge density on the swelling of colloidal poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) microgels, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 170 (2000) 137–149
105. C. Cheng, A. Pich, Hydrogel Micro and Nanoparticles: Poly(N-Vinylcaprolactam) Nano and Microgels, 117-140, 2012
106. S. Verbrugghe, A. Laukkanen, V. Aseyev, H. Tenhu, F. M. Winnik, F. E. Du Prez, Light scattering and microcalorimetry studies on aqueous solutions of thermo-responsive PVCL-g-PEO copolymers, *Polymer*, 44, 6807–6814, 2003
107. <http://www.malvern.com/> , 10-09-2015
108. Malvern Instruments, What is the hydrodynamic radius (RH)?

109. E. Bartsch, M. Antonietti, W. Schupp, H. Sillescu, Dynamic light scattering study of concentrated microgel solutions as mesoscopic model of the glass transition in quasicrystalline fluids, *J. Chem. Phys.*, Vol. 97, No.6, 3950- 3963, 1992.
110. W. I. Goldberg, Dynamic light scattering, *Am. J. Phys.*, 67, 1152-1160, 1999
111. Malvern, Zetasizer Nano User Manual, Malvern Instruments, 2009.69
112. C. S. Johnson Jr., D. A. Gabriel, *Laser Light Scattering*, Dover Publications, 22-71, 1994
113. Y. H. Bae, T. Okano, R. Hsu, S. W. Kim, Thermo-sensitive polymers as on-off switches for drug release, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 8, 481 – 485, 1987
114. S. Peng, C. Wu, Surfactant Effect on pH and Temperature Sensitivities of Poly(N-vinylcaprolactam-co-sodium acrylate) Microgels, *Macromolecules*, 34, 568, 2001
115. https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope , 10-09-2015
116. <https://www.google.com/patents/US6590210> , 11-09-2015
117. http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html , 08-09-2015
118. J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, Alton D. Romig Jr., Charles E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists*, New York, 1992
119. https://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography, 08-09-2015
120. http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography, 11-09-2015
121. https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_conductivity_detector, 09-09-2015
122. <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschrm>, 11-09-2015
123. http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_11.pdf, 11-09-2015
124. https://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet%E2%80%93visible_spectroscopy, 9-9-2015
125. Γ. Νομικός, «Ανάπτυξη και σχεδιασμός καινοτόμων φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές»

126. J. H. Yang, J. D. Henao, M. C. Raphulu, Y. Wang, T. Caputo, A. J. Groszek, M. C. Kung, M. S. Scurrall, J. T. Miller, H.H. Kung, Activation of Au/TiO₂ Catalyst for CO Oxidation, *J. Phys. Chem. B* 2005, *109*, 10319-10326
127. L. M. Molina, M. D. Rasmussen, B. Hammer, Adsorption of O₂ and oxidation of CO at Au nanoparticles supported by TiO₂.110, *J. Chem. Phys.*, Vol. 120, No. 16, 22 April 2004
128. F. Boccuzzi, A. Chiorino, FTIR Study of CO Oxidation on Au/TiO₂ at 90 K and Room Temperature. An Insight into the Nature of the Reaction Centers, *J. Phys. Chem. B* 2000, *104*, 5414-5416
129. B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R.J. Behm, Highly active Au/TiO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation: preparation, conditioning and stability, *Catalysis Letters* Vol. 89, Nos. 1–2, July 2003
130. M.J. Iqbal, M. N. Ashiq, Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal, *Journal of Hazardous Materials B* 139 (2007) 57–66.
131. H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J-M. Herrman, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 75–90
132. J. Zhang, L.J. Xu, Z.Q. Zhu, Q.J. Liu, Synthesis and properties of (Yb, N)-TiO₂ photocatalyst for degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation, *Materials Research Bulletin* 70 (2015) 358–364
133. A. Pandey, S. Kalal, C. Ameta, R. A. Sudhish Kumar, P. B. Punjabi, Synthesis, characterization and application of naïve and nano-sized titanium dioxide as a photocatalyst for degradation of methylene blue, *journal of Saudi Chemical society* (2015) 19, 528-536
134. M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals, *Desalination* 276 (2011) 13–27
135. C.L. Bianchi, E. Colombo, S. Gatto, M. Stucchi, G. Cerrato, S. Morandi, V. Capucci, Photocatalytic degradation of dyes in water with micro-sized TiO₂ as powder or coated on porcelain-grès tiles, *journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 280 (2014) 27–31

136. A. Siddiqa, D. Masih, D. Anjum, M. Siddiq, Cobalt and sulfur co-doped nano-size TiO₂ for photo degradation of various dyes and phenol, *Journal of environmental sciences* 37(2015) 100–109
137. A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, Jean-Marie Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 145–157

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

CB (Conduction Band)	ζώνη αγωγιμότητας
FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometry)	Φασματομετρία υπερύθρου (μέσω) μετασχηματισμού Fourier (Fourier transform). spectrometries: φασματομετρίες (μέσω) μετασχηματισμού Fourier.
GC	αεριοχρωματογράφος
HEXL	αζώχρωμα
Kronos 1077 titania	Μικρομετρική τιτανία kronos 1077
KPS	Υπερθειικό Κάλιο (Potassium hypersulfate)
laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)	Λέιζερ-Πηγή ενισχυμένου φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας
LCST	Lower critical solution temperature. Κατώτερο όριο θερμοκρασίας συνδιαλυτότητας
L-H	Langmuir-Hinshelwood
MB	Methylene blue -μπλε του μεθυλενίου
MBA	N, N'-μεθυλενοδισακρυλαμίδιο (N,N'-Methylenebisacrylamide)
MO	Methylene orange -πορτοκαλί του μεθυλενίου
Nipam	Ισοπροπυλακρυλαμίδιο N-Isopropylacrylamide-
P-25	TiO ₂ που παρασκευάζεται από την Degussa Co. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, πρόκειται για ένα μίγμα δυο κρυσταλλικών μορφών του TiO ₂ που αποτελείται από 80% anatase και 20% rutile και η ειδική του επιφάνεια είναι 50 m ² g ⁻¹ .

pH	Δύναμη υδρογόνου. Αρνητικός λογάριθμος της ενεργότητας των H ⁺
ppm	Μέρη στο εκατομμύριο (ppm). Συμβολίζεται με "ppm" και δηλώνει το ποσό μιας δεδομένης ουσίας σε ένα συνολικό ποσό του 1.000.000, ανεξάρτητα από τις μονάδες μέτρησης, εφόσον αυτές παραμένουν ίδιες. π.χ. 1 χιλιοστογραμμάριο ανά χιλιόγραμμο (1 mg/Kg), ppm = 1. Το 1 προς 10 ⁶ αντιστοιχεί σε 1 σταγόνα νερού σε 50 L, ή σε 1 δευτερόλεπτο ανά 11,5 μέρες.
PTFE (polytetrafluoroethylene)	Πολυτετραφθοροαιθυλένιο- Πολυμερές γνωστό με την εμπορική ονομασία Teflon
SA, PAAc	Ακρυλικό Νάτριο ή Άλας Νατρίου του Πολυακρυλικού Οξέος (Sodium acrylate)
SEM (Scanning Electron Microscopy)	ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
TCD	Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας
TEM (Transmission Electron Microscopy)	ηλεκτρονική μικροσκοπία εκπομπής
UCST	Upper critical solution temperature. Ανώτερο όριο θερμοκρασίας συνδιαλυτότητας
UV (UltraViolet):	Υπεριώδης ακτινοβολία λ = 10-400 nm
UV/vis (UltraViolet/visible)	Υπεριώδες/ορατό
VB (Valence Band)	ζώνη σθένους
vis (visible)	ορατή ακτινοβολία
XRD (X-Ray Diffraction):	(τεχνική) περίθλασης ακτίνων-X