



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Δ.Π.Μ.Σ. 'ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ'

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Επιφανειακή τροποποίηση περλιτικών σωματιδίων με φωτοκαταλυτικά
νανοσωματίδια

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δημήτριος Κοντοδίνας

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: Αθηνά Τσετσέκου
(Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.)

ΑΘΗΝΑ 2022

Πρόλογος

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί την μεταπτυχιακή μου εργασία, με την οποία ολοκληρώνεται ο κύκλος σπουδών μου στο Δ.Π.Μ.Σ. 'Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πρόκειται για μία μελέτη με θέμα την Επιφανειακή τροποποίηση περλιτικών σωματιδίων με φωτοκαταλυτικά νανοσωματίδια.

Η μελέτη που παρουσιάζεται εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μεταλλειολόγων και Μεταλλουργών Μηχανικών το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022. Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους με τους οποίους συνεργάστηκα και με καθοδήγησαν σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης.

Η εμπειρία μου στο Δ.Π.Μ.Σ. 'Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών' ολοκληρώνεται με τις καλύτερες αναμνήσεις, οι οποίες ολοκληρώθηκαν με την παρουσία μου στο εργαστήριο Μεταλλουργίας.

Για αυτήν την υπέροχη εμπειρία θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια κ. Αθηνά Τσετσέκου, η οποία μου ανέθεσε το θέμα και μου έδωσε την ευκαιρία να είμαι μέλος αυτής της πραγματικά φανταστικής ομάδας και να μάθω πολλά πράγματα από την εμπειρία της ομάδας.

Ακολούθως, δεν θα μπορούσε να παραληφθεί η υποψήφια διδάκτορας Μιχαέλα Παπαγεωργίου με την οποία ήμασταν σε καθημερινή επαφή και η καθοδήγησή της ήταν κάτι παραπάνω από υπερπολύτιμη και την ευχαριστώ ιδιαίτερα.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην Δρ. Ιωάννα Κίτσου για την συμβολή της σε περαιτέρω επιστημονικές συμβουλές. Παρομοίως θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για το υποστηρικτικό και φιλικό κλίμα που προσέδιδαν. Ένα πραγματικά μεγάλο ευχαριστώ αξίζει και σε όλους τους υπεύθυνους εξωτερικών εργαστηρίων που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση μετρήσεων.

Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος	2
Περίληψη	5
Abstract.....	5
Εισαγωγή.....	6
Στόχος της εργασίας	8
ΜΕΡΟΣ Ι: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1. Κεφάλαιο 1ο: Περλίτης.....	11
1.1 Εισαγωγή στον περλίτη	11
1.2 Φυσικές-Χημικές Ιδιότητες	11
1.3 Εφαρμογές-χρήσεις περλίτη	12
2.Κεφάλαιο 2 ^ο : Η μέθοδος πυρήνα-κελύφους για τον εγκλεισμό περλίτη.....	17
3.Κεφάλαιο 3 ^ο : Φωτοκατάλυση-Φωτοκαταλυτικά νανοσωματίδια.....	19
<u>3.1</u> Φωτοκατάλυση	20
<u>3.2</u> Φωτοκαταλύτες	22
<u>3.3</u> Η φωτοκατάλυση στην αναγωγή του ρύπου 4-νιτροφαινόλη.....	26
4. Κεφάλαιο 4 ^ο :Μέθοδοι χαρακτηρισμού περλιτικών σωματιδίων.....	26
<u>4.1</u> Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier FT-IR	29
<u>4.2</u> Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	31
<u>4.3</u> Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	32
<u>4.4</u> Χρήση οργάνου UV-vis για τον υπολογισμό της καταλυτικής απόδοσης.....	33
ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Εισαγωγή.....	37
1.Κεφάλαιο 1ο: Επκάλυψη περλίτη με τιτανία.....	37
1.1 Περλίτης (PE)- Αιθυλενογλυκόλη(EG)@ TiO ₂ -HBPEI.....	38
1.2 Περλίτης (PE)- HBPEI@ TiO ₂ -HBPEI	39
2. Κεφάλαιο 2 ^ο : Επικάλυψη περλίτη με ψευδάργυρο.....	39
3.Κεφάλαιο 3 ^ο : Βελτιστοποίηση διεργασίας-τελικού προϊόντος.....	43
4.Κεφάλαιο 4 ^ο : Αποτελέσματα-Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	45
<u>4.1</u> Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	46
4.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	50
<u>4.3</u> Αξιολόγηση υλικού πυρήνα-κελύφους μέσω SEM-EDS.....	54

4.4 Μελέτη της πρότυπης αντίδρασης αναγωγής του ρύπου 4-νιτροφαινόλη με βοροϋδρίδιο του νατρίου- Αξιολόγηση του τελικού υλικού ως φωτοκαταλύτη μέσω οργάνου UV-vis.....	65
4.5 Μελέτη επίδρασης συγκέντρωσης καταλύτη στην απόδοση της διεργασίας	78
4.6 Μελέτη επίδρασης συγκέντρωσης ρύπου στην απόδοση της διεργασίας	82
ΜΕΡΟΣ III: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	
1.Κεφάλαιο 1 ^ο :Συμπεράσματα.....	82
1.1 Σύγκριση μέσων χημικής σύνδεσης.....	86
1.2 Σύγκριση μέσων επιφανειακής τροποποίησης.....	86
1.3 Αξιολόγηση υλικού πυρήνα-κελύφους ως φωτοκαταλύτη.....	86
1.4 Επιλογή βέλτιστου υλικού	86
1.5 Λοιπά συμπεράσματα.....	87
2. Κεφάλαιο 2 ^ο : Προτάσεις.....	89
Βιβλιογραφία.....	90
Παράρτημα.....	93

Περίληψη

Επιχειρήθηκε η σύνθεση υλικών πυρήνα-κελύφους με πυρήνα διογκωμένο περλίτη και κέλυφος είτε τιτανίας είτε ψευδαργύρου και εξετάστηκε ως προς τις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες. Επίσης έγινε βελτιστοποίηση της διεργασίας ανάλογα με τις ιδιότητες που προέκυψαν. Έγινε χαρακτηρισμός του τελικού υλικού χρησιμοποιώντας υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier, περίθλαση ακτίνων Χ και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Η φωτοκαταλυτική δράση των ληφθέντων υλικών προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο αντίδρασης της αναγωγικής αποδόμησης της φαινόλης με χρήση φασματοσκοπίας UV-Vis. Η ικανότητα του τελικού σύνθετου υλικού να επιπλέει, σε συνδυασμό με την ικανότητά του να απορροφά ηλιακό φως, τον καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλο για τον καθαρισμό δεξαμενών νερού και λιμνών και σταθεροποίησης βιομηχανικών αποβλήτων, αφού το ποσοστό διάσπασης του ρύπου μπορεί να φθάσει και στο 94,7%.

Abstract

The synthesis of core-shell materials with expanded perlite core and either titanium or zinc shell was attempted and examined for its photocatalytic properties. The process was also optimized according to the properties that emerged. The final material was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The photocatalytic activity of the obtained materials was determined using a reaction model of the reductive degradation of phenol using UV-Vis spectroscopy. The ability of the final composite to float, combined with its ability to absorb sunlight, makes it particularly suitable for cleaning water tanks and lakes and stabilizing industrial waste, since the rate of decomposition of the dirt can reach 94.7 %.

Εισαγωγή

Τα υλικά αποτελούν ένα αντικείμενο, το οποίο προϋποθέτει την αλληλεπίδραση ερευνών διαφόρων επιστημών όπως είναι η φυσική, η χημεία, η μηχανική και η επιστήμη των υλικών, της βιολογίας και της ιατρικής. Η προσπάθεια αυτή έγκειται στο γεγονός πως υπάρχει η τάση για παραγωγή καινοτόμων υλικών για συγκεκριμένες εφαρμογές, τεχνολογικές και μη. Έτσι, λόγω των πρόσφατων τεχνολογικών εφευρέσεων οδήγησε σε νέες λειτουργίες και για αυτό συσσωρεύτηκε μια ανάγκη για την σύνθεση νέων υλικών. Όπως είναι αντιληπτό από την τεχνολογία συνθέτων υλικών, τα σύνθετα υλικά έχουν αυξημένες ιδιότητες σε σύγκριση με τα αμιγή. Αυτό είχε ως συνέπεια, τα τελευταία χρόνια οι έρευνες να έχουν επικεντρωθεί στην παρασκευή νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους με συγκεκριμένη δομή καθώς οι κρίσιμες ιδιότητες τους, όπως φυσικές, χημικές, οπτικές, ηλεκτρικές, θερμικές, μηχανικές, μαγνητικές και καταλυτικές είναι αρκετά καλύτερες σε σύγκριση με τα αμιγή υλικά. Μέχρι τώρα, η παραγωγή αποκλειστικά ομοιογενών σωματιδίων πυρήνα-κελύφους μέσω μιας διεργασίας έχει σημαντικά μειονεκτήματα καθώς το τελικό μίγμα, εκτός των επιθυμητών συνθέτων σωματιδίων, εμπεριέχει και απλά σωματίδια των φάσεων που απαρτίζουν το σύνθετο σωματίδιο. Για τον λόγο αυτό, οι ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στην σύνθεση τέτοιων υλικών. Η συγκεκριμένη μελέτη δεν θα μπορούσε να αποτελέσει εξαίρεση αφού επικεντρώνεται στην παρασκευή σωματιδίων πυρήνα-κελύφους σφαιρικού σχήματος. Τα νανοϋλικά πυρήνα-κελύφους δύνανται να αποκτήσουν ιδιότητες που να είναι συνεργετικές μεταξύ των υλικών πυρήνα και κελύφους ώστε να προσφέρουν τελείως διαφορετικές ιδιότητες, οι οποίες είναι συναρτώμενες των αλληλεπιδράσεων των δύο αμιγών υλικών. Λόγω των συγκεκριμένων ιδιοτήτων, τα συγκεκριμένα υλικά θεωρούνται μια πολύ σημαντική αναδυόμενη κατηγορία νανοϋλικών με ευρεία ποικιλία εφαρμογών, όπως, σε συσκευές με βελτιωμένες οπτικές ιδιότητες, σε

ηλεκτρονικές οπτικές συσκευές, σε συστήματα βιοαπεικόνισης, στη γενετική μηχανική και σε πολλές σημαντικές καταλυτικές διεργασίες.

Τις τελευταίες δεκαετίες, με την κλιματική κρίση να οξύνεται, η αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, η οποία επιδρά αρνητικά και στην ανθρώπινη υγεία, έχει αυξηθεί η μελέτη για την καταπολέμησή της. Οι πιο συχνές κατηγορίες ατμοσφαιρικών ρύπων, τα σωματίδια (particulate matters-PM) και οι αέριοι ρύποι χρήζουν άμεσου ελέγχου των πηγών αλλά και του καθαρισμού του αέρα ώστε να καταπολεμηθεί η ατμοσφαιρική ρύπανση. Ένα σημαντικό μέρος του πληθυσμού της γης εκτίθεται καθημερινά σε υψηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών ρύπων, σε εσωτερικούς χώρους λόγω της χρήσης στερεών καυσίμων. Τα απαέρια των καυσίμων περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις PM, μονοξειδίου του άνθρακα (CO), διοξειδίων του θείου, οξειδίων του αζώτου και άλλων ενώσεων επικίνδυνων για τον άνθρωπο. Η κατάσταση στο υδάτινο οικοσύστημα επιδεινώνεται διαρκώς λόγω της συνεχούς μόλυνσής του. Η τεράστια αύξηση του πληθυσμού έχει ως απότοκο την περαιτέρω εκβιομηχάνιση, την αύξηση γεωργικών δραστηριοτήτων με αποτέλεσμα γεωλογικές, περιβαλλοντικές και εν γένει παγκόσμιες αλλαγές. Στην εποχή μας, η ρύπανση των υδάτων αποτελεί ένα μείζον ζήτημα, αφού επιδρά στη ζωή μας και αναμένεται να επιδεινωθεί κατά τις επόμενες δεκαετίες. Ο συνολικός αριθμός ρύπων, οργανικών και ανόργανων, που έχουν αναφερθεί στο νερό μαζί με τους μικροβιακούς πληθυσμούς ξεπερνά τους εφτακόσιους. Ένα μέρος των ρύπων αυτών είναι επικίνδυνο εξαιτίας του ιδιαίτερα τοξικού και καρκινογόνου χαρακτήρα του. Μια εκ των τεχνικών για περιβαλλοντική αποκατάσταση, η κατάλυση και πιο συγκεκριμένα, η φωτοκατάλυση, παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις συνήθεις μεθόδους αποκατάστασης.

Στην συγκεκριμένη μελέτη επιχειρείται η σύνθεση νέων καινοτόμων υλικών για εφαρμογή σε πράσινες τεχνολογίες με σκοπό την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Έτσι, διακρίνεται η ανάγκη για ανάπτυξη καινοτόμων υλικών που θα συμβάλουν στην εξυγίανση των υδάτων.

Στόχος της εργασίας

Ετησίως, η φαρμακοβιομηχανία παράγει τόνους ρύπων. Ένας ρύπος που παράγεται σε πολύ μεγάλες ποσότητες και χρήζει αντιμετώπισης είναι η 4-νιτροφαινόλη. Υπάρχουν δύο επικρατούσες τεχνικές για την αντιμετώπιση του προβλήματος. Η πρώτη είναι η ρόφηση της από διογκωμένο περλίτη, ο οποίος δεδομένου ότι είναι ένα ελαφροβαρές υλικό επιπλέει και άρα συλλέγεται εύκολα. Ωστόσο η τεχνική αυτή δεν επιλύει το πρόβλημα αλλά το μεταθέτει, αφού ο ρύπος παραμένει και πρέπει να διασπαστεί. Ο δεύτερος τρόπος αφορά την χρήση φωτοκαταλυτών. Στην συγκεκριμένη τεχνική το μειονέκτημα εντοπίζεται τόσο στο κόστος όσο και στην ενδεχόμενη τοξικότητα λόγω αυξημένης ποσότητας, αφού η τιτανία, σε μορφή σκόνης, είναι θερμικά ασταθής ενώ όταν αναμιχθεί με υγρό δημιουργεί αιώρημα, καθιστώντας την ανάκτηση του καταλύτη σχεδόν αδύνατη. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι τα νανοσωματίδια τιτανίας μπορούν να έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία. Για τον λόγο αυτό προτείνεται η παρασκευή ενός υλικού πυρήνα κελύφους με πυρήνα τον φθηνό και μη τοξικό περλίτη και κέλυφος ένα φωτοκαταλυτικό υλικό όπως το TiO_2 ή το ZnO . Έτσι μειώνεται το κόστος της διεργασίας, επιτυγχάνεται η διάσπαση του ρύπου σε ανόργανο παραπροϊόν που δεν αποτελεί ρύπο και τέλος η ανάκτηση του φωτοκαταλύτη καθίσταται πιο εύκολη μειώνοντας την πιθανότητα επιβλαβών επιπτώσεων στο οικοσύστημα. Στόχος λοιπόν της παρούσας έρευνας, είναι η παραγωγή καινοτόμων υλικών με όσο το

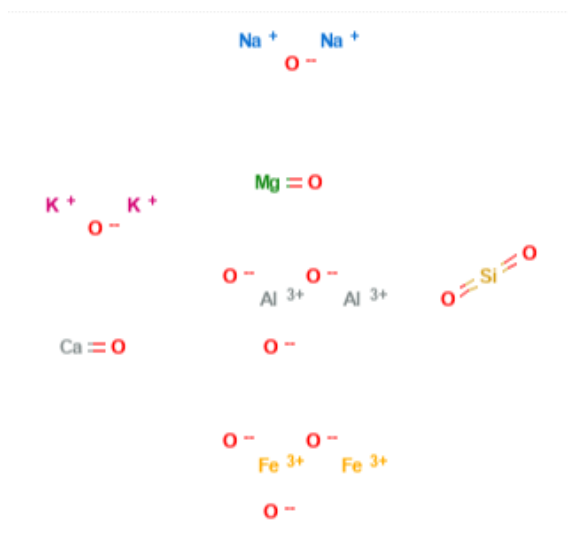
δυνατόν περιβαλλοντικά φιλικό και οικονομικό τρόπο καθώς και η αξιολόγηση της τεχνολογίας της κατάλυσης και της φωτοκατάλυσης, με χρήση αυτών.

ΜΕΡΟΣ Ι: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^ο: Περλίτης

1.1 Εισαγωγή στον περλίτη

Ο περλίτης, προέρχεται από τον όρο περλστάιν (μαργαριτάρι) που επινοήθηκε από Γερμανούς πετρολόγους τον δέκατο ένατο αιώνα για έναν συγκεκριμένο ριολιθικό, υαλώδη βράχο με πολυάριθμες ομόκεντρες ρωγμές που κατά τον κατακερματισμό απέδωσαν κομμάτια που μοιάζουν αόριστα με μαργαριτάρια. Ο περλίτης αναγνωρίστηκε αρχικά από το υαλοειδές, μαργαριταρένιο γυαλιστερό και χαρακτηριστικό καμπύλο (υφή κρεμμυδιού-δέρματος) περλιτικών καταγμάτων. Ο περλίτης είναι ένα από τα φυσικά ηφαιστειακά αργιλοπυριτικά γυαλιά (ριολιθικά πετρώματα) που σχηματίστηκαν από την ταχεία ψύξη ιξώδους λάβας ή μάγματος. Αυτά περιλαμβάνουν οψιανό, περλίτη, πέτρα, και ενυδατωμένη ηφαιστειακή τέφρα ή «πουμίκιτ» [1].



Εικόνα 1. Απεικόνιση χημικής δομής του περλίτη [2]

1.2 Φυσικές-Χημικές Ιδιότητες

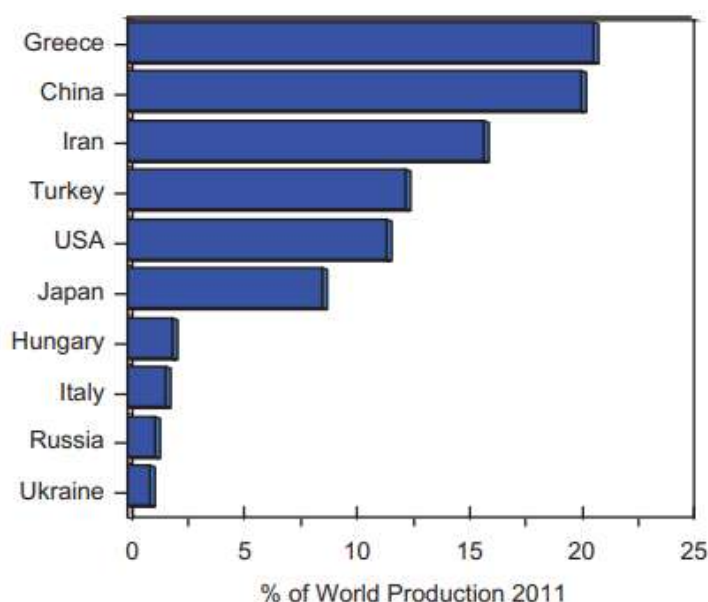
Ο περλίτης μαλακώνει όταν φτάνει σε θερμοκρασίες 850-900°C. Το νερό που παγιδεύεται στη δομή του υλικού εξατμίζεται και διαφεύγει, και αυτό

προκαλεί τη διαστολή του υλικού σε 7-16 φορές τον αρχικό του όγκο. Το διογκωμένο υλικό είναι λαμπρό λευκό, λόγω της ανακλαστικότητας των παγιδευμένων φυσαλίδων. Ο μη διασταλμένος ("ακατέργαστος") περλίτης έχει πυκνότητα χύδην περίπου 1100 kg/m^3 ($1,1 \text{ g/cm}^3$), ενώ ο τυπικός διογκωμένος περλίτης έχει πυκνότητα περίπου $30-150 \text{ kg/m}^3$ ($0,03-0,150 \text{ g/cm}^3$) [3]. Το κύριο χαρακτηριστικό του περλίτη είναι η περιεκτικότητα σε χημικά συνδεδεμένο νερό. Οι περλίτες ταξινομούνται σε τρεις τύπους ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε νερό ως οψιανός (περιεκτικότητα σε νερό μικρότερη από 2%κατά βάρος), περλίτης (2-5% κατά βάρος) και πέτρα (περιεκτικότητα σε νερό > 5%κατά βάρος). Με τη θέρμανση ($760-900^\circ\text{C}$), ο περλίτης γίνεται πυροπλαστικός και διαστέλλεται και αυξάνεται 20 φορές σε όγκο. Το δεσμευμένο νερό εξατμίζεται και δημιουργεί πολυάριθμες φυσαλίδες που παρέχουν τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά του περλίτη: πορώδη δομή (αυξημένο πορώδες) και χαμηλό βάρος (μειωμένη πυκνότητα). Ένα τέτοιο υλικό είναι γνωστό ως διογκωμένος περλίτης. Επιπλέον, εκφράζει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, διαλυτότητα στο νερό κάτω από 1% ,σημαντική αντοχή στη θερμότητα και λειτουργεί ως πολύ καλός απορροφητής ήχου. Τα κύρια συστατικά του περλίτη είναι τα οξειδία όπως SiO_2 (70-75%κ.β.), Al_2O_3 (12-18%κ.β.) καθώς και τα αλκαλικά οξειδία (K_2O , Na_2O). Ο περλίτης περιέχει επίσης μικρές ποσότητες άλλων οξειδίων όπως Fe_2O_3 , CaO , MgO και TiO_2 [2].

1.3 Εφαρμογές-χρήσεις περλίτη

Οι περλίτες, είτε ως φυσικά υλικά είτε διασταλμένοι, λόγω των ιδιοτήτων τους (χαμηλή πυκνότητα, υψηλό πορώδες, χημική αδράνεια και μη τοξικότητα), είναι ευπροσάρμοστα υλικά και χρησιμοποιούνται για την παρασκευή καταλυτών, πλακιδίων οροφής, μόνωσης σωλήνων, γυψοσανίδας, κρυογονικής μόνωσης, πληρωτικά, υλικά για φιλτράρισμα (φίλτρα), αδρανή για ελαφρύ τσιμέντο, απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και απορρόφηση σωματιδίων από την ατμόσφαιρα, θερμικοί μονωτές,

απορρόφηση λαδιού, πάνελ οροφής, αφροί, επιβραδυντικά πυρκαγιάς, προϊόντα από τούβλα, κηπουρική, παραγωγή δοχείων γυαλί, στη βιομηχανία κεραμικών (ως συστατικό στην κεραμική μάζα), φορείς μικροοργανισμών, υλικά για τη βελτίωση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων του τσιμεντοκονίας και προϊόντα λούστρων. Η εφαρμογή του περλίτη για τους σκοπούς αυτούς εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, καθώς και από την ορυκτολογική του σύνθεση.



Γράφημα 1. Δέκα μεγαλύτεροι παραγωγοί περλίτη το 2011 κατάχθηκαν σε φθίνουσα σειρά παραγωγής (% της παγκόσμιας παραγωγής). Αυτά αντιπροσώπευαν το 95% της παγκόσμιας παραγωγής περλίτη Πηγή: British Geological Survey, 2013 [3]

Αν και οι κύριες αγορές περλίτη αφορούν διογκωμένο περλίτη, το ακατέργαστο μέταλλευμα περλίτη χρησιμοποιείται σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της αμμοβολής, ως πηκτικό σκωρίας, ειδική άμμος χύτευσης και φινίρισμα μετάλλων. Οι κυριότερες αγορές για διογκωμένο περλίτη στις Ηνωμένες Πολιτείες ποικίλλουν ανά βαθμό και περιλαμβάνουν διαμορφωμένα προϊόντα (π.χ. ακουστικά πλακίδια οροφής, μονώσεις σωλήνων και σανίδες μόνωσης), υλικά πλήρωσης (συνθέσεις στεγανοποίησης, χρώματα, πλαστικά, χαλαρή μόνωση, υλικά συσκευασίας), κηπευτικά (καλλιέργεια φυτών χωρίς χώμα,

αναμεμειγμένη με τύρφη ως μέσο πολλαπλασιασμού) και ως φίλτρο (επεξεργασία λυμάτων και φιλτράρισμα χυμών λαχανικών και φρούτων, αναψυκτικών και φαρμακευτικών εφαρμογών). Υπάρχουν πολλές άλλες εφαρμογές. Ο περλίτης έχει μελετηθεί ως συστατικό σε οδοντόκρεμα, συμπλήρωμα διατροφής για κοτόπουλα κρεατοπαραγωγής, συστατικό χοιροτροφής, συστατικό χιτώνων για την επί τόπου επεξεργασία υγρών υγειονομικής ταφής, για την απομάκρυνση καδμίου, νικελίου και μολύβδου από υδατικά διαλύματα, ως παθητικό υλικό με τη μορφή πλακιδίων οροφής για την απομάκρυνση του όζοντος από τον εσωτερικό χώρο, στην αποτοξίνωση μυκοτοξίνης των ζωοτροφών και ως συστατικό φίλτρου ομβρίων υδάτων. Τα ανταγωνιστικά προϊόντα που μπορούν να αντικαταστήσουν τον περλίτη περιλαμβάνουν (ανάλογα με την εφαρμογή) πολυστυρόλιο, διατομίτη, διογκωμένο πηλό και σχιστόλιθο, ελαφρόπετρα, σκωρία, συνθετικές υαλοειδείς ίνες και βερμικουλίτη [3].

Ο περλίτης χρησιμοποιείται επί του παρόντος στην εμπορική τεχνολογία φιλτραρίσματος πισίνας, ως αντικατάσταση φίλτρων γης διατόμων. Ο περλίτης είναι ένα εξαιρετικό βοήθημα διήθησης και χρησιμοποιείται εκτενώς ως εναλλακτική λύση στη γη διατόμων. Η δημοτικότητα της χρήσης του περλίτη ως φίλτρου αυξάνεται σημαντικά παγκοσμίως. Υπάρχουν αρκετά προϊόντα στην αγορά που παρέχουν διήθηση με βάση τον περλίτη. Αρκετά φίλτρα περλίτη και μέσα περλίτη έχουν λάβει έγκριση NSF-50 (Aquify PMF Series και AquaPerl), η οποία τυποποιεί την ποιότητα του νερού και την ασφάλεια και την απόδοση της τεχνολογίας. Ο περλίτης μπορεί να απορριφθεί με ασφάλεια μέσω των υφιστάμενων συστημάτων αποχέτευσης, αν και ορισμένοι χειριστές πισίνας επιλέγουν να διαχωρίσουν τον περλίτη χρησιμοποιώντας δεξαμενές καθίζησης ή συστήματα διαλογής που πρέπει να απορριφθούν ξεχωριστά [4], [5], [6]. Επίσης, χρησιμοποιείται στη Βιοτεχνολογία λόγω θερμικής και μηχανικής σταθερότητας, μη τοξικότητας και υψηλής αντοχής σε μικροβιακές επιθέσεις και οργανικούς

διαλύτες, ο περλίτης χρησιμοποιείται ευρέως σε βιοτεχνολογικές εφαρμογές [7].

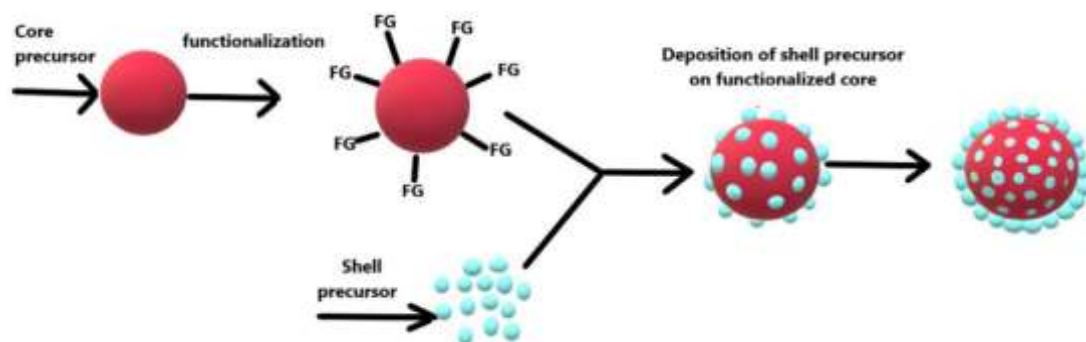
Πίνακας 1. Εκτιμώμενη κατανάλωση περλίτη στις ΗΠΑ [8]

Εκτιμώμενη κατανάλωση περλίτη στις ΗΠΑ	
Κατηγορία εφαρμογής	Ποσοστό χρήσης
Οικοδομικά προϊόντα κατασκευής	53%
Αγροτικός τομέας	14%
Πληρωτικό μέσο	14%
Βοηθητικό φίλτρο	8%
Άλλες χρήσεις	11%

Ο περλίτης βρέθηκε ότι είναι ένα εξαιρετικό υποστήριγμα για την ακινητοποίηση βιοκαταλυτών, όπως ένζυμα για εφαρμογές βιοαποκατάστασης και ανίχνευσης. Στη φυτοκομία, ο περλίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροποποίηση εδάφους ή μόνος ως μέσο για υδροπονία ή για την έναρξη μοσχευμάτων. Όταν χρησιμοποιείται ως τροποποίηση, έχει υψηλή διαπερατότητα και χαμηλή κατακράτηση νερού και βοηθά στην πρόληψη της συμπύκνωσης του εδάφους. Ο περλίτης χρησιμοποιείται στα καλλυντικά ως απορροφητικό και μηχανικό απολεπιστικό.

Κεφάλαιο 2^ο: Η μέθοδος πυρήνα-κελύφους για τον εγκλεισμό περλίτη

Τα τελευταία χρόνια, η σύνθεση νανοϋλικών έχει προχωρήσει για τη παραγωγή δυαδικών, τριμερών και πολλαπλών συστατικών υβριδικών νανοσωματιδίων (NPs) με ανάμειξη δύο ή περισσότερων διαφορετικών υλικών. Έτσι, διαφορετικές λειτουργίες μπορούν να συνδυαστούν σε ένα μόνο νανοσωματίδιο ή και να προκύψουν βελτιωμένες ιδιότητες λόγω της σύζευξης μεταξύ των διαφορετικών συστατικών. Ωστόσο, για τον έλεγχο του μεγέθους και του σχήματος των υβριδικών νανοσωματιδίων, η εφαρμογή διαφόρων πολύπλοκων σταδίων, όπως η ανάπτυξη και ο σχηματισμός πυρήνων δεύτερης, μερικές φορές, τρίτης φάσης σε ένα νανοσωματίδιο ενός συστατικού καθίσταται υποχρεωτική. Η πυριτία, η τιτανία και άλλα κελύφη οξειδίων που προέρχονται από αντιδραστήρια αλκοξειδίου είναι τα πιο κοινά υλικά και οι αντίστοιχες κοινές διεργασίες οι sol-gel. Οι νανοδομές πυρήνα-κελύφους είναι το απλούστερο σύστημα δύο συστατικών που αποτελείται από ένα εσωτερικό στρώμα το οποίο περικλείει ένα φιλοξενούμενο νανοσωματίδιο διαφορετικού υλικού.

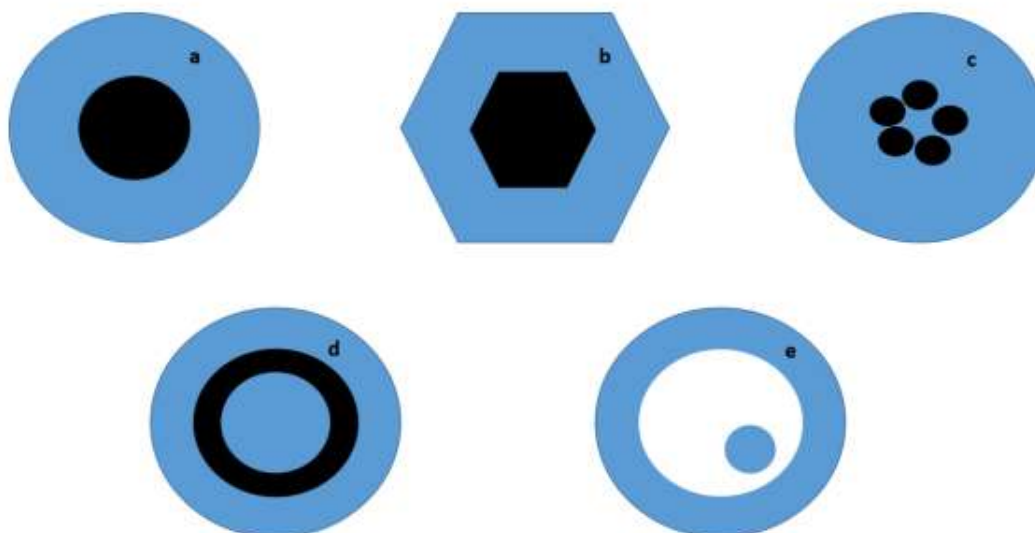


Εικόνα 2. Αναπαράσταση σχηματισμού και λειτουργία των νανοσωματιδίων πυρήνα [9]

Για να ξεπεραστεί η επιφανειακή τάση πυρήνα-κελύφους, ο πυρήνας μπορεί να επικαλυφθεί με διαφορετικούς υποκαταστάτες έτσι ώστε να βελτιωθούν οι αλληλεπιδράσεις με το κέλυφος. Ως εκ τούτου, με βάση τους υποκαταστάτες έχουν αναπτυχθεί τρία συστήματα ενθυλάκωσης. Μια σειρά από νανοσωματίδια μπορεί να ενθυλακωθεί χρησιμοποιώντας αμφίφιλο μπλοκ συμπολυμερούς, όπως [πολυστυρένιο-πολυ(ακρυλικό οξύ)], αγωγίμο πολυμερές (πολυανιλίνη, πολυπυρρόλη ή πολυθειοφαίνιο) ή πυρίτιο ως υλικό κελύφους. Λόγω του ειδικού σχεδιασμού και της γεωμετρίας, οι νανοδομές πυρήνα-κελύφους μπορούν να είναι η εναλλακτική λύση σε ακριβά συστήματα αντικαθιστώντας τα με εξωτερικούς φορείς φθηνών υλικών κελύφους ή και αντίστροφα και τελικά μειώνοντας το κόστος. Τα νανοσωματίδια πυρήνα-κελύφους έχουν δείξει εξαιρετικά προηγμένες δυνατότητες επιλεκτικότητας, αναγνώρισης μορίων-στόχων, σχετικής αύξησης της προσρόφησης, επιτάχυνσης του ρυθμού μεταφοράς μάζας και υπερνίκησης της μη ειδικής προσρόφησης. Η ανάπτυξη του κελύφους γύρω από τον πυρήνα βοηθά στη σταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων. Επιπλέον, τα κελύφη είναι ικανά να συγκρατούν διάφορα προσροφημένα μόρια στις επιφάνειές τους και ως εκ τούτου αποτρέπουν τη συσσώρευση σωματιδίων και συντηρούν τις συναρμολογημένες υπερδομές. Στις δομές πυρήνα-κελύφους, το κέλυφος λειτουργεί ως φυσικός διαχωρισμός μεταξύ του περιβάλλοντος μέσου και του «οπτικά ενεργού πυρήνα», καθιστώντας έτσι τις νανοδομές λιγότερο επιρρεπείς σε περιβαλλοντικές διακυμάνσεις, αλλοιώσεις στη χημεία της επιφάνειας και αποτροπή φωτοοξειδωσης. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα του κελύφους είναι να παρέχει ικανή «παθητικοποίηση των καταστάσεων επιφανειακής παγίδας», με αποτέλεσμα μια σταθερά ενισχυμένη «κβαντική απόδοση φθορισμού» [9].

Τα σωματίδια πυρήνα-κελύφους έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και ως εκ τούτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς στην κατάλυση. Η τιτανία, είναι ένα σημαντικό φωτοκαταλυτικό υλικό. Έχει βρεθεί ότι τα CSNp,

παρουσιάζουν διαφορετική καταλυτική συμπεριφορά από την αμιγή τιτανία, καθώς αυτή είναι ένα υλικό θερμικά ασταθές με αποτέλεσμα να χάνει την ειδική της επιφάνεια. Επικαλύπτοντας την λοιπόν με κάποιο άλλο θερμικά σταθερό υλικό, όπως η πυριτία, οι καταλυτικές της ιδιότητες βελτιώνονται σημαντικά [10].

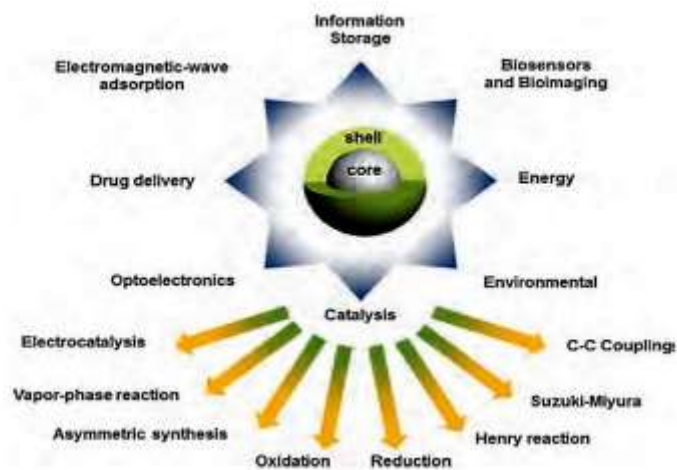


Εικόνα 3. Μορφολογίες υλικών πυρήνα-κέλυφους.

Ο Kamaruddin και ο Stephan παρήγαγαν νανοσωματίδια πυρήνα με κέλυφος τιτανίας και ερεύνησαν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αυτού του υλικού. Με τη βελτιστοποίηση της απαιτούμενης ποσότητας προδρόμου τιτανίου, αναπτύχθηκαν σωματίδια πυρήνα που φέρουν ομοιογενές κέλυφος, τα οποία έδειξαν εξαιρετική φωτοκαταλυτική απόδοση για την αποικοδόμηση του NOx ατμοσφαιρικού ρύπου και τη μείωση του οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλης (4NP).

Εκτός των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, τα σωματίδια πυρήνα-κέλυφους έχουν και σημαντικό οικονομικό όφελος. Ένα ακριβό υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κέλυφος σε ένα φθινό πυρήνα, μειώνοντας έτσι την κατανάλωση του ακριβού υλικού συγκρινόμενο με το αντίστοιχο αμιγές στο ίδιο μέγεθος [10]. Τα συγκεκριμένα σωματίδια μπορούν να

χρησιμοποιηθούν και ως εκμαγεία για την παραγωγή κοίλων σωματιδίων μετά από την απομάκρυνση του πυρήνα με την απαραίτητη μέθοδο. Τα κοίλα αυτά σωματίδια της νάνο και μικρο- κλίμακας χρησιμοποιούνται για διάφορους σκοπούς όπως, ως προσροφητές [11].



Εικόνα 4. Εφαρμογές των υλικών CSNp σε διάφορους τομείς της μοντέρνας τεχνολογίας και ειδικότερα στον τομέα της κατάλυσης

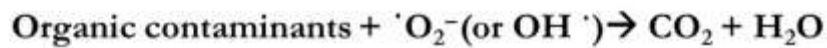
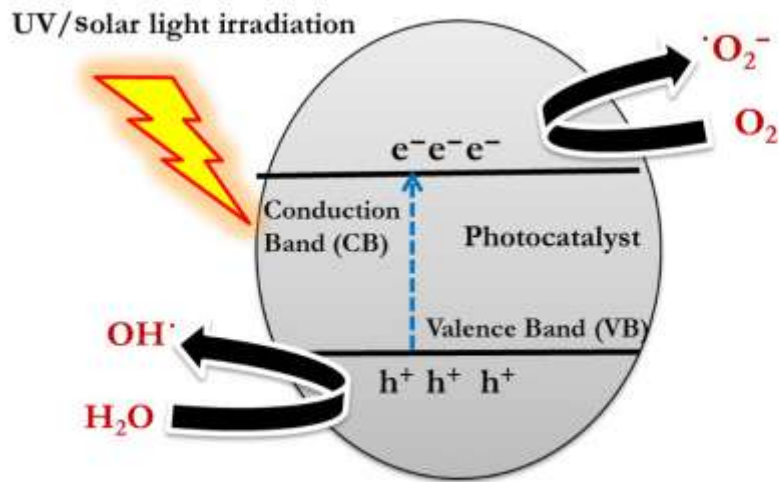
Κεφάλαιο 3^ο: Φωτοκατάλυση- Φωτοκαταλυτικά νανοσωματίδια

3.1 Φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση είναι μια φωτοενεργοποιημένη χημική αντίδραση που συμβαίνει όταν ξεκινούν μηχανισμοί ελεύθερων ριζών καθώς πραγματοποιείται επαφή μεταξύ της ένωσης και των φωτονίων που έχουν αρκετά υψηλά επίπεδα ενέργειας [12].

Η φωτοκατάλυση περιλαμβάνει αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα με τη χρήση φωτός και ημιαγωγού. Το υπόστρωμα που απορροφά το φως και δρα ως καταλύτης για χημικές αντιδράσεις είναι γνωστό ως φωτοκαταλύτης. Η φωτοκατάλυση είναι ένα φαινόμενο κατά το οποίο δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών κατά την έκθεση ενός ημιαγωγικού υλικού στο φως [13].

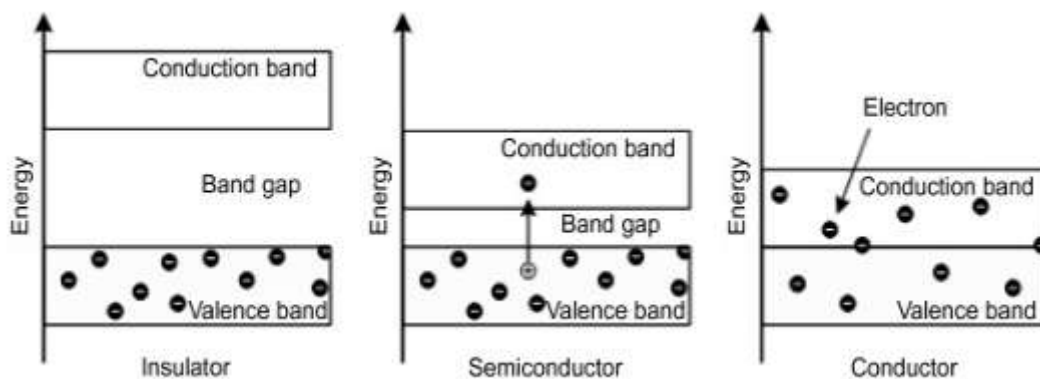
Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο τύπους με βάση την εμφάνιση της φυσικής κατάστασης των αντιδρώντων.



Εικόνα 5. Γενικός μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. [14]

- Ομοιογενής φωτοκατάλυση: Όταν τόσο ο ημιαγωγός όσο και το αντιδρόν βρίσκονται στην ίδια φάση, δηλαδή αέριο, στερεό ή υγρό, τότε οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ανήκουν στην κατηγορία της ομοιογενούς φωτοκατάλυσης.
- Ετερογενής φωτοκατάλυση: Όταν τόσο ο ημιαγωγός όσο και το αντιδρόν βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις, τέτοιες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ταξινομούνται ως ετερογενής φωτοκατάλυση [13].

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ της ζώνης σθένους (HOMO) και της ζώνης αγωγιμότητας (LUMO) είναι γνωστή ως διάκενο ζώνης. Με βάση το διάκενο ζώνης, τα υλικά ταξινομούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες (Εικ. 4):



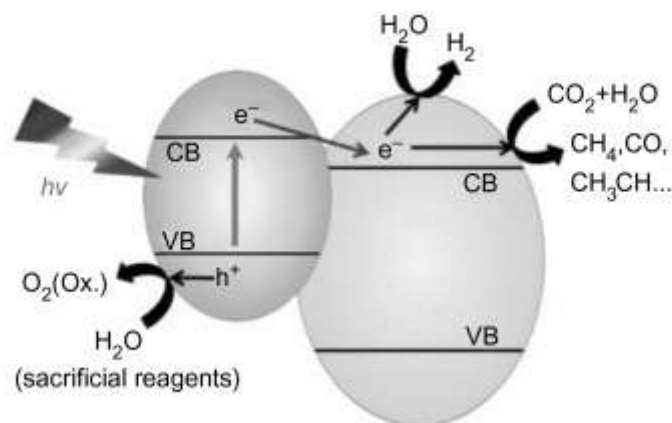
Εικόνα 6. Διαφορετικοί τύποι υλικών [13].

Στη φωτοκατάλυση, δημιουργούνται ζεύγη οπών ηλεκτρονίων (e^-/h^+) όταν τα σωματίδια καταλυτικών ημιαγωγών φωτίζονται με λαμπτήρες UV, λαμπτήρες ξένον ή ακόμα και ηλιακό φως. Αυτά τα ζεύγη οπών ηλεκτρονίων μπορούν να μεταναστεύσουν για να σχηματίσουν οξειδωτικά είδη όπως η ρίζα υδροξυλίου ή η ρίζα υπεροξειδίου που παρουσιάζουν ισχυρή οξείδωση οργανικών ουσιών [13].

3.2 Φωτοκαταλύτες

Ο όρος φωτοκαταλύτης είναι ένας συνδυασμός δύο λέξεων: φωτο- που σχετίζεται με το φωτόνιο και καταλύτης, ο οποίος είναι μια ουσία που μεταβάλλει τον ρυθμό αντίδρασης παρουσία του. Επομένως, οι φωτοκαταλύτες είναι υλικά που αλλάζουν τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης κατά την έκθεση στο φως. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως φωτοκατάλυση [13]. Οι φωτοκαταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αντιρρυπαντικό, αντιθαμβωτικό, διατήρηση και αποθήκευση ενέργειας, απόσμηση, αποστείρωση, αυτοκαθαρισμό, καθαρισμό αέρα, επεξεργασία λυμάτων κ.λπ. Οι ημιαγωγοί λειτουργούν ως ευαισθητοποιητές για διαδικασίες φωτοοξειδοαναγωγής λόγω της ηλεκτρονικής τους δομής. Μερικοί ημιαγωγοί είναι σε θέση να φωτοκαταλύουν την πλήρη ανοργανοποίηση πολλών οργανικών ρύπων όπως αρωματικά,

υδρογονάνθρακες αλογόνου, εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα, βαφές και επιφανειοδραστικές ουσίες (Εικ. 5).



Εικόνα 7. Αποικοδόμηση οργανικών ρύπων [13]

Τα οξειδία μετάλλων έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων και στα ηλεκτρονικά λόγω της ικανότητάς τους να σχηματίζουν φορείς φορτίου όταν εκτίθενται στο φως. Τα οξειδία μετάλλων έχουν ιδιότητες όπως:

- απαιτούμενη ηλεκτρονική δομή
- ιδιότητες απορρόφησης φωτός
- χαρακτηριστικά μεταφοράς φορτίου

Η φωτοκατάλυση με τη μεσολάβηση ημιαγωγών έχει κερδίσει τεράστια προσοχή καθώς βοηθά να ξεπεραστεί το πρόβλημα που σχετίζεται με τον γρήγορο ανασυνδυασμό. Οι Chan et al. (2011) κατηγοριοποίησε τους φωτοκαταλύτες σε τρεις κατηγορίες:

1. διοξείδιο του τιτανίου,
2. οξείδιο ψευδαργύρου, και

3. άλλα οξειδία μετάλλων όπως το οξείδιο του μολυβδαινίου, το οξείδιο του βαναδίου, το οξείδιο του ινδίου, το οξείδιο του βολφραμίου και το οξείδιο του δημητρίου [13].

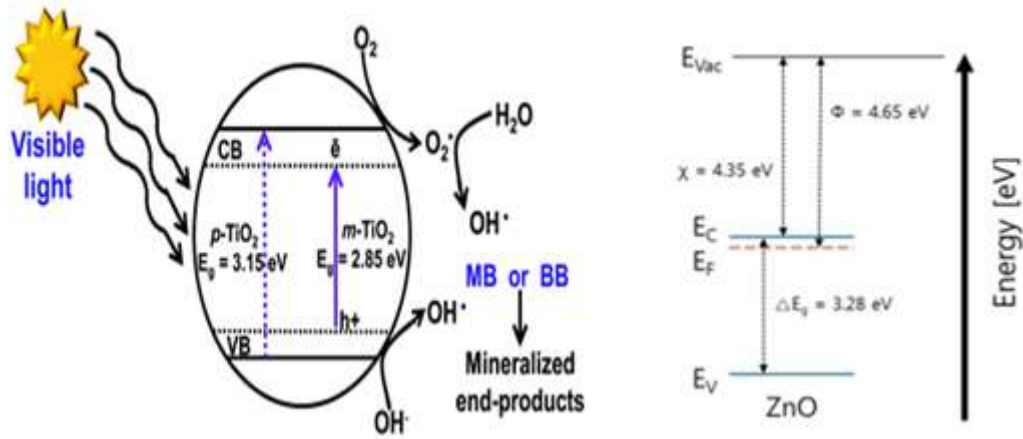
Το TiO_2 είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος φωτοκαταλύτης λόγω της σταθερότητάς του και του κενού ζώνης χαμηλής ενέργειας. Για παράδειγμα έχει αποδειχθεί ευρέως η ικανότητα αυτής της προηγμένης τεχνολογίας οξείδωσης να αδρανοποιεί τους μικροοργανισμούς στο νερό. [14].

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, ετερογενείς δυαδικοί φωτοκαταλύτες οξειδίων μετάλλων όπως TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , Fe_2O_3 , CdO , CdS και Al_2O_3 έχουν μελετηθεί εκτενώς για την απομάκρυνση οργανικών έγχρωμων ρύπων, όπως η αζωχρωστική, το οξύ πορτοκαλί 7, μπλε του μεθυλενίου, αλιζαρίνη S, κόκκινο του μεθυλίου, κόκκινο του Κονγκό, πορτοκαλί G. Η ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων σε CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- , και SO_4^{2-} , αντίστοιχα λαμβάνει χώρα με σχηματισμό O^{2-} , HOO^\bullet , ή OH^\bullet μέσω μείωσης πολλαπλών σταδίων που μπορεί να ανιχνευθεί με την τεχνική ESR spin-trapping. Το TiO_2 χρησιμοποιήθηκε για την πλήρη οξείδωση, την αποτοξίνωση και την πλήρη ανοργανοποίηση βαφών όπως, αλιζαρίνη S, ερυθρό του μεθυλίου, κόκκινο του Κονγκό, μπλε του μεθυλενίου, κροκεΐνη, πορτοκαλί G σε υδατικά διαλύματα υπό ακτινοβολία υπεριώδους φωτός. Οι Curri et al. παρασκεύασαν νανοσωματίδια ZnO και TiO_2 με μια μη υδρολυτική διαδικασία και συνέκριναν την απόδοσή τους για την εξάλειψη του μπλε του μεθυλενίου με τις εμπορικές σκόνες TiO_2 και ZnO . Η αυξημένη απόδοση που παρατηρήθηκε οφειλόταν στην κρυσταλλικότητα, τη δομή νανο-μεγέθους, τη μεγάλη ποσότητα επιφανειακών υδροξυλικών ομάδων και το μειωμένο διάκενο ζώνης. Η ιεραρχική ετεροδομή μαζί με τη μορφολογία, τη συγκεκριμένη σύνθεση και τις λειτουργικότητες είναι ένας από τους σημαντικούς παράγοντες που καθορίζουν τη δυνατότητα εφαρμογής ενός δείγματος [13].

Το εμπορικά διαθέσιμο ZnO χρησιμοποιήθηκε για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ενός μίγματος THM (Trihalomethanes) που περιέχει τέσσερα διαφορετικά THM όπως βρωμοφόρμιο, διβρωμοχλωρομεθάνιο, διχλωροβρωμομεθάνιο και χλωροφόρμιο κάτω από χαμηλή έκθεση σε υπεριώδες φως (4W, 365nm). Υπό βελτιστοποιημένες συνθήκες, το εμπορικό ZnO αντιπροσώπευε το 22% της αποχλωρίωσης και >100% την αποβρωμίωση των THMs, ενώ αντιπροσώπευε επίσης την αποχλωρίωση >90% του χλωροφορμίου. Το TiO₂ και το ZnO είναι αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες για την απομάκρυνση της χουμικής και πρωτεϊνικής ουσίας που είναι διαθέσιμη στα επιφανειακά νερά [14].

Η φωτοκατάλυση TiO₂ είχε ως αποτέλεσμα την αποτελεσματική αποικοδόμηση διαφορετικών ομάδων φαρμακευτικών προϊόντων, οδηγώντας έτσι σε αυξανόμενο ενδιαφέρον για την εφαρμογή της για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από το νερό και τα λύματα. Οι φωτοκαταλυτικές μελέτες TiO₂ συχνά διερευνούν τις επιδράσεις λειτουργικών παραμέτρων όπως η φόρτιση του καταλύτη, η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος, ο τύπος φωτοκαταλύτη TiO₂, το pH του διαλύματος, το μήκος κύματος/ένταση φωτός και η μήτρα νερού στην κινητική αποδόμησης των φαρμακευτικών προϊόντων [15].

Παρόλο που το TiO₂ είναι ένας εξαιρετικός φωτοκαταλύτης, η τιμή ευρείας ζώνης του (3,2 eV) καθιστά απαραίτητη τη χρήση υπεριώδους φωτός για την επίτευξη της φωτοενεργοποίησης. Το διάκενο του οξειδίου του ψευδαργύρου 3,175 eV.



Εικόνα 8. Ενεργειακά διάκενα TiO₂ και ZnO

3.3 Η φωτοκατάλυση στην αναγωγή του ρύπου 4-νιτροφαινόλη

Η αλόγιστη χρήση χημικών ως δραστικά μέσα στις περισσότερες βιομηχανίες έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης [16]. Μεταξύ των διαφόρων χημικών ενώσεων, οι φαινόλες, που αποτελούν υδροξυπαράγωγα των αρωματικών υδρογονανθράκων [17], και τα παράγωγά τους, αποτελούν σημαντική κατηγορία υδατικών ρύπων κυρίως λόγω της σταθερότητάς τους και της διαλυτότητάς τους στο νερό [18]. Η παραγωγή τους παγκοσμίως αγγίζει τους 6 εκ. τόνους το χρόνο και αυξάνεται συνεχώς [16]. Χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βιομηχανία σαν πρώτη ύλη για την παρασκευή πολυμερών υλικών, χρωμάτων, φαρμάκων, παρασιτοκτόνων (π.χ. χλωρο-φαινοξυ οξέα), εκρηκτικών, πρόσθετων βενζίνης κ.ά. [17]. Οι νιτροφαινόλες, που αποτελούν παράγωγα των φαινολών, είναι ανθρωπογενείς, τοξικές, δύστηκτες οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία για την παραγωγή φυτοφαρμάκων, στη φαρμακευτική και στις βαφές. [19]. Σύμφωνα με τους Devahasdin et al. η φωτοκαταλυτική οξείδωση NO_x έχει δύο κύρια πλεονεκτήματα. Το πρώτο είναι πως δεν υπάρχει ανάγκη για επιπλέον αντιδραστήρια όπως NH₃ και O₃ και το δεύτερο πως τα NO_x θα μπορούσαν

να ανακυκλωθούν ή να ανακτηθούν ως νιτρικό οξύ, το οποίο είναι μια πιθανή πρώτη ύλη για λιπάσματα. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση χρησιμοποιεί νανοσωματίδια ημιαγωγών που έχουν μελετηθεί εκτενώς, πειραματικά και θεωρητικά. Αυτό είναι αποτέλεσμα της επίδρασης του μικρού μεγέθους σωματιδίων και του σχετικά υψηλού αριθμού ατόμων στην επιφάνεια.

Πίνακας 2. Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της χρήσης φωτο καταλυτικών μεθόδων απομάκρυνσης NOx

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ
Χρήση ανανεώσιμων και διαθέσιμων πηγών ενέργειας	Ευαισθησία και πιθανότητα καταστροφής του καταλύτη (π.χ. παρουσία SO ₂)
Εξοικονόμηση ενέργειας και φυσικών πόρων (ορυκτά καύσιμα)	Χαμηλότερος ρυθμός αντίδρασης συγκριτικά με τη θερμική κατάλυση
Πρόληψη ενάντια της εκπομπής CO ₂	Συνήθως γρηγορότερη απενεργοποίηση του καταλύτη
Καθαρή τεχνολογία	Το υπεριώδες φως είναι προτιμότερο
Εφαρμογή της «πράσινης χημείας»	
Δυνατότητα συνύπαρξης με τις παραδοσιακές μεθόδους deNOx (πρωτεύουσες και δευτερεύουσες)	

Η 4-νιτροφαινόλη (4NP) (Εικόνα 9) αποτελεί επίσης επικίνδυνη ένωση που χρησιμοποιείται στους προαναφερθέντες τομείς. Πρόσφατα, η 4NP προστέθηκε στη λίστα των κατ' εξοχήν ρυπαντών του Οργανισμού Περιβαλλοντικής προστασίας, λόγω της υψηλής της τοξικότητας για το περιβάλλον και τον άνθρωπο [20]. Η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση είναι τα 20 ppb [21]. Μπορεί εύκολα να εισχωρήσει στο ανθρώπινο σώμα μέσω του δέρματος, του αναπνευστικού και του πεπτικού συστήματος οδηγώντας σε δυσμενείς επιδράσεις στο αίμα, το συκώτι και το κεντρικό νευρικό σύστημα [20].



Εικόνα 9. 4-νιτροφαινόλη

Οι Zelekew και Kuo συνέθεσαν σφαιρίδια πυριτίας επικαλυμμένα με ένα στρώμα ημιαγωγού τύπου p-Cu_xO και ένα ημιαγωγό τύπου n-TiO₂, με σκοπό τη δημιουργία ετεροσυνδέσμου p-n και άρα τον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό ηλεκτρονίου-οπής, και μελέτησαν την καταλυτική αναγωγή της 4NP σε 4AP. Η πλήρης αναγωγή σε αυτή την περίπτωση έλαβε χώρα σε πολύ μικρότερο χρόνο από αυτόν που αναφέρθηκε στην προηγούμενη έρευνα, ήτοι 210 sec. Απέδωσαν την υψηλή δραστικότητα του υλικού στον σχηματισμό του συνδέσμου p-n μεταξύ των δύο υλικών (Cu_xO τύπου p και TiO₂ τύπου n) και τη συνεργιστική επίδραση των ηλεκτρονίων από τα ιόντα υδριδίου [20].

Κεφάλαιο 4^ο : Μέθοδοι χαρακτηρισμού περλιτικών σωματιδίων

4.1 Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier FT-IR

Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία μετράται το ποσοστό απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από την εξεταζόμενη ουσία. Με την ακτινοβολία αυτή αυξάνονται οι δονήσεις των μορίων, των οποίων τα άτομα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με δεσμούς όμοιους με ελατήρια. Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων, από τους οποίους οι βασικότεροι περιγράφονται παρακάτω:

I) Οι δονήσεις τάσης συμβαίνουν όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας την μεταξύ τους απόσταση χωρίς όμως να αλλάξουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού. Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης

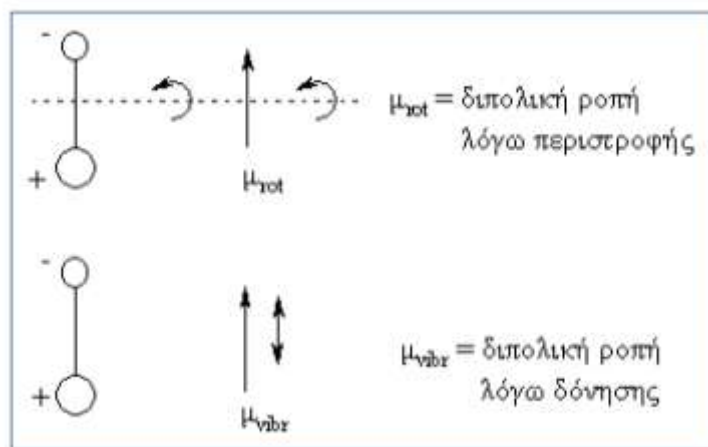
II) Οι δονήσεις κάμψης χαρακτηρίζονται από συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.

III) Οι δονήσεις σείσης παράγονται όταν μία μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.

IV) Οι δονήσεις αιώρησης συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας.

V) Οι δονήσεις συστροφής συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.

VI) Οι δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης παράγονται όταν δύο μη συνδεδεμένα άτομα κινούνται μπρος πίσω και προς την μεταξύ τους διεύθυνση.



Εικόνα 10. Αλλαγή της Διπολικής Ροπής ενός Διατομικού Μορίου λόγω Περιστροφής (μ_{rot}) και Δόνησης (μ_{vibr}) [22]

Κατά την ανάλυση δείγματος σε διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, εμφανίζεται στο υπέρυθρο φάσμα μια σειρά από ζώνες απορρόφησης, που αντιστοιχούν στους ανωτέρω τρόπους δόνησης και λαμβάνονται πληροφορίες για την φύση των ατόμων στο μόριο, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν (δακτυλικό αποτύπωμα του μορίου). Στα υπέρυθρα φάσματα, διακρίνονται γενικά δύο φασματικές περιοχές, η περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων ($4000-1400 \text{ cm}^{-1}$) και η περιοχή αποτύπωσης ($1400-400 \text{ cm}^{-1}$). Στην πρώτη περίπτωση οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης, που προκύπτουν από την δόνηση ομάδων με δύο μόνον άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθερής δύναμης που τα συνδέει. Στην περιοχή αυτή, επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων. Στην περιοχή αποτύπωσης, οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με δονήσεις ολόκληρου του μορίου, με την αμοιβαία δηλαδή επίδραση των ατόμων μεταξύ τους, και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου. Ως προς τον

εργαστηριακό εξοπλισμό, το υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο αποτελείται από την πηγή ακτινοβολίας, την κυψελίδα δείγματος, τον μονοχρωμάτορα, τον ανιχνευτή και το καταγραφικό. Η πηγή είναι λυχνία πυράκτωσης και τα δείγματα μπορεί να είναι αέρια, υγρά ή στερεά. Στην παρούσα εργασία, τα προς ανάλυση άλατα είναι στερεά και διαμορφώνονται σε παστίλια με ανάμειξη μικρής ποσότητας αυτού με άνυδρο KBr (θεωρητική αναλογία ουσίας/KBr = 1/30). Το κάθε δείγμα λειοτριβείται σε γουδί από αλάτι, ακολούθως συμπιέζεται σε πρέσα με παράλληλη δημιουργία κενού και φτιάχνεται παστίλια [23].

4.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

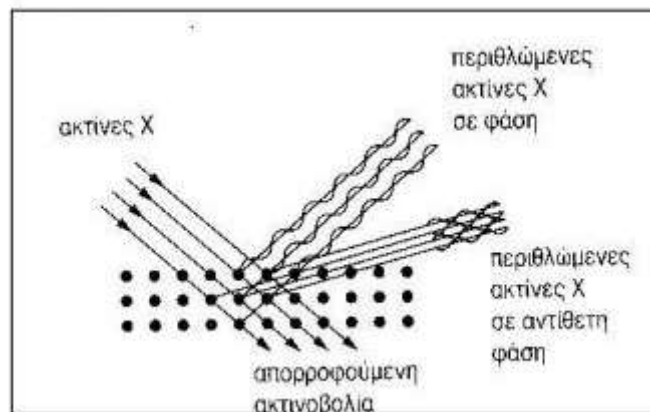
Η ανάλυση μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD) βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων, και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του γνωστού τύπου του Bragg:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin\theta$$

όπου, n η τάξη περίθλασης .

Τα προσδιορισθέντα εσωτερικά διαστήματα (d) είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και συνεπώς πραγματοποιείται ποιοτικά ταυτοποίηση της ένωσης ή των ενώσεων, που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία. Από την άλλη πλευρά, η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης και είναι δυνατή η ποσοτική ανάλυση μίας ένωσης, με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ . Ως πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X, χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η κάθοδος αποτελείται από στοιχεία, όπως Cu, Co, Fe, Cr, Ag, Mo. Η άνοδος αποτελείται συνήθως

από νήμα βολφραμίου (W). Η λυχνία είναι συνήθως λυχνία κενού ($P < 10^{-6}$ mmHg). Το προς ανάλυση δείγμα άλατος λειοτριβείται σε γουδί. Η γωνία 2θ του οργάνου μεταβάλλεται από 5 έως 60° με ταχύτητα $0,03^\circ/\text{sec}$, ενώ το δείγμα δέχεται ακτινοβολία για ένα δευτερόλεπτο σε κάθε θέση του γωνιομέτρου. Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι $1,5406 \text{ \AA}$. Το XRD είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος διαθέτει βιβλιοθήκη πρότυπων φασμάτων διαφόρων ενώσεων [24].



Εικόνα 11. Σχηματική Παρουσίαση του Φαινομένου της Περίθλασης Ακτίνων X σε Κρυσταλλικό Πλέγμα [22]

4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η απεικόνιση της μορφολογίας των σωματιδίων δίνει πληροφορίες τόσο για το μέγεθος τους όσο και για τα εξωτερικά τους χαρακτηριστικά όπως η παρουσία ρωγμών, το σχήμα τους, πιθανές συσσωματώσεις, το πορώδες τους και την τραχύτητα τους. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος απεικόνισης των σωματιδίων είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) ή παραλλαγές της όπως η FE-SEM και η E-SEM. Σε αντίθεση με τη δυναμική σκέδαση, η SEM είναι επεμβατική μέθοδος, που απαιτεί αρχικά την εναπόθεση του δείγματος σε ξηρή μορφή, είτε μετά από λυοφιλοποίηση του δείγματος είτε μετά από συμβατική ή υπό κενό ξήρανση της διασποράς, σε αγώγιμη ανθρακική ή μεταλλική ταινία-βάση. Το δείγμα επιμεταλλώνεται συνήθως με μία λεπτή επίστρωση αγώγιμου μετάλλου, όποτε είναι έτοιμο προς παρατήρηση. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώνει την επιφάνεια του

επεξεργασμένου δείγματος με τη βοήθεια μίας δέσμης ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος και παράγουν διάφορα σήματα, που ανιχνεύονται, καταγράφονται και μετατρέπονται σε οπτική εικόνα αποκαλύπτοντας πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος και για την ατομική του σύσταση.

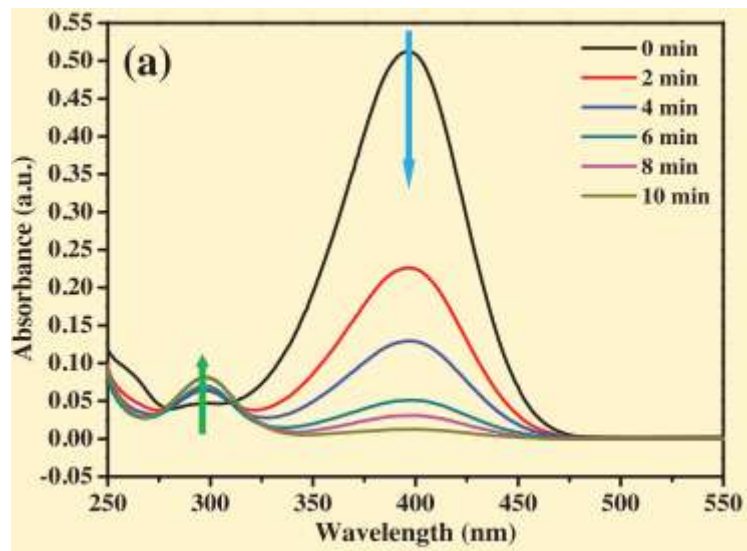
4.4 Χρήση οργάνου UV-vis για τον υπολογισμό της καταλυτικής απόδοσης

Η φασματοσκοπία UV/Vis είναι μια απλή και εύκολα διαθέσιμη τεχνική για τη μελέτη ορισμένων σημαντικών θεμελιωδών ιδιοτήτων καθαρών και υβριδικών ουσιών. Η φασματοσκοπία UV/Vis μπορεί να είναι μια πολύ χρήσιμη τεχνική για την εξαγωγή ορισμένων απαραίτητων πληροφοριών μαζί με άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού. Ο συντονισμός των οπτικών ιδιοτήτων κάτω από διάφορα ερεθίσματα μπορεί να μελετηθεί χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπική μέθοδο UV/Vis. Η φασματοσκοπία UV/Vis μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση της κινητικής της αντίδρασης αποδέσμευσης και διάσπασης ρύπων. Αυτή η τεχνική μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση διαφόρων εφαρμογών υβριδικών υλικών στην κατάλυση αλλά και για φωτόνια. Αυτή η ανασκόπηση εκμάθησης περιγράφει τις χρήσεις της φασματοσκοπίας UV/Vis στον χαρακτηρισμό και τις καταλυτικές εφαρμογές [25].

Τα φάσματα απορρόφησης δείχνουν τις οπτικές ιδιότητες των δειγμάτων με και χωρίς πρόσμιξη. Στην περίπτωση του παρθένου ημιαγωγού TiO_2 , η δομή της ζώνης αποτελείται από επίπεδο Ti 3d και επίπεδο O 2p που σχηματίζει ζώνη αγωγιμότητας και ζώνη σθένους, αντίστοιχα, που αντιστοιχούν στη θεμελιώδη ακμή απορρόφησης στα 380 nm. Το διάκενο ζώνης μετατοπίζεται σε μεγαλύτερο μήκος κύματος κατά την υποκατάσταση κατιόντων. Το διάκενο ζώνης στην ορατή περιοχή για τα δείγματα με πρόσμιξη προκύπτει λόγω της ηλεκτρονικής μετάβασης μεταξύ

των επιπέδων ελαττώματος στις καταστάσεις του κενού ζώνης του TiO_2 [26].

Μέσω της φασματοσκοπίας UV-vis (Εικόνα 8) εξακριβώνεται η κορυφή απορρόφησης (περίπου 400 nm) όπου σταδιακά οδηγείται σε χαμηλή ένταση, ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε σταδιακά η κορυφή του προϊόντος (περίπου 300 nm). Αυτό το φαινόμενο έδειξε ότι ο αρχικός ρύπος αποικοδομήθηκε επιτυχώς μέσω του $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{snPt}@PCN$.



Εικόνα 12. Τα φάσματα απορρόφησης UV-vis για την καταλυτική υδρογόνωση 4 NP μέσω του εξαιρετικά ενεργού νανοκαταλύτη $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{snPt}@PCN$ [27]

Οι συγκεντρώσεις ρύπων και αποικοδομημένων προϊόντων σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης μπορούν να υποδείξουν την εκλεκτικότητα προς το προϊόν. Καθώς το NaBH_4 είναι περίσσεια για αυτό το σύστημα αντίδρασης, η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως αντίδραση ψευδο-πρώτης τάξης και οι σταθερές ταχύτητας ψευδο-πρώτης τάξης (k_{app}) υπολογίζεται από γραφικές παραστάσεις του $\ln(C/C_0)$ έναντι του χρόνου (t). Η σταθερά του ρυθμού για τη μείωση του αρχικού ρύπου προσδιορίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης. Εκτός από την καταλυτική δραστηριότητα, η σταθερότητα και η ανακυκλωσιμότητα είναι σημαντικές για την αξιολόγηση ενός νέου συστήματος καταλύτη [27].

ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εισαγωγή

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι η παραγωγή υλικών πυρήνα-κέλυφους αποτελούμενα από πυρήνα διογκωμένου περλίτη και κέλυφος ένα φωτοκαταλυτικό υλικό. Οι φωτοκαταλύτες που μελετήθηκαν είναι η τιτανία (TiO_2) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO). Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές σύνθεσης με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης συνθετικής πορείας και στις δύο περιπτώσεις. Κατόπιν αξιολόγησης των τελικών προϊόντων, επιχειρήθηκε βελτιστοποίηση του τρόπου παρασκευής.

Κεφάλαιο 1ο: Επικάλυψη διογκωμένου περλίτη με τιτανία

1.1 Περλίτης (PE)- Αιθυλενογλυκόλη(EG)@ TiO₂-HBPEI

Αρχικά, σε ποσότητα περλίτη προστίθεται ποσότητα αιθυλενογλυκόλης, ως μέσο χημικής σύνδεσης. Δοκιμάστηκαν διάφορες αναλογίες για την βελτιστοποίηση του τελικού προϊόντος.

	A' ₁	A' ₂	A' ₃	A' ₄
Περλίτης-PE (gr)	0,25	0,25	1	1
Αιθυλενογλυκόλη-EG (ml)	1	2	2	4



Εικόνα 13. Ποσότητα περλίτη για το διάλυμα A'₁



Εικόνα 14. Ποσότητα περλίτη για τα διαλύματα A'₃

Στη συνέχεια έγινε προθήκη απιονισμένου νερού ώστε ο συνολικός όγκος να φτάσει τα 100ml και έπειτα τα αιωρήματα αφέθηκαν προς ανάδευση για 24 ώρες. Ακολούθησε συλλογή μέσω φυγοκέντρησης και ξήρανση στους 40°C για 24h.

Για το επόμενο στάδιο απαιτούνται 0,25gr του υλικού PE-EG. Ωστόσο για τις σειρές πειραμάτων Α₁ και Α₂ δεν κατέστη δυνατή η συλλογή αυτής της ποσότητας, συνεπώς η διαδικασία προχώρησε για τις άλλες δύο πειραματικές σειρές. Έτσι, για τις περιπτώσεις Α₃ και Α₄, ζυγίζονται 0,25gr PE-EG στα οποία προστέθηκαν 2ml ισοπροποξειδίου του τιτανίου (TTIP), και αφήνονται σε λουτρό υπερήχων για 1 ώρα.



Εικόνα 15. Τοποθέτηση το διαλυμάτων PE-EG με TTIP σε λουτρό υπερήχων για 1 ώρα

Ακολούθησε προσθήκη υδατικού διαλύματος HBPEI 10% w/v ώστε να προκληθεί υδρόλυση του πρόδρομου υλικού και ανάδευση για 3 ώρες.



Εικόνα 16. Ανάδευση του τελικού διαλύματος για 3 ώρες

Ακολούθως, το προϊόν τοποθετείται στην φυγόκεντρο, συλλέγεται και ακολουθεί τριπλή έκπλυση της σκόνης με καθαρή αιθανόλη. Αφού ολοκληρωθούν οι κύκλοι έκλυσης, ξηραίνεται σε πυριαντήριο για 6 ώρες

στους 60°C και το τελικό προϊόν λαμβάνεται ύστερα από έψηση για 4 ώρες στους 600°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.



Εικόνα 17. Τοποθέτηση διαλύματος στην φυγό κεντρο



Εικόνα 18. Έκπλυση του ιζήματος με αιθανόλη

1.2 Περλίτης (PE)- HBPEI@ TiO₂-HBPEI

Αρχικά πραγματοποιήθηκε χημική τροποποίηση της επιφάνειας του διογκωμένου περλίτη με χρήση υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης με σκοπό τη χημική σύνδεση του υποστρώματος με το κέλυφος της τιτανίας. Έτσι σε 1gr περλίτη προστίθενται 20ml υδατικού διαλύματος HBPEI 10%w/v και αφήνεται προς ανάδευση για 24h.

Εν συνεχεία, ακολουθεί συλλογή, έκπλυση με νερό και ξήρανση στους 40°C στο πυριαντήριο για 24 ώρες.

Σε ξεχωριστά ποτήρια ζέσεως προστίθενται 0,25gr εκ του παραγώμενου PE-HBPEI και 1 και 2ml TTIP αντίστοιχα. Τα δύο ποτήρια τοποθετούνται στο λουτρό υπερήχων για 1 ώρα και ακολούθως τοποθετούνται 10ml υδατικού

διαλύματος HBPEI 10% w/v ώστε να προκληθεί υδρόλυση και αφήνεται στην ανάδευση για 3 ώρες.



Εικόνα 19 Στάγδην ρήψη του υδατικού διαλύματος HBPEI 10% w/v στο διάλυμα PE-HBPEI@TTIP

Έπειτα το αιώρημα τοποθετείται στην φυγόκεντρο, συλλέγεται το ίζημα και εκπλένεται 3 φορές με αιθανόλη. Τέλος, το ίζημα ξηραίνεται σε πυριαντήριο για 6 ώρες στους 60°C και το τελικό προϊόν λαμβάνεται ύστερα από έψηση για 4 ώρες στους 600°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.

Στις προηγούμενες παρασκευές το παραγόμενο υλικό πυρήνα-κελύφους δεν είχε το επιθυμητό ποσοστό κάλυψης του πυρήνα με αποτέλεσμα να μην έχει τις επιθυμητές ιδιότητες. Έτσι, υπήρξε τροποποίηση του τρόπου παρασκευής.

Πίνακας 3. Ποσότητες ανά χημική ένωση για την βελτιστοποιημένη παραγωγή

Χημική ένωση	Ποσότητα
TiO ₂	0,05gr.
EtOH	1,8ml
HNO ₃	150μl
PE	0,1gr.

Αρχικά, ποσότητα τιτανίας αναμείχθηκε με αιθανόλη και έπειτα προστέθηκε νιτρικό οξύ pH=3,5 ώστε να ενισχύσει την επαφή μεταξύ πυρήνα και

κελύφους αλλά και να βελτιώσει την διασπορά της τιτανίας και τοποθετήθηκε για 10min σε λουτρό υπερήχων.



Εικόνα 20. Υδατικό διάλυμα νιτρικού οξέος pH=3,5

Έπειτα, προστέθηκε ο διογκωμένος περλίτης και ακολούθησε ήπια ανάδευση για 30min. Το παραγόμενο αιώρημα διηθήθηκε υπό κενό και ξηράνθηκε στους 40°C για 2 ώρες. Η προκύπτουσα σκόνη είτε χρησιμοποιήθηκε ως είχε στις δοκιμές φωτοκατάλυσης ανόργανων ρύπων είτε υπέστη πρώτα έψηση στους 450°C με σκοπό την καλύτερη διατήρηση της δομής πυρήνα-κελύφους.



Εικόνα 21. Αιώρημα τιτανίας-περλίτη με αιθανόλη και νιτρικό οξύ υπό ήπια ανάδευση 8rpm

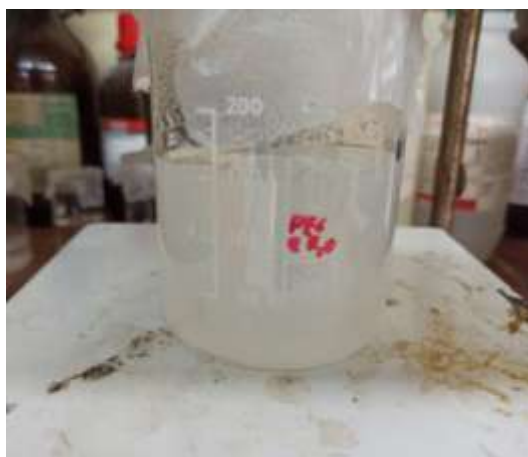
Η συγκεκριμένη πειραματική σειρά επαναλήφθηκε εκ νέου για να επαληθευτεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Κεφάλαιο 2^ο: Επικάλυψη διογκωμένου περλίτη με οξείδιο του ψευδαργύρου

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο επιχειρήθηκαν δύο παρασκευές. Η μία αφορά την απευθείας σύνθεση υλικού PE@ZnO (z'6) και η δεύτερη, σε μία προσπάθεια βελτίωσης των καταλυτικών ιδιοτήτων, όπου εξετάζεται η επικάλυψη του διογκωμένου περλίτη με οξείδιο του ψευδαργύρου με τη βοήθεια του πολυμερούς υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (z'7).

Για την πρώτη σύνθεση λαμβάνεται ο διογκωμένος περλίτης ενώ για την δεύτερη, πραγματοποιήθηκε χημική τροποποίηση της επιφάνειας του διογκωμένου περλίτη με χρήση υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης με σκοπό τη χημική σύνδεση του υποστρώματος με το κέλυφος της τιτανίας. Έτσι σε 1gr περλίτη προστίθενται 20ml υδατικού διαλύματος HBPEI 10%w/v και αφήνεται προς ανάδευση για 24h.

Σε ποτήρι ζέσεως προστίθενται 4gr $Zn(OAc)_2$ και ακολουθεί συμπλήρωση με νερό έως τελικού όγκου 150ml και αναδεύεται για μία ώρα υπό θέρμανση στους 80 °C. Με το πέρας της 1 ώρας, ρίπτεται στάγδην Trilon P ώστε το pH να φτάσει στην τιμή 7.5 και αφήνεται για ανάδευση για 24 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί πλήρως η διαδικασία της καταβύθισης.



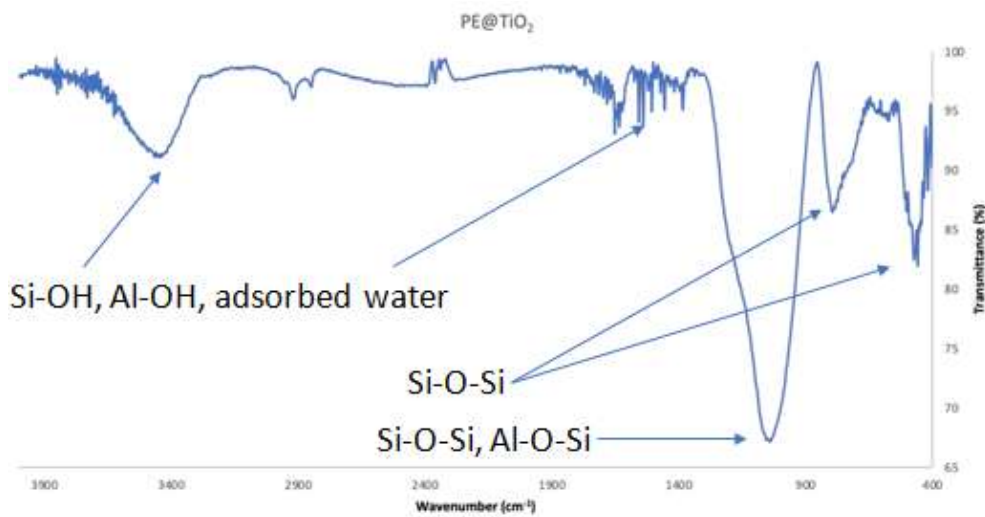
Εικόνα 22. Διάλυμα PE-HBPEI@ZnO-Trilon

Στο παραπάνω αιώρημα προστίθενται 0,25gr PE-HBPEI που παρασκευάστηκαν παραπάνω και αφήνεται εκ νέου για ανάδευση για 24 ώρες. Ακολουθεί συλλογή και τριπλή έκπλυση με νερό στην φυγόκεντρο, ξήρανση στο πυριαντήριο για 24 ώρες στους 40 °C και τέλος έψηση για 3 ώρες στους 600 °C με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min.

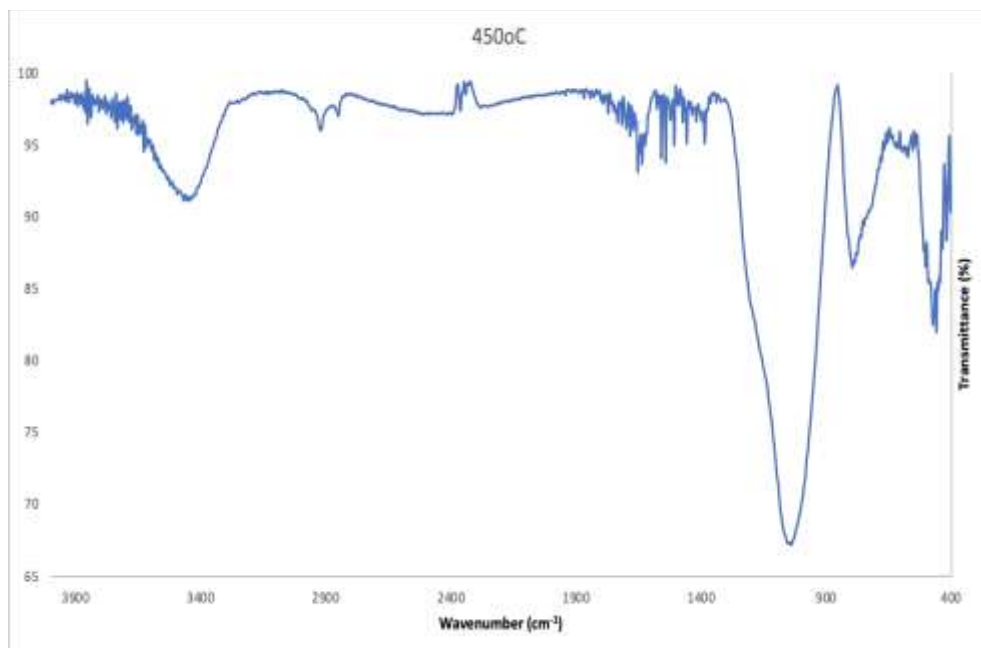
Κεφάλαιο 4^ο: Αποτελέσματα- Συζήτηση αποτελεσμάτων

4.1 Υπέρυθρος Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

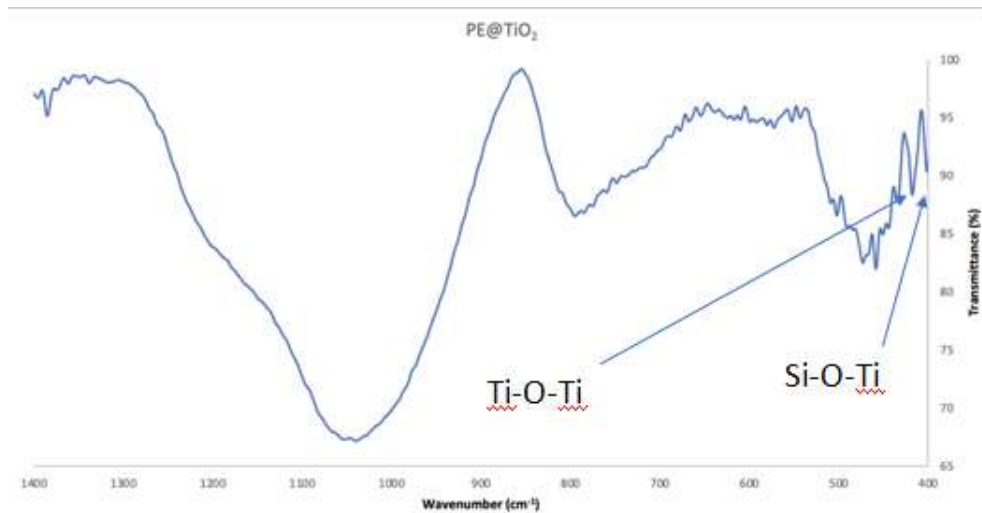
Μέσω του οργάνου υπερύθρου φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier ελήφθησαν τα παρακάτω γραφήματα. Η ανάλυση έγινε με τη μέθοδο της πελέτας βρωμιούχου καλίου [28].



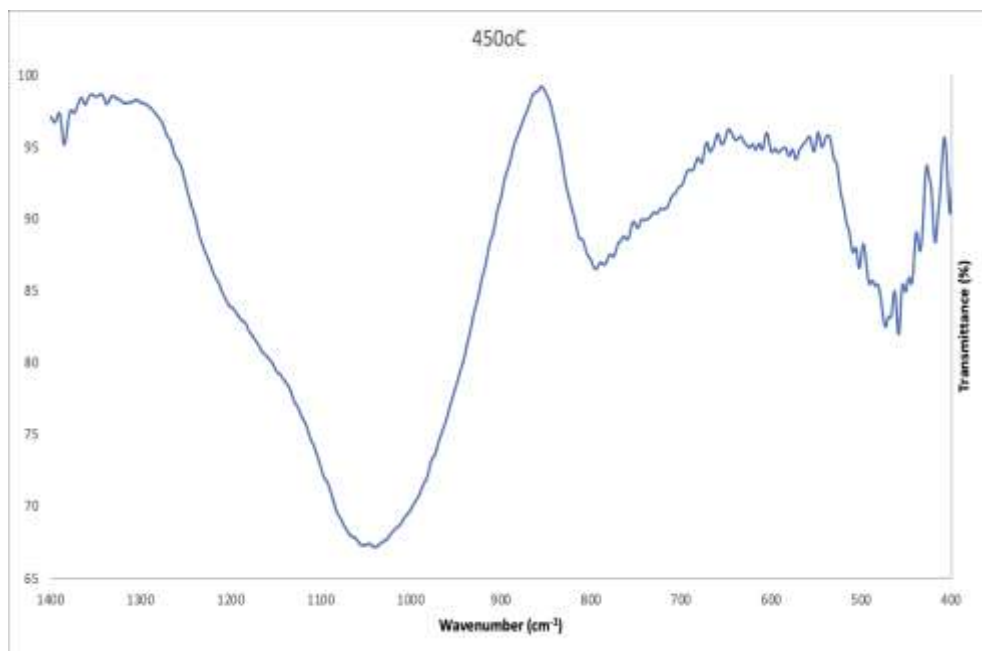
Γράφημα 2. Γράφημα FT-IR υλικού PE-TiO₂



Γράφημα 3. Γράφημα FT-IR υλικού PE-TiO₂



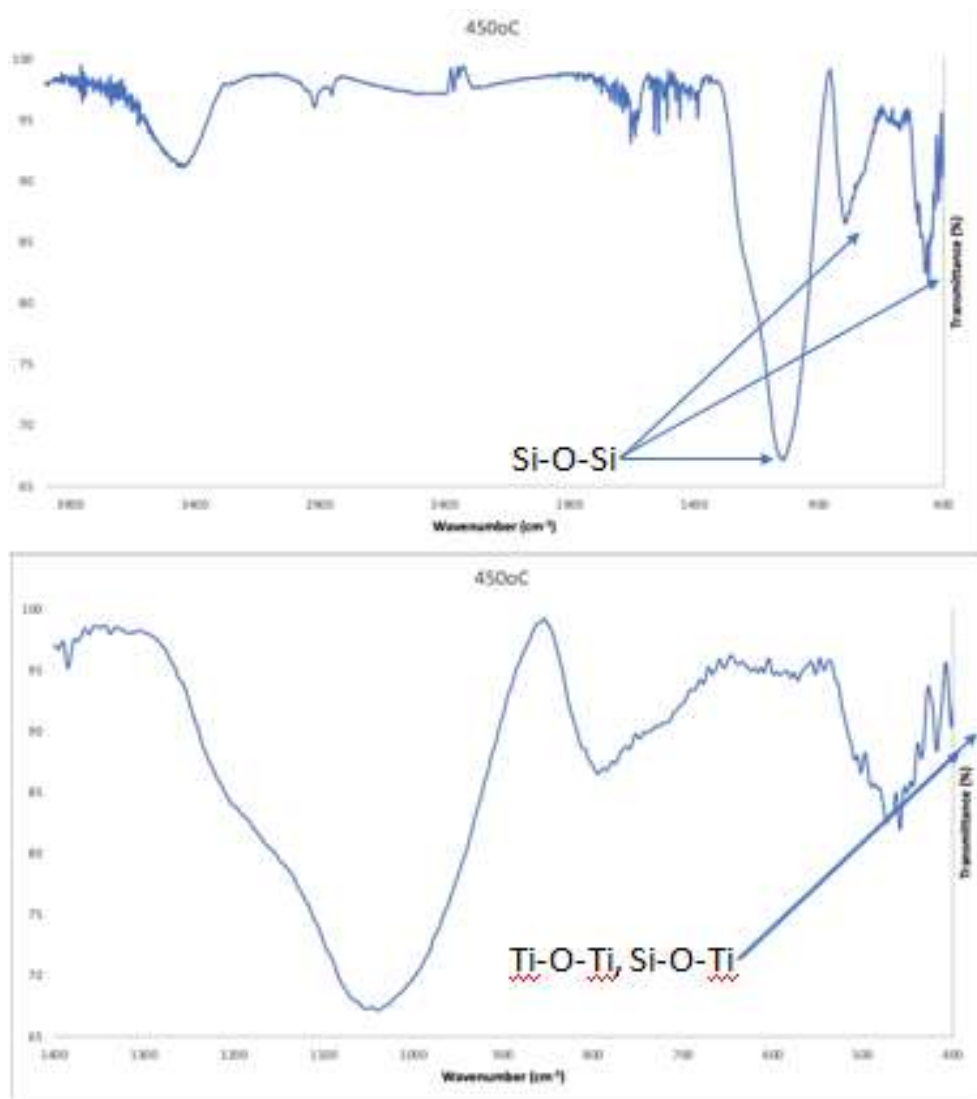
Γράφημα 4. Διάγραμμα FT-IR υλικού πυρήνα-κελύφους PE@TiO₂



Γράφημα 5. Διάγραμμα FT-IR υλικού πυρήνα-κελύφους PE@TiO₂

Οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές στα 1039, 1049 cm^{-1} προκύπτουν κυρίως λόγω της ασύμμετρης δόνησης τάσης του πυριτικού πλέγματος Si-O-Si και εμπίπτει στο εύρος 1200-1000 cm^{-1} [29]. Η μετατόπιση της προς το κάτω εύρος οφείλεται στην παρουσία αλουμινίου στο δείγμα περλίτη, και στην αντικατάσταση του Si από Al, (Al-O-Si), στο τετράεδρο χωρίς να προκύπτει κάποια επιπλέον ένδειξη για την αναλογία Si/Al. Συνεπώς η κορυφή στα 1039 cm^{-1} εμπεριέχει και τη δόνηση τάσης του Al-O-Si. Καθώς η πυριτιά αποτελεί την κύρια ένωση του περλίτη, η κορυφή στα 794 cm^{-1} αποδίδεται

στη συμμετρική δόνηση τάσης του Si-O-Si ενώ η κορυφή στα 458 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του Si-O-Si [30]. Η κορυφή στα 1634 cm^{-1} και η ευρεία ζώνη στα 3400 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις κάμψης των Si-OH, Al-OH και στις δονήσεις τάσης των δεσμών H-O-H λόγω προσροφημένου νερού στον περλίτη αντίστοιχα. Αξίζει να αναφερθεί πως ο διογκωμένος περλίτης λόγω της υψηλής θερμοκρασίας στην οποία συντίθεται δεν περιέχει νερό. Παρόλα αυτά, ο διογκωμένος περλίτης προσροφά νερό κατά το στάδιο της ενσωμάτωσης της τιτανίας στο περλιτικό υπόστρωμα. Το περλιτικό υπόστρωμα συγκρατεί το νερό ακόμα και έπειτα από έψηση 450°C [31]. Τέλος, η κορυφή που αναφέρεται βιβλιογραφικά στα 970 cm^{-1} και αντιστοιχεί στο δεσμό Ti-O-Si, δεν εμφανίζεται στα φάσματα. Παρόλα αυτά, εντοπίζονται δύο κορυφές στα 417 cm^{-1} και 401 cm^{-1} οι οποίες πιθανότατα οφείλονται στους δεσμούς Ti-O-Ti και Si-O-Ti αντίστοιχα [32].



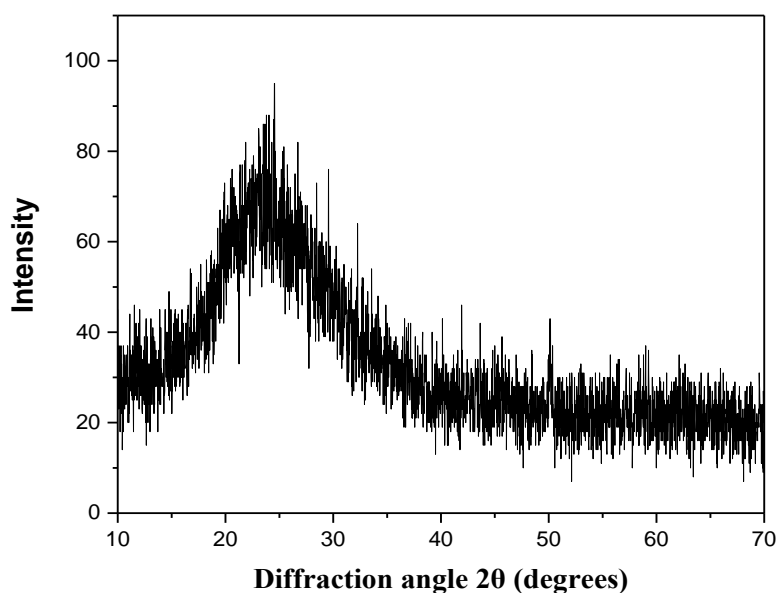
Γράφημα 6. Διάγραμμα FT-IR υλικού πυρήνα-κελύφους PE6@TiO₂

Πίνακας 4. Αντιστοιχία δονήσεων ανά κυματαριθμό

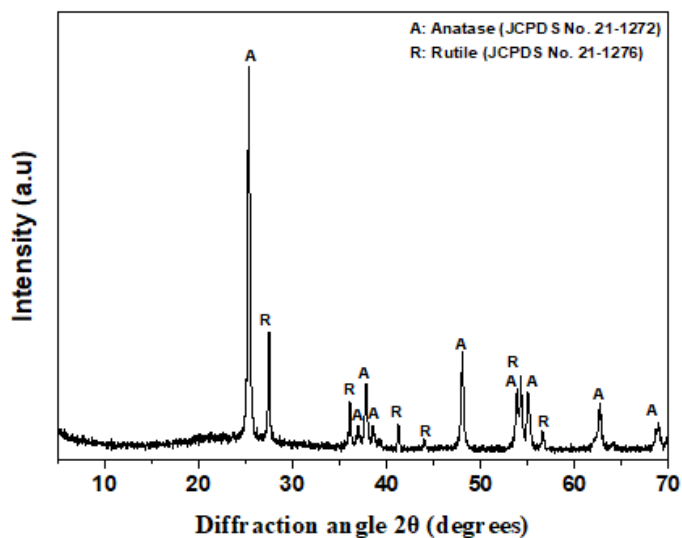
Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Είδος απορρόφησης
3400	Δόνηση τάσης Si-OH, Al-OH
1634	Δόνηση κάμψης των δεσμών H-O-H
1039, 1049	Ασύμμετρη δόνηση τάσης Si-O-Si, Si-O-Al
794	Συμμετρική δόνηση τάσης Si-O-Si
458	Δόνηση κάμψης Si-O-Si
417	Ti-O-Ti
401	Si-O-Ti

4.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Πραγματοποιήθηκε μελέτη του αμιγούς περλίτη αλλά και του σύνθετου υλικού με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων X, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στα παρακάτω γραφήματα.



Γράφημα 7. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) δείγματος περλίτη

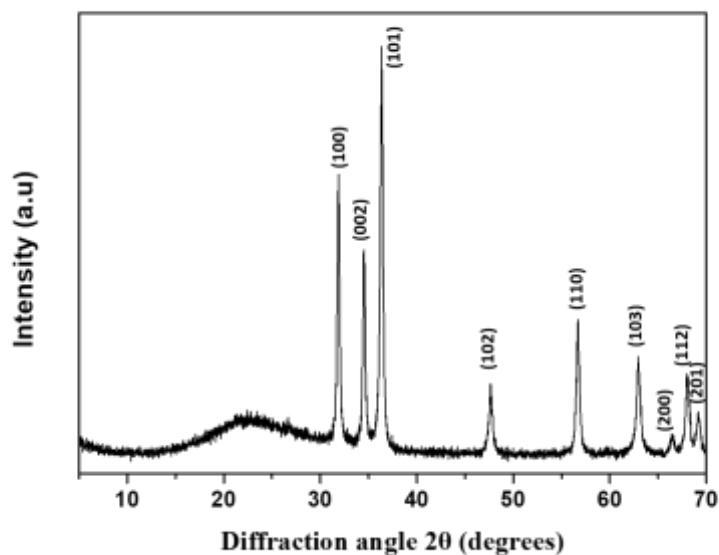


Γράφημα 8. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) δείγματος PE6@TiO₂

Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα, ο αμιγής περλίτης παρουσιάζει άμορφη δομή ενώ στην περίπτωση του σύνθετου υλικού PE6@TiO₂ παρατηρούνται οι φάσεις του ανατάση και του ρουτίλιου. Το υλικό είναι διφασικό και αποτελείται από ανατάση με χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στις κρυσταλλογραφικές ανακλάσεις [(101) (103) (004) (112) (200(105) (211) (213) (204) (116)] και ρουτίλιο με κορυφές των

αντίστοιχων κρυσταλλογραφικών ανακλάσεων [(110) (101) (200) (111) (210) (211) (220) (002) (310) (221) (301)]. Έτσι, μπορεί να επιβεβαιωθεί η δημιουργία του κελύφους καθώς η παρουσία των κύριων κορυφών [(101), (004), (200), (105), (211), (204) (116) (220) (215)] της τετραγωνικής δομής του ανατάση είναι εμφανής. Και σε αυτή την περίπτωση με την αύξηση του ποσοστού της τιτανίας αυξάνεται και η ένταση των κορυφών αυτής. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι με την εν λόγω πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στο τελικό υλικό παρουσιάζεται μόνο η τετραγωνική δομή του ανατάση εν αντιθέσει με το αμιγές οξείδιο που είδαμε παραπάνω, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στη συγκεκριμένη θερμοκρασία έψησης, η παρουσία της πυριτίας και η ανάπτυξη μικρών κρυστάλλων TiO_2 στην επιφάνεια αυτής, εμποδίζει τον μετασχηματισμό του ανατάση σε ρουτίλιο. Έρευνες έχουν δείξει ότι η θερμική σταθερότητα του ανατάση είναι μεγαλύτερη όταν το μέγεθος των κρυσταλλιτών του είναι μικρό (<14 nm) και στη συγκεκριμένη περίπτωση το μέγεθος αυτών είναι μικρότερο των 10 nm [33].

Ακολουθεί το διάγραμμα ακτίνων X του υλικού PE6@ZnO όπου παρατηρούνται οι κορυφές του ZnO καθώς και η κορυφή της άμορφης δομής του περλίτη περί τις 20°. Το οξείδιο του ψευδαργύρου παρουσιάζει έντονες κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στα πλεγματικά επίπεδα του βουρτσιτή [(1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1)]

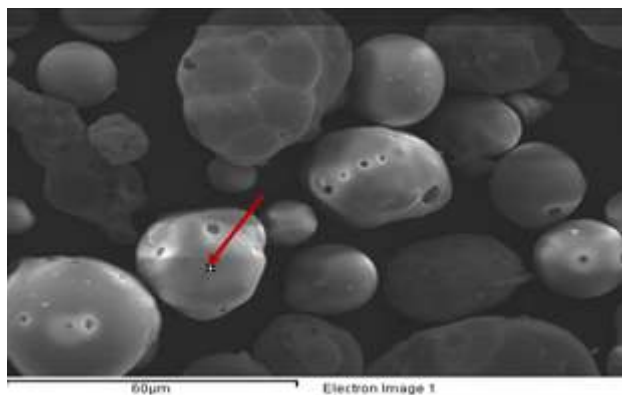


Γράφημα 9. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) δείγματος PE6@ZnO

Οι κορυφές που παρουσιάζονται [(1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), (0 0 4) (2 0 2)] είναι χαρακτηριστικές της εξαγωνικής δομής του βουρτσίτη. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ επιβεβαιώνεται η δημιουργία του κελύφους. Και σε αυτή την περίπτωση με την αύξηση του ποσοστού του οξειδίου του ψευδαργύρου αυξάνεται και η ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στη δομή του βουρτσίτη [34].

4.3 Αξιολόγηση υλικού πυρήνα-κελύφους μέσω SEM-EDS

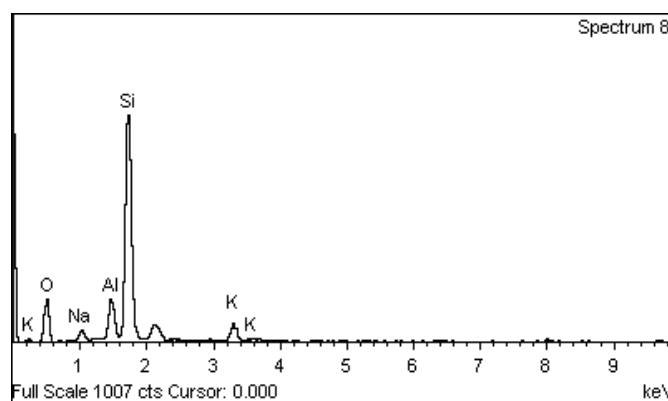
Για την βέλτιστη αξιολόγηση του τελικού υλικού αρχικά μελετήθηκε η δομή του αμιγούς διογκωμένου περλίτη με τη βοήθεια του SEM.



Εικόνα 23. Εικόνα SEM καθαρού διογκωμένου περλίτη

Όπως διακρίνεται στην Εικόνα 23, ο περλίτης έχει σφαιρικό σχήμα, ικανό ώστε να είναι ο πυρήνας ενός υλικού πυρήνα-κελύφους με νανοδομημένο κέλυφος.

Ακολούθως χρησιμοποιήθηκε EDS για την στοιχειακή ανάλυση του υλικού, ώστε να επιβεβαιωθεί πως είναι περλίτης.



Γράφημα 8. Διάγραμμα EDS διογκωμένου περλίτη

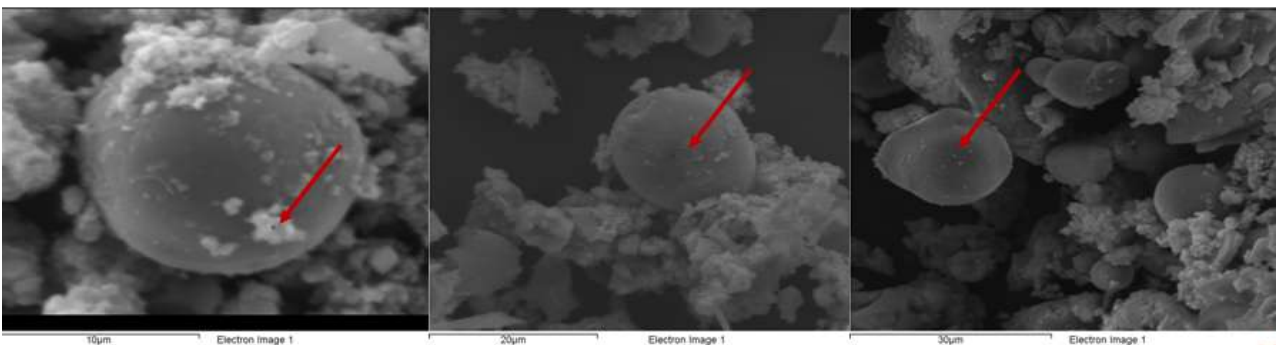
Πίνακας 5. Στοιχειακή ανάλυση διογκωμένου περλίτη μέσω EDS

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	2.39	2.13	3.22	Na ₂ O
Al K	6.05	4.59	11.44	Al ₂ O ₃
Si K	37.58	27.37	80.39	SiO ₂
K K	4.12	2.15	4.96	K ₂ O
O	49.87	63.76		
Totals	100.00			

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5, τα κύρια στοιχεία της ένωσης είναι τα Si, Al, Na, K, τα οποία και είναι τα κύρια συστατικά του περλίτη, με κυρίαρχη ένωση το SiO₂.

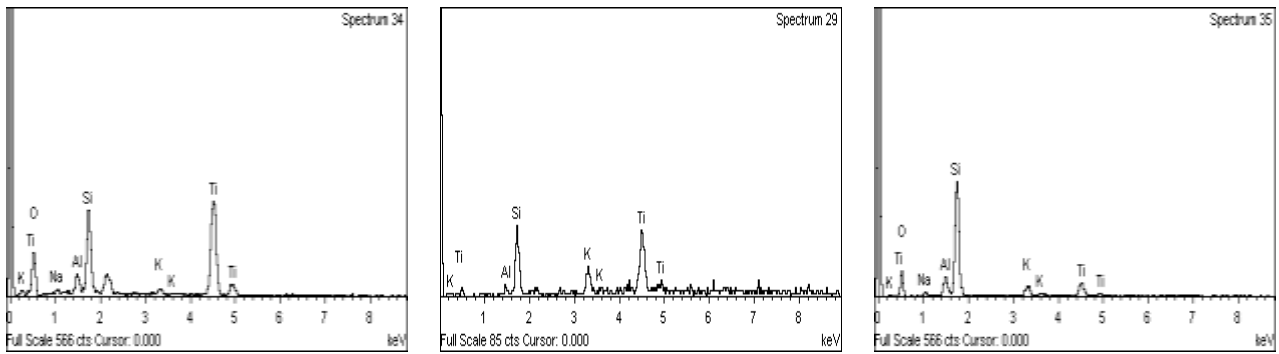
Ακολούθως, μελετήθηκαν όλα τα δείγματα προκειμένου να αξιολογηθεί η δομή πυρήνα-κελύφους τόσο ως προς την επιτυχία επικάλυψης όσο και ως προς το ποσοστό επικάλυψης και τυχόν αστοχίες.

Αρχικά αξιολογήθηκε το υλικό PE-PEG@TiO₂-HBPEI με την μικρότερη αναλογία PEG (B'3).



Εικόνα 24. Εικόνα SEM υλικού πυρήνα κελύφους PE-PEG@TiO₂-HBPEI (B'3)

Όπως διακρίνεται στην Εικόνα 24, δεν έχει επιτευχθεί πλήρης ή έστω ικανοποιητική επικάλυψη του περλίτη από την τιτανία και παρατηρείται η δημιουργία συσσωματωμάτων τιτανίας.



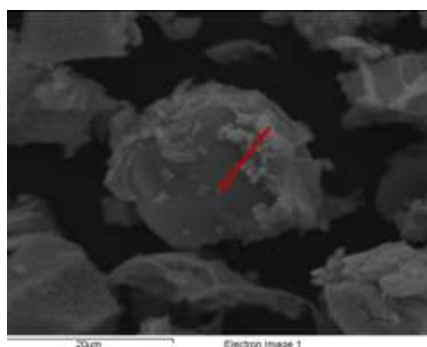
Γράφημα 9. Γραφήματα EDS υλικού PE-PEG@TiO₂-HBPEI (B'3)

Μέσω των γραφημάτων 11 και του Πίνακα 6 η ύπαρξη των κύριων δομικών στοιχείων του περλίτη αλλά επίσης ανιχνεύεται Ti που επαληθεύει την ύπαρξη τιτανίας στο κέλυφος.

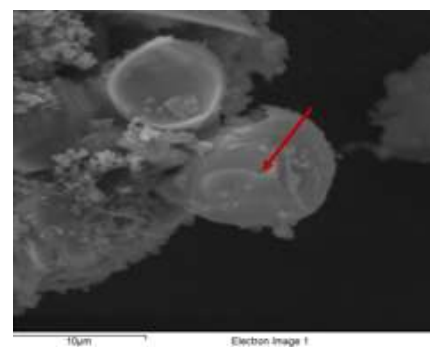
Πίνακας 6. Στοιχειακή ανάλυση υλικού PE-PEG@TiO₂-HBPEI (B'3)

Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
O K	39.71	54.44	Al K	2.58	3.69	O K	40.82	56.87
Na K	2.28	2.18	Si K	26.36	36.30	Na K	2.03	1.97
Al K	6.50	5.28	K K	14.45	14.29	Al K	5.35	4.42
Si K	43.63	34.07	Ti K	56.61	45.71	Si K	37.00	29.37
K K	4.18	2.34	Totals	100.00		K K	4.61	2.63
Ti K	3.70	1.69				Ti K	10.19	4.74
Totals	100.00					Totals	100.00	

Ακολούθησε η αξιολόγηση του υλικού PE-PEG@TiO₂-HBPEI με την μεγαλύτερη αναλογία PEG (B'4).



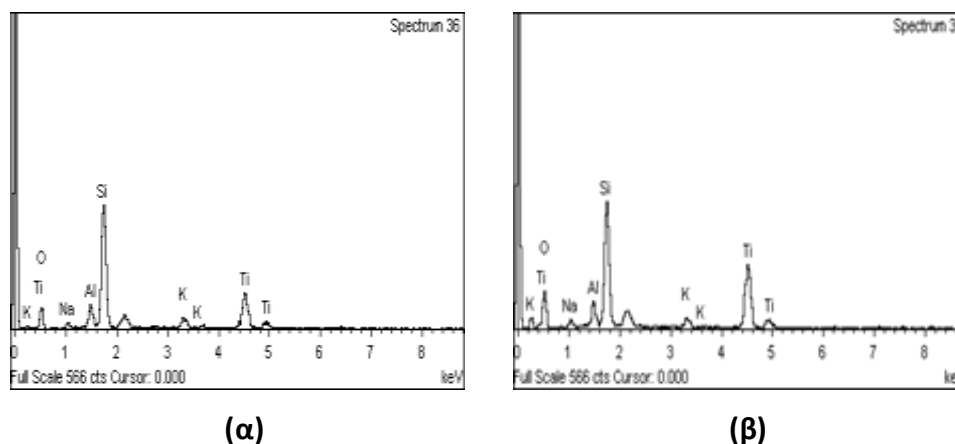
(α)



(β)

Εικόνα 25. Εικόνα SEM υλικού πυρήνα κελύφους PE-PEG@TiO₂-HBPEI (B'4)

Όπως διακρίνεται στην Εικόνα 25, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, δεν έχει επιτευχθεί πλήρης ή έστω ικανοποιητική επικάλυψη του περλίτη από την τιτανία και παρατηρείται δημιουργία συσσωματωμάτων.



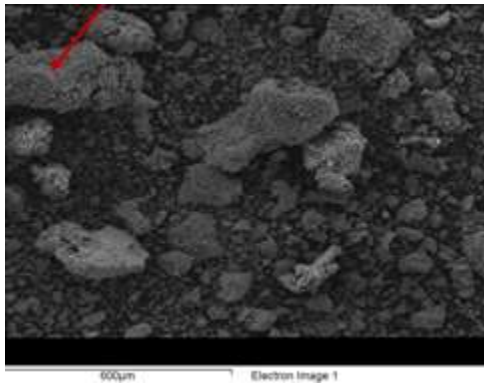
Γράφημα 10. Γραφήματα EDS υλικού PE-PEG@TiO₂-HBPEI (B'4)

Μέσω των γραφημάτων 12(α,β) και του Πίνακα 7(α,β) ανιχνεύονται τα κύρια συστατικά του περλίτη, αλλά και η παρουσία Ti που επαληθεύει την ύπαρξη τιτανίας. Παρά την ποσοστιαία αύξηση Ti στο δείγμα, η αύξηση δεν κρίνεται ικανοποιητική.

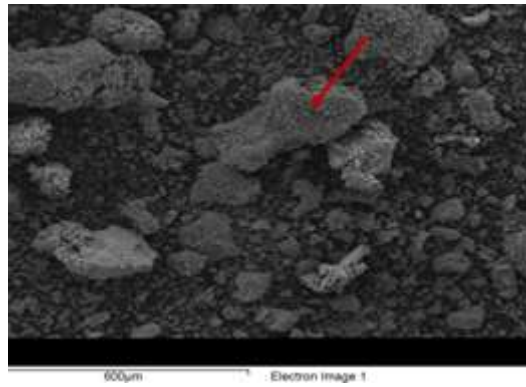
Πίνακας 7. Στοιχειακή ανάλυση υλικού PE-PEG@TiO₂-HBPEI (B'4)

Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
O K	37.84	55.37	O K	44.55	63.66
Na K	2.09	2.12	Na K	2.07	2.06
Al K	5.01	4.35	Al K	3.83	3.24
Si K	31.48	26.23	Si K	21.23	17.28
K K	3.60	2.16	K K	2.20	1.28
Ti K	19.98	9.76	Ti K	26.12	12.47
Totals	100.00		Totals	100.00	

Το επόμενο υλικό το οποίο εξετάστηκε είναι το PE-HBPEI@ TiO₂-HBPEI με την μικρότερη αναλογία TTIP (D'3).



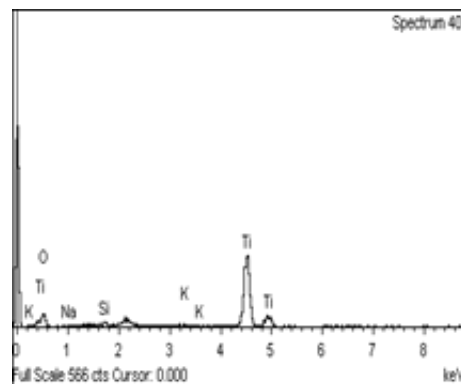
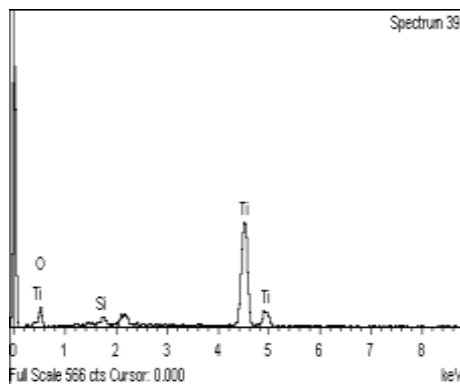
(α)



(β)

Εικόνα 26. Εικόνα SEM υλικού πυρήνα κελύφους PE-HBPEI@TiO₂ (D'3)

Στην συγκεκριμένη περίπτωση χωρίς να χρειαστεί περαιτέρω εστίαση διακρίνεται η δημιουργία συσσωματωμάτων με αποτέλεσμα την μη επιτυχημένη δημιουργία υλικού πυρήνα κελύφους.



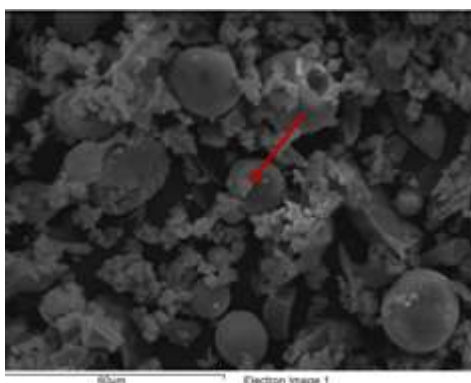
Γράφημα 11. Γραφήματα EDS υλικού PE-HBPEI@TiO₂-HBPEI (D'3)

Παρόλα αυτά πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση στο δείγμα. Μέσω των γραφημάτων 13(α,β) και του Πίνακα 8(α,β) πιστοποιούνται τα κύρια συστατικά του περλίτη, αλλά και η παρουσία Ti. Η αυξημένη συγκέντρωση του πρόδρομου τιτανίας δεν οδήγησε σε επιθυμητά αποτελέσματα.

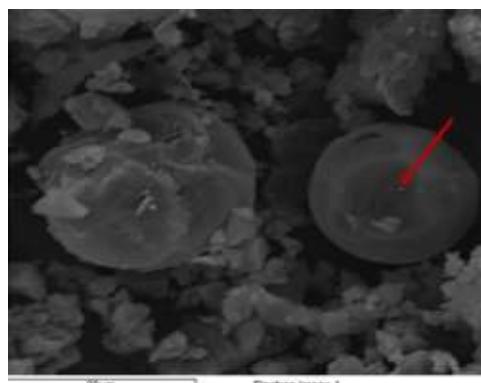
Πίνακας 8. Στοιχειακή ανάλυση υλικού PE-PEG@TiO₂-HBPEI (F'3)

Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
O K	42.25	68.19	O K	45.26	70.81
Si K	1.79	1.65	Na K	0.57	0.62
Ti K	55.95	30.16	Si K	0.65	0.58
Totals	100.00		K K	0.25	0.16
			Ti K	53.26	27.83
			Totals	100.00	

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για το προϊόν PE-HBPEI@HBPEI-TiO₂ με την μεγαλύτερη αναλογία TTIP (F'3).



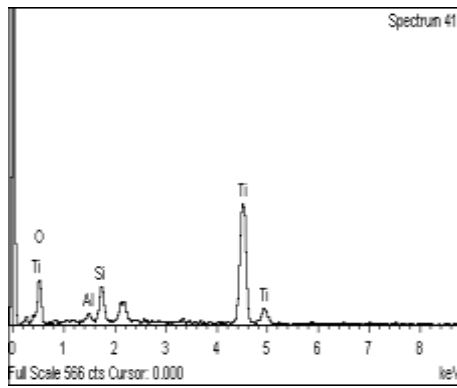
(α)



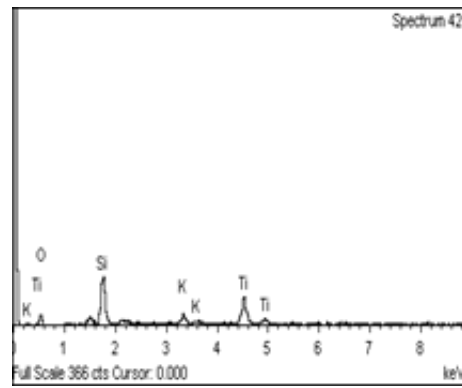
(β)

Εικόνα 27. Εικόνα SEM υλικού πυρήνα κελύφους PE-HBPEI@TiO₂ (F'3)

Στην συγκεκριμένη περίπτωση έχουμε την καλύτερη έως τώρα κάλυψη του πυρήνα από το κέλυφος με τα λιγότερα συσσωματώματα, χωρίς ωστόσο η παρουσία συσσωματωμάτων να έχει αποφευχθεί πλήρως.



(α)



(β)

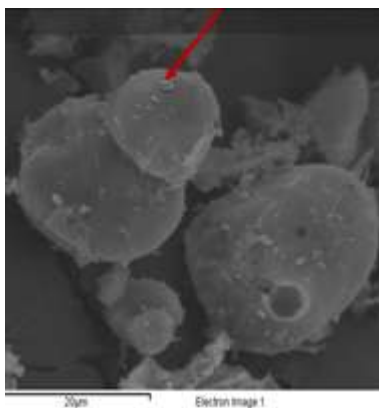
Γράφημα 12. Γραφήματα EDS υλικού PE-HBPEI@TiO₂-HBPEI (F'3)

Η στοιχειακή ανάλυση του δείγματος (γραφήματα 14(α,β) και Πίνακα 9(α,β)) δείχνει βελτιωμένα αποτελέσματα και εξάγεται το συμπέρασμα πως η μειωμένη συγκέντρωση του πρόδρομου τιτανίας οδηγεί σε πιο βέλτιστο προϊόν.

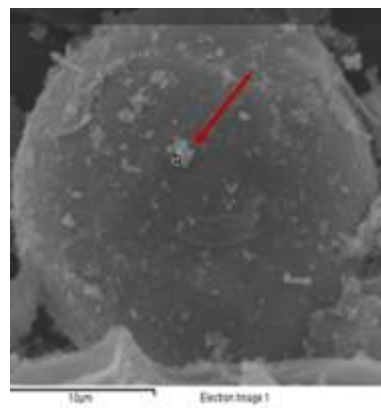
Πίνακας 9. Στοιχειακή ανάλυση υλικού PE-PEG@TiO₂-HBPEI (F'3)

Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
O K	52.92	75.44	O K	38.62	58.86
Al K	1.08	0.92	Si K	25.24	21.91
Si K	5.20	4.22	K K	7.20	4.49
Ti K	40.80	19.42	Ti K	28.94	14.74
Totals	100.00		Totals	100.00	

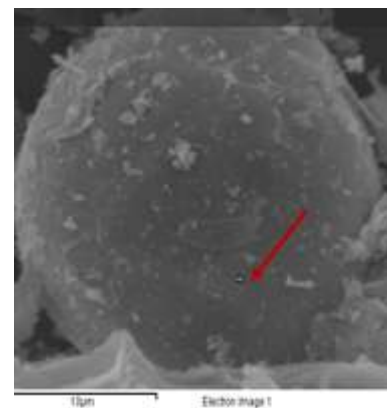
Η μελέτη συνεχίστηκε με την εξέταση δείγματος PE@ZnO (z'6).



(α)



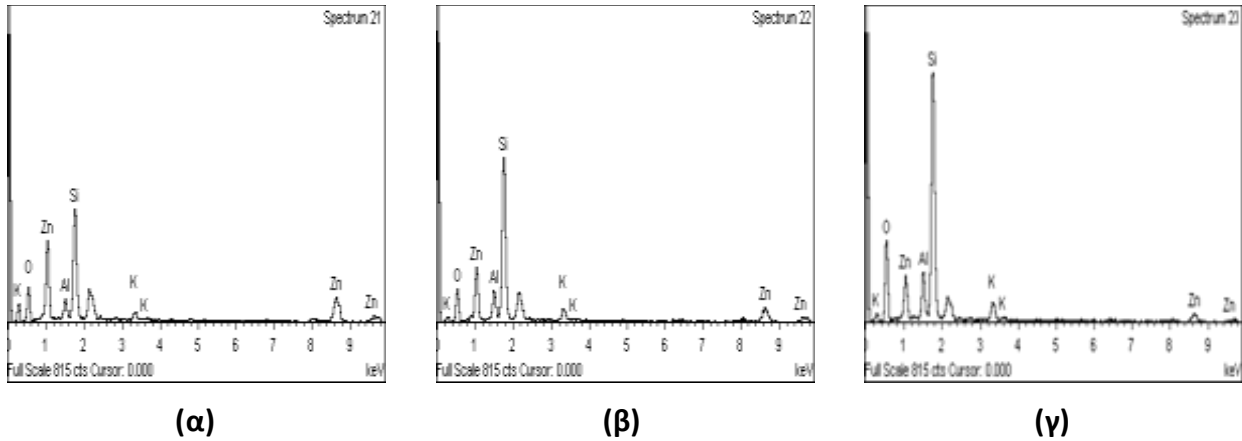
(β)



(γ)

Εικόνα 28. Εικόνα SEM υλικού πυρήνα κελύφους PE@ZnO (z'6).

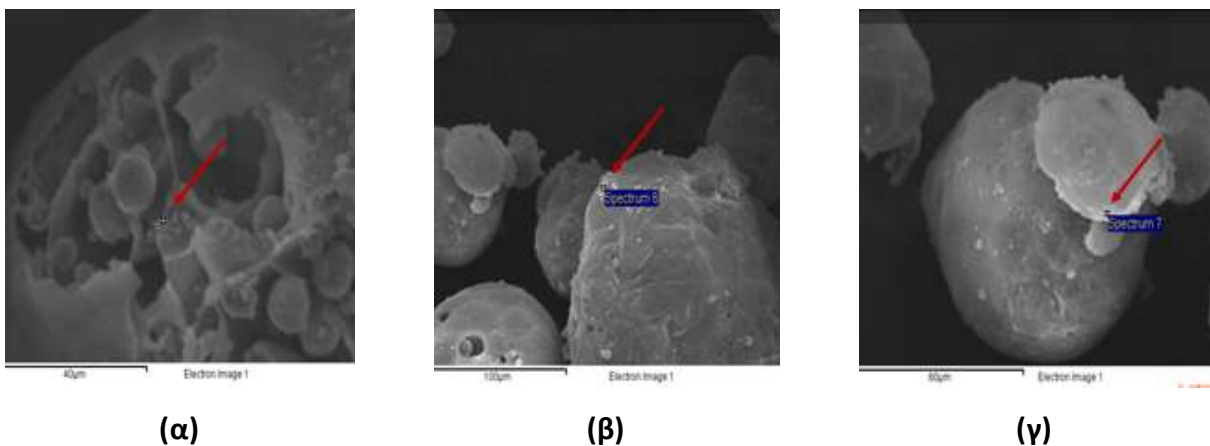
Η κάλυψη του πυρήνα από το κέλυφος κρίνεται επιτυχημένη με παρουσία λίγων και μικρών συσσωματωμάτων, χωρίς ωστόσο αυτά να έχουν αποφευχθεί πλήρως.



Γράφημα 13. Γραφήματα EDS υλικού PE@ZnO (z'6).

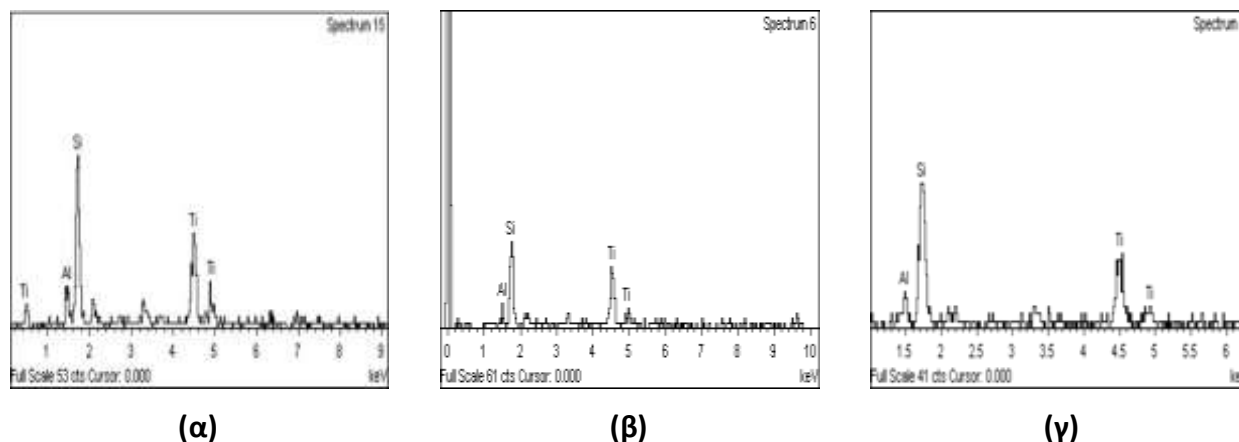
Μέσω των γραφημάτων 15(α,β,γ) και του Πίνακα 10(α,β,γ) πιστοποιείται η ύπαρξη των κύριων συστατικών του περλίτη αλλά και η ύπαρξη Zn που επαληθεύει την παρουσία ZnO.

Ακολουθεί η μελέτη του δείγματος πυρήνα κελύφους PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση.



Εικόνα 29. Εικόνα SEM υλικού πυρήνα κελύφους PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, και συγκριτικά με τα προηγούμενα η επικάλυψη εμφανίζεται σαφώς βελτιστοποιημένη, ενώ έχει αποφευχθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων.



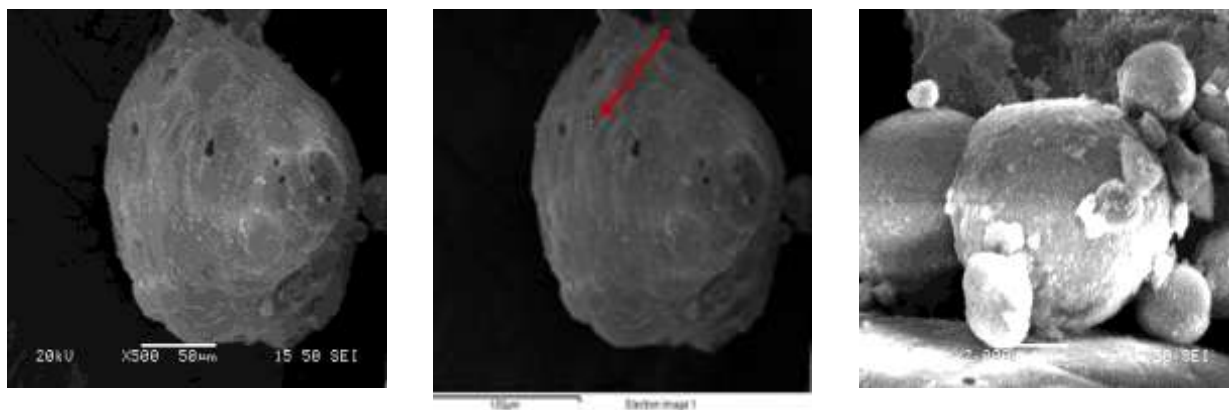
Γράφημα 14. Γραφήματα EDS υλικού πυρήνα κελύφους PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση

Μέσω των γραφημάτων 16(α,β,γ) και του Πίνακα 10(α,β,γ) ανιχνεύονται τα κύρια συστατικά της δομής του περλίτη αλλά και η ύπαρξη Ti που επαληθεύει την παρουσία τιτανίας.

Πίνακας 10. Στοιχειακή ανάλυση υλικού πυρήνα κελύφους PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση

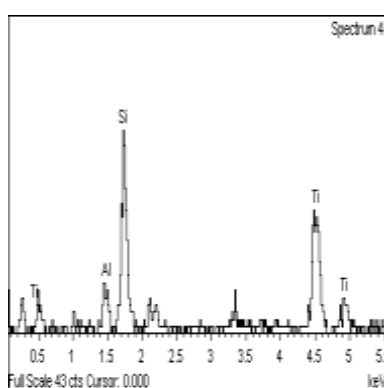
Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
Al K	7.41	9.72	Al K	4.47	6.13	Al K	5.26	6.85
Si K	42.05	52.96	Si K	36.90	48.60	Si K	45.80	57.27
Ti K	50.53	37.32	Ti K	58.63	45.27	Ti K	48.93	35.88
Totals	100.00		Totals	100.00		Totals	100.00	

Το τελευταίο υλικό το οποίο παρασκευάστηκε κι εξετάστηκε είναι το δεύτερο εκ των βελτιστοποιημένων υλικών, και συγκεκριμένα το PE@TiO₂, το οποίο έχει υποστεί έψηση.



Εικόνα 30. Εικόνα SEM υλικού πυρήνα κελύφους PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο έχει υποστεί έψηση

Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, έτσι κι εδώ, φαίνεται να έχει σχηματιστεί με επιτυχία το κέλυφος με πλήρη επικάλυψη του πυρήνα, ενώ έχει αποφευχθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων.



Γράφημα 15. Γράφημα EDS υλικού πυρήνα κελύφους PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο έχει υποστεί έψηση

Τα δεδομένα του γραφήματος 17 και του Πίνακα 11 επαληθεύουν την ύπαρξη των κύριων συστατικών περλίτη αλλά και η ύπαρξη Ti που επαληθεύει την ύπαρξη τιτανίας.

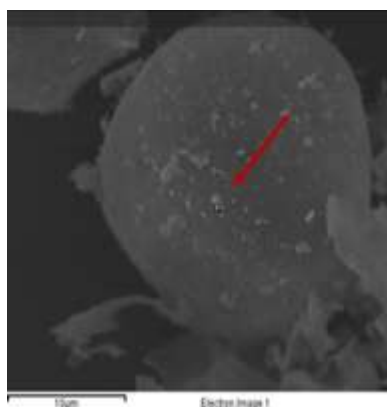
Πίνακας 11. Στοιχειακή ανάλυση υλικού πυρήνα κελύφους PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο έχει υποστεί έψηση

Element	Weight%	Atomic%
Al K	6.85	9.25
Si K	37.13	48.15
Ti K	56.02	42.60
Totals	100.00	

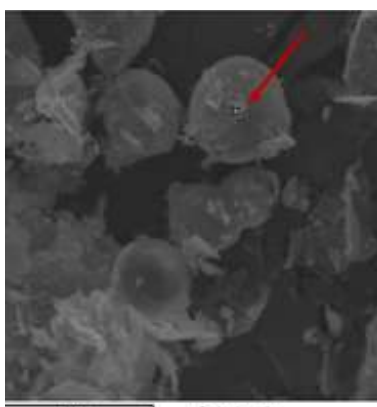
Πίνακας 12. Στοιχειακή ανάλυση υλικού πυρήνα κελύφους PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο έχει υποστεί έψηση

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula	Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula	Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	4.11	3.93	7.77	Al ₂ O ₃	Al K	5.03	4.31	9.51	Al ₂ O ₃	Al K	5.46	4.37	10.31	Al ₂ O ₃
Si K	22.30	20.50	47.71	SiO ₂	Si K	29.70	24.45	63.54	SiO ₂	Si K	34.90	26.83	74.65	SiO ₂
K K	1.82	1.20	2.20	K ₂ O	K K	2.65	1.57	3.20	K ₂ O	K K	3.31	1.83	3.98	K ₂ O
Zn K	34.01	13.43	42.33	ZnO	Zn K	19.08	6.75	23.75	ZnO	Zn K	8.88	2.93	11.06	ZnO
O	37.76	60.93			O	43.53	62.91			O	47.46	64.05		
Totals	100.00				Totals	100.00				Totals	100.00			

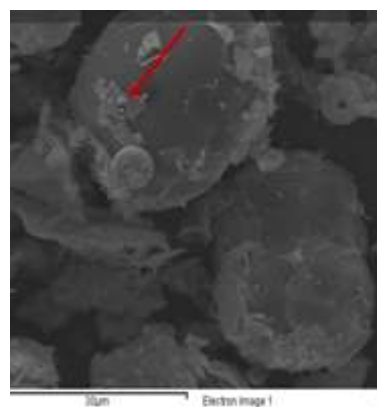
Εν συνεχεία, μελετήθηκε το υλικό PE@ZnO (z'7).



(α)



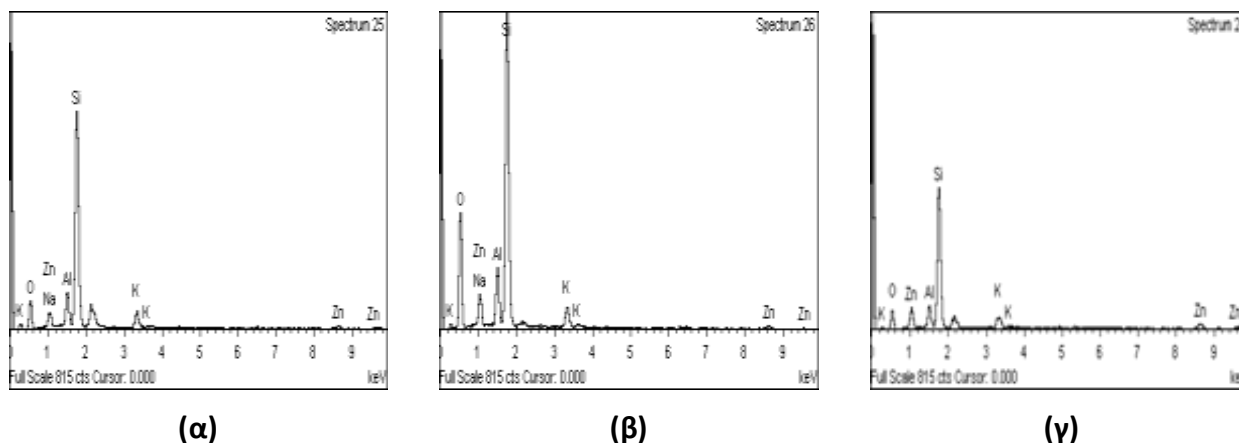
(β)



(γ)

Εικόνα 31. Εικόνα SEM υλικού πυρήνα κελύφους PE@ZnO (z'7).

Παρατηρείται ικανοποιητική κάλυψη του πυρήνα από το κέλυφος, ενώ και πάλι δεν έχει αποφευχθεί η εμφάνιση συσσωματωμάτων.



Γράφημα 16. Γραφήματα EDS υλικού PE@ZnO (z'7).

Τέλος, μέσω των γραφημάτων 18(α,β,γ) και του Πίνακα 13(α,β,γ) επαληθεύουν την ύπαρξη των κύριων συστατικών περιλίτη αλλά και η ύπαρξη Zn επαληθεύοντας την ύπαρξη ZnO.

Πίνακας 13. Στοιχειακή ανάλυση υλικού PE@ZnO (z'7)

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula	Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula	Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	1.77	1.62	2.38	Na2O	Na K	3.18	2.87	4.28	Na2O	Al K	4.96	4.01	9.37	Al2O3
Al K	5.46	4.26	10.32	Al2O3	Al K	5.85	4.50	11.05	Al2O3	Si K	34.30	26.67	73.37	SiO2
Si K	36.06	27.01	77.15	SiO2	Si K	36.06	26.65	77.13	SiO2	K K	3.62	2.02	4.37	K2O
K K	3.45	1.86	4.16	K2O	K K	3.58	1.90	4.32	K2O	Zn K	10.36	3.46	12.90	ZnO
Zn K	4.82	1.55	5.99	ZnO	Zn K	2.59	0.82	3.22	ZnO	O	46.76	63.83		
O	48.44	63.70			O	48.75	63.26			Totals	100.00			
Totals	100.00				Totals	100.00								

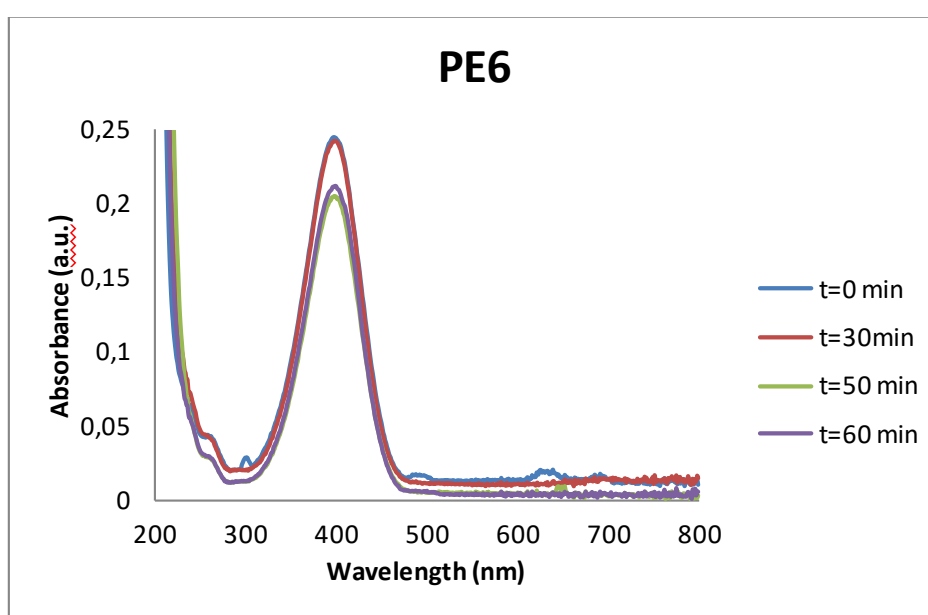
4.4 Μελέτη της πρότυπης αντίδρασης αναγωγής του ρύπου 4-νιτροφαινόλη με βοροϋδρίδιο του νατρίου-Αξιολόγηση του τελικού υλικού ως φωτοκαταλύτη μέσω οργάνου UV-vis.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική ικανότητα-απόδοση των παραχθέντων υλικών πυρήνα κελύφους. Η αξιολόγηση γίνεται μέσω της πρότυπης αντίδρασης του ρύπου 4-νιτροφαινόλη με το βοροϋδρίδιο του νατρίου παρουσία του υλικού πυρήνα-κελύφους και η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται μέσω οργάνου UV-vis. Η ένταση της

κορυφής που εμφανίζεται στα 400 nm αντιστοιχεί στο ιόν της νιτροφαινόλης ενώ κατά την πορεία της αντίδρασης δημιουργείται η κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο προϊόν 4-αμινοφαινόλη, η οποία εμφανίζεται περίπου στα 290-300 nm και επαληθεύεται η πραγματοποίηση της αντίδρασης και κατ' επέκταση η αποτελεσματικότητα του καταλύτη.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν καταλύτης σε συγκέντρωση 0,2g/l νιτροφαινόλης και βοριδρίδιο του νατρίου 1,6g/l νιτροφαινόλης.

Όπως στην προηγούμενη ενότητα, η αξιολόγηση θα ξεκινήσει με το αμιγές υλικό, τον διογκωμένο περλίτη.



Γράφημα 17. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περλίτη υπό έκθεση στο ηλιακό φως

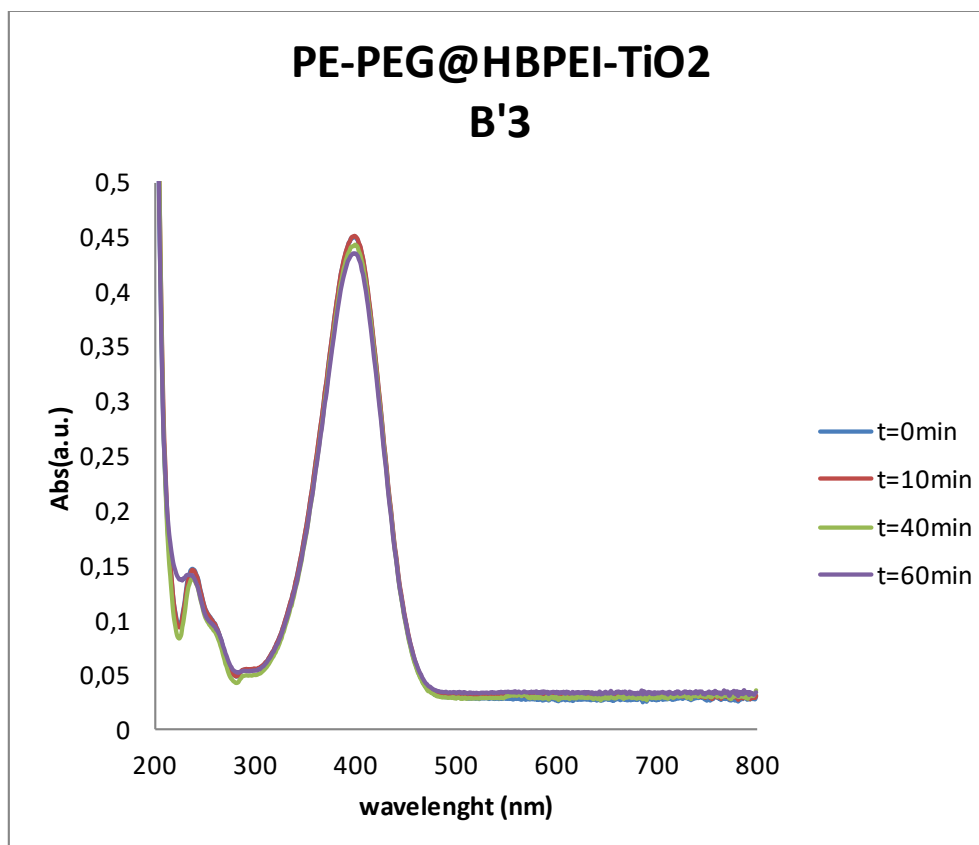
Με βάση το Γράφημα 19 μετά το πέρας μιας ώρας η ποσότητα του ρύπου έχει μειωθεί κατά 13,2% του αρχικού ρύπου. Επειδή η απορρόφηση είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης, μέσω του διαγράμματος, υπολογίζεται η απόδοση με βάση την ένταση της κορυφής στα 400nm ως εξής:

$$\text{απόδοση καταλύτη (\%)} = 1 - \frac{\alpha_{60\text{min } 400\text{nm}}}{\alpha_{0_{400\text{nm}}}}$$

όπου $\alpha_{0_{400\text{nm}}}$ η απορρόφηση του ρύπου 4-νιτροφαινόλης σε χρόνο μηδέν στα 400nm και $\alpha_{60\text{min } 400\text{nm}}$ η απορρόφηση του ρύπου 4-νιτροφαινόλης μετά το πέρας της αντίδρασης (μια ώρα).

Το ποσοστό αυτό κρίνεται ικανοποιητικό ως βάση για περαιτέρω βελτιστοποίηση, αλλά όχι για χρήση του συγκεκριμένου υλικού. Κρίνεται κρίσιμη η επισήμανση πως δεν εμφανίζεται η κορυφή της 4-αμινοφαινόλης στα 350nm, άρα πιθανότατα πρόκειται για προσρόφηση του ρύπου και όχι για αναγωγή του.

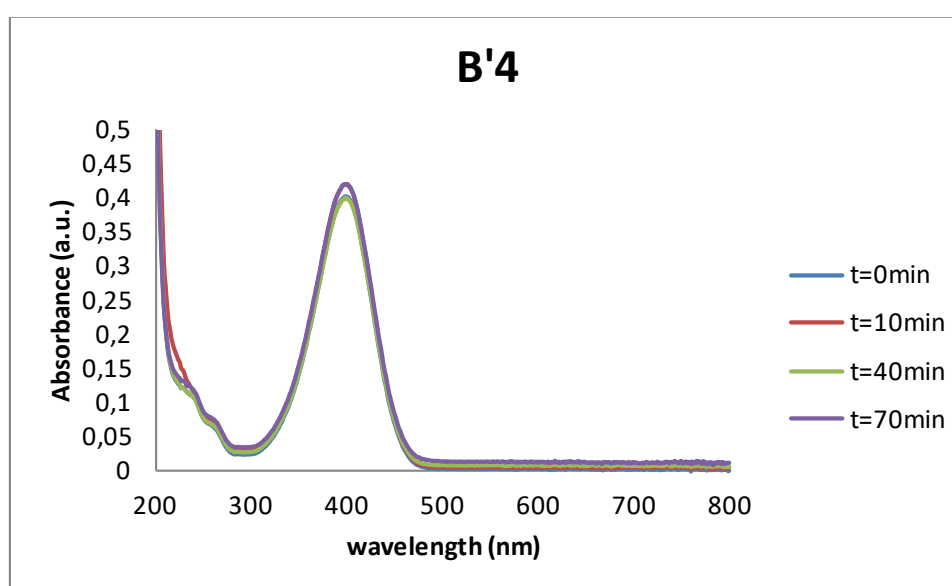
Το πρώτο υλικό πυρήνα-κελύφους που χρησιμοποιήθηκε είναι το PE-PEG@TiO₂-HBPEI με την μικρότερη αναλογία PEG (B'3).



Γράφημα 18. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE-PEG@TiO₂-HBPEI (B'3) υπό έκθεση στο ηλιακό φως

Με βάση το Γράφημα 20 μετά το πέρας μιας ώρας έχει αποικοδομηθεί το 10,5% του αρχικού ρύπου. Το ποσοστό αυτό δεν κρίνεται ικανοποιητικό, καθώς είναι μικρότερο και από του περλίτη. Ωστόσο ήταν αναμενόμενο έπειτα από την αξιολόγηση του υλικού στο προηγούμενο κεφάλαιο μέσω SEM-EDS. Όπως και στον καθαρό περλίτη, δεν εμφανίζεται η κορυφή της 4-αμινοφαινόλης στα 350nm, άρα πιθανότατα πρόκειται για προσρόφηση του ρύπου και όχι για αναγωγή του, κατά συνέπεια δεν έχει γίνει επικάλυψη του περλίτη με τιτανία.

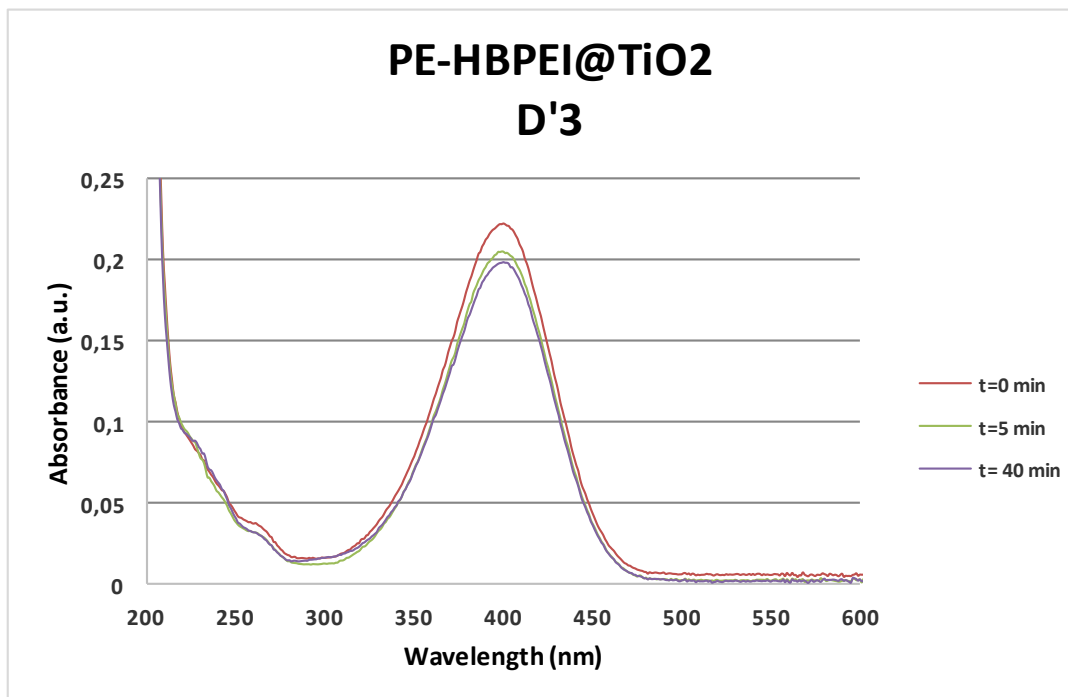
Ακολούθησε η μελέτη της χρήσης του υλικού PE-PEG@TiO₂.



Γράφημα 19. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE-PEG@TiO₂-HBPEI (B'4) υπό έκθεση στο ηλιακό φως

Με βάση το Γράφημα 21 μετά το πέρας μιας ώρας έχει αποικοδομηθεί το 2,4% του αρχικού ρύπου. Το ποσοστό αυτό δεν κρίνεται ικανοποιητικό, καθώς είναι αρκετά μικρότερο και του περλίτη. Ωστόσο ήταν αναμενόμενο έπειτα από την αξιολόγηση του υλικού στο προηγούμενο κεφάλαιο μέσω SEM-EDS.

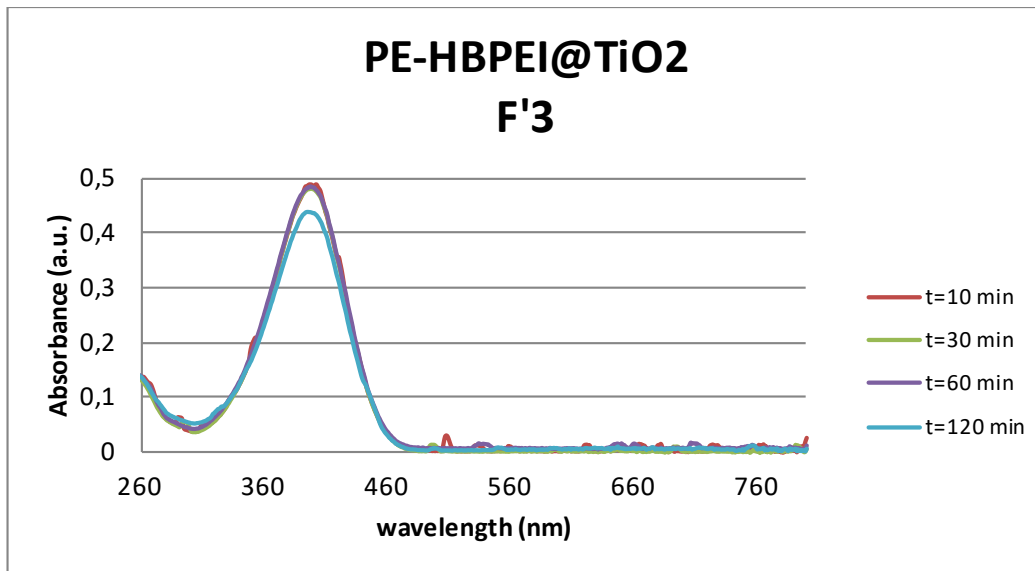
Ακολούθησε η μελέτη του καταλύτη PE-HBPEI@TiO₂ (D'3).



Γράφημα 20. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE-HBPEI@TiO₂-HBPEI (D'3) υπό έκθεση στο ηλιακό φως

Με βάση το Γράφημα 22 μετά το πέρας μιας ώρας έχει αποικοδομηθεί το 8,2% του αρχικού ρύπου. Το ποσοστό αυτό δεν κρίνεται ικανοποιητικό, καθώς είναι αρκετά μικρότερο και του περλίτη. Ωστόσο ήταν αναμενόμενο έπειτα από την αξιολόγηση του υλικού στο προηγούμενο κεφάλαιο μέσω SEM-EDS.

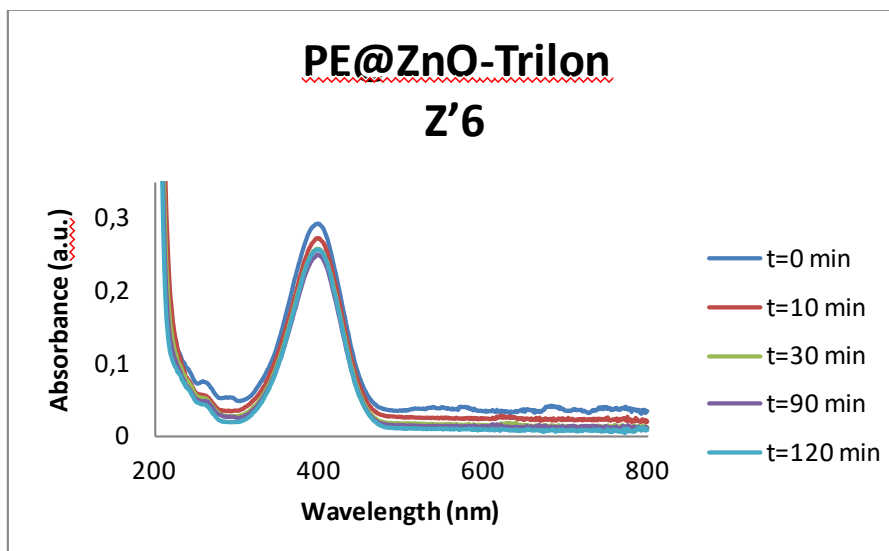
Ακολούθησε η μελέτη του καταλύτη PE-HBPEI@TiO₂ (F'3).



Γράφημα 21. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE-HBPEI@TiO₂-HBPEI (F'3) υπό έκθεση στο ηλιακό φως

Με βάση το Γράφημα 23 μετά το πέρας μιας ώρας έχει αποικοδομηθεί το 7,6% του αρχικού ρύπου. Το ποσοστό αυτό δεν κρίνεται ικανοποιητικό, καθώς είναι αρκετά μικρότερο και του περλίτη. Ωστόσο ήταν αναμενόμενο έπειτα από την αξιολόγηση του υλικού στο προηγούμενο κεφάλαιο μέσω SEM-EDS.

Ακολούθησε η μελέτη του καταλύτη PE @ZnO.

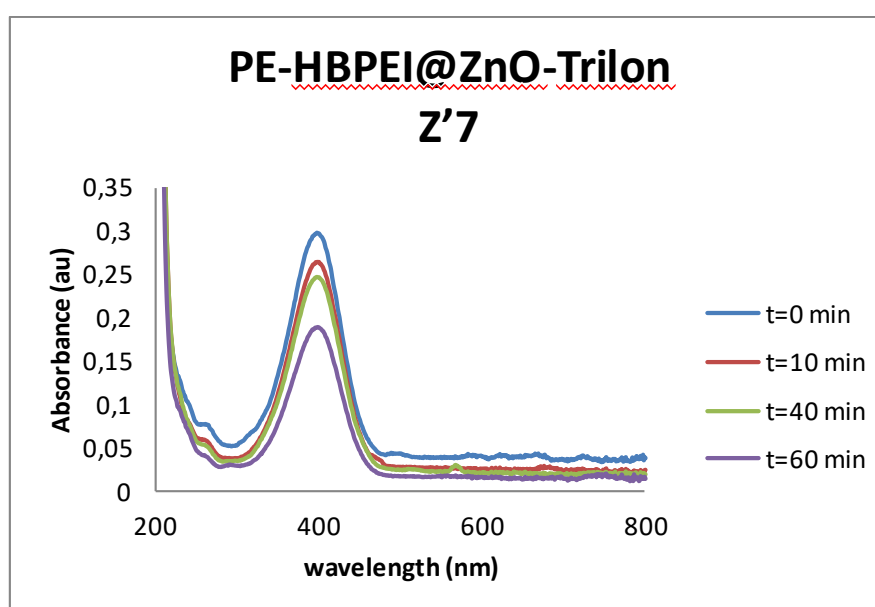


Γράφημα 22. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE@ZnO (Z'6) υπό

έκθεση στο ηλιακό φως

Με βάση το Γράφημα 24 μετά το πέρας μιας ώρας έχει αποικοδομηθεί το 11,4% του αρχικού ρύπου. Το ποσοστό αυτό δεν κρίνεται ικανοποιητικό, καθώς είναι αρκετά μικρότερο και του περλίτη. Ωστόσο ήταν αναμενόμενο έπειτα από την αξιολόγηση του υλικού στο προηγούμενο κεφάλαιο μέσω SEM-EDS.

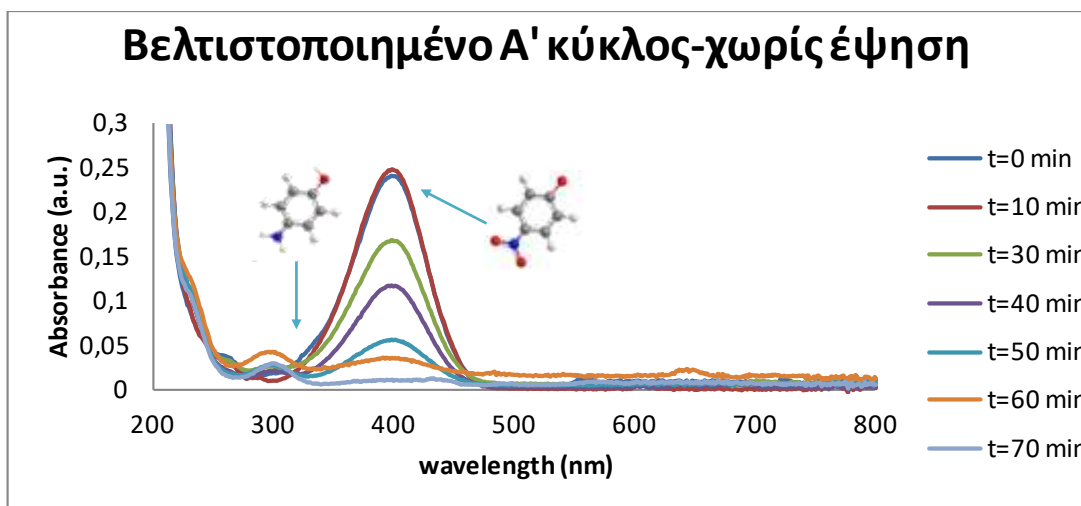
Ακολούθησε η μελέτη του καταλύτη PE-HBPEI@ZnO.



Γράφημα 23. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE-HBPEI@ZnO (z'7) υπό έκθεση στο ηλιακό φως

Με βάση το Γράφημα 25 μετά το πέρας μιας ώρας έχει αποικοδομηθεί το 36,7% του αρχικού ρύπου. Το ποσοστό αυτό κρίνεται ικανοποιητικό, ωστόσο η διεργασία μπορεί να βελτιστοποιηθεί.

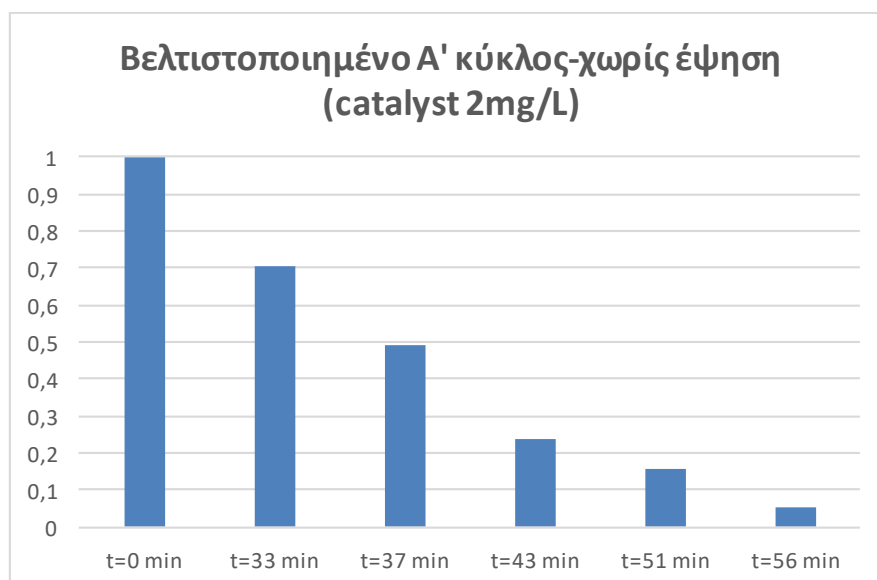
Ακολούθησε η μελέτη του βελτιστοποιημένου υλικού PE@HBPEI-TiO₂.



Γράφημα 24. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση, υπό έκθεση στο ηλιακό φως

Με βάση το Γράφημα 26 μετά το πέρας μιας ώρας έχει αποικοδομηθεί το 94,7% του αρχικού ρύπου. Το ποσοστό είναι εξαιρετικό και κατ' ουσία το τελικό υλικό, συνδυαστικά και με το SEM-EDS, κρίνεται επιτυχημένο. Για λόγους βιωσιμότητας της διεργασίας επιχειρείται ανάκτηση του φωτοκαταλύτη και επαναχρησιμοποίησή του σε δεύτερο κύκλο της διεργασίας.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου συναρτήσκει του χρόνου για το βελτιστοποιημένο δείγμα παρουσιάζεται στο γράφημα 27.



Γράφημα 25. Μεταβολή συγκέντρωσης ρύπου 4-νιτροφαινόλη συναρτήσκει του χρόνου

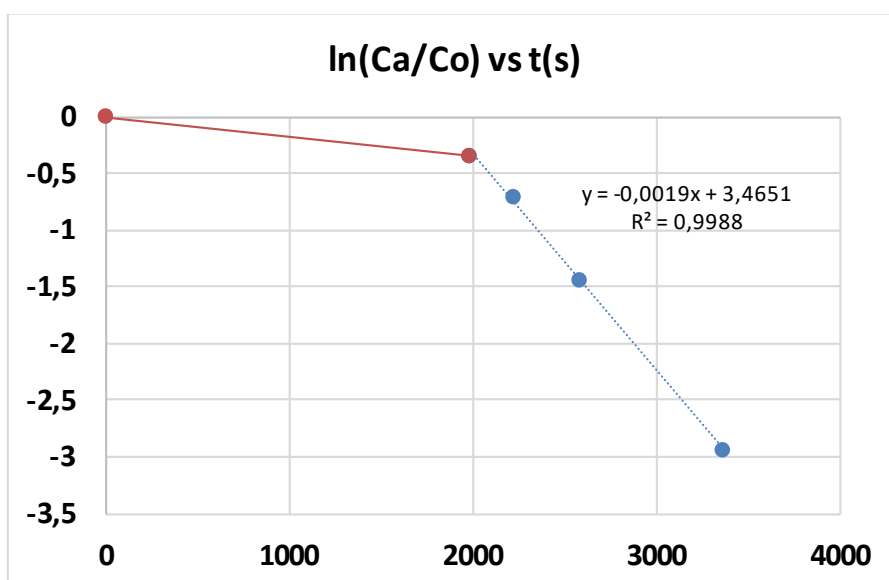


Εικόνα 32. Αντίδραση του ρύπου 4-νιτροφαινόλη με βοριδρίδιο του νατρίου παρουσία καταλύτη PE6@TiO₂



Εικόνα 33. Πέρασ αντίδρασης του ρύπου 4-νιτροφαινόλη με βοριδρίδιο του νατρίου παρουσία καταλύτη PE6@TiO₂

Το γράφημα 28 αναπαριστά λογαριθμικά την μείωση της συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου και είναι ένα τυπικά διάγραμμα κινητικής μιας αντίδρασης.

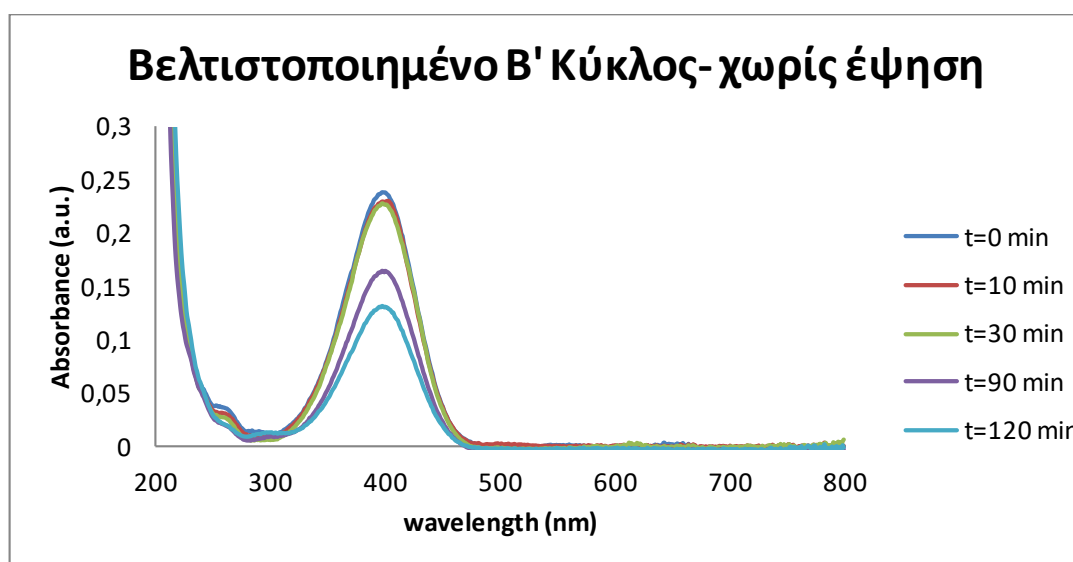


Γράφημα 26. Μεταβολή συγκέντρωσης ρύπου 4-νιτροφαινόλη συναρτήσει του χρόνου

Όπως φαίνεται στο γράφημα 28, στα πρώτα 2000s, υπάρχει μια υστέρηση. Αυτή οφείλεται στην παρεμπόδιση του οξυγόνου, που δρα ανασταλτικά

στην πραγματοποίηση της αντίδρασης, έως ότου καταναλωθεί. Μετά τα 2000s, η πορεία της αντίδρασης δείχνει πως ακολουθεί πορεία αντίδρασης Α' τάξης.

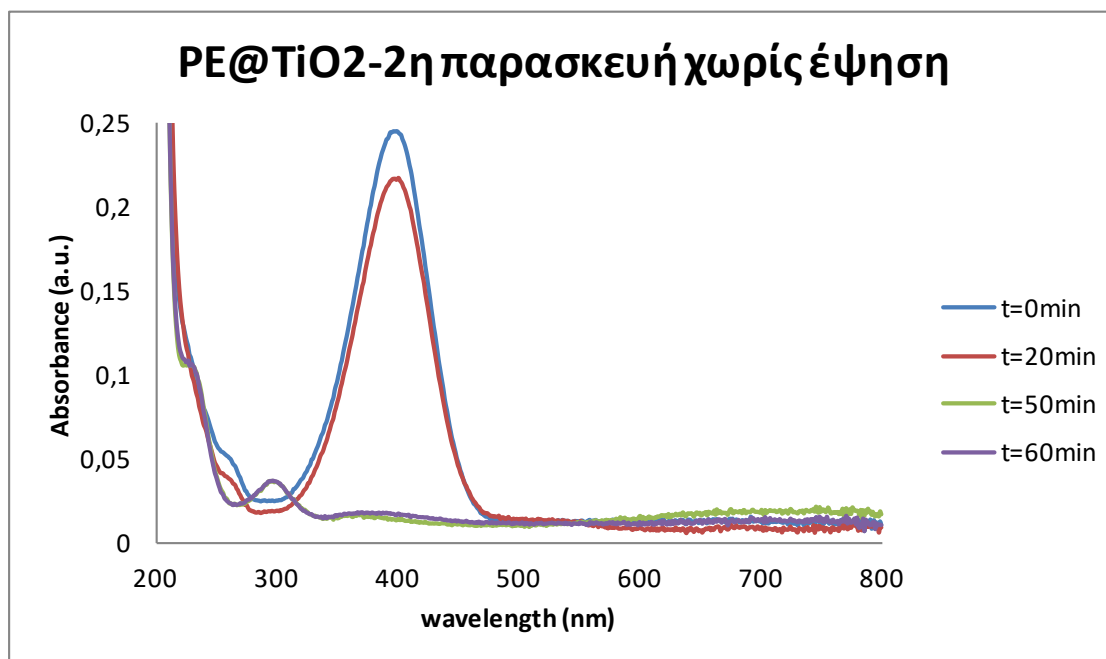
Το γράφημα 29 η μελέτη του βελτιστοποιημένου υλικού PE@HBPEI-TiO₂ κατά τον 2^ο κύκλο χρήσης του, έπειτα από ανάκτηση.



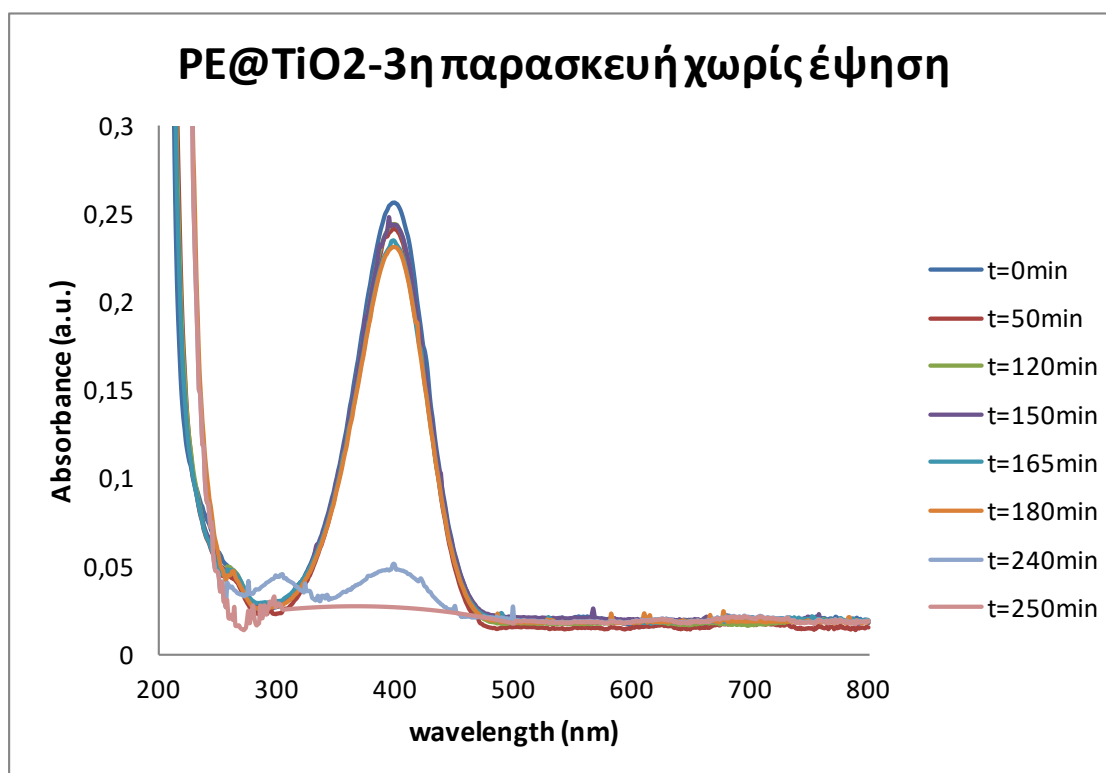
Γράφημα 27. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση, (β' κύκλος) υπό έκθεση στο ηλιακό φως

Όπως διακρίνεται στο Γράφημα 29, ακόμα και στον 2^ο κύκλο της διεργασίας, η διάσπαση του ρύπου βρίσκεται στο 44,5%, ποσοστό αρκετά ικανοποιητικό τόσο για την απόδοση όσο και για την οικονομία της διεργασίας.

Για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της διεργασίας, η συγκεκριμένη σύνθεση επαναλήφθηκε ακόμα δύο φορές. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα γραφήματα 30 και 31.



Γράφημα 28. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση, υπό έκθεση στο ηλιακό φως-2^η παρασκευή



Γράφημα 29. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση, υπό έκθεση στο ηλιακό φως-3^η παρασκευή

Όπως προκύπτει από τα γραφήματα 30 και 31, η αναγωγή του ρύπου είναι 94,4% και 89,6% αντίστοιχα.

Πίνακας 14. Στατιστική ανάλυση πειραματικών μετρήσεων απόδοσης του καταλύτη

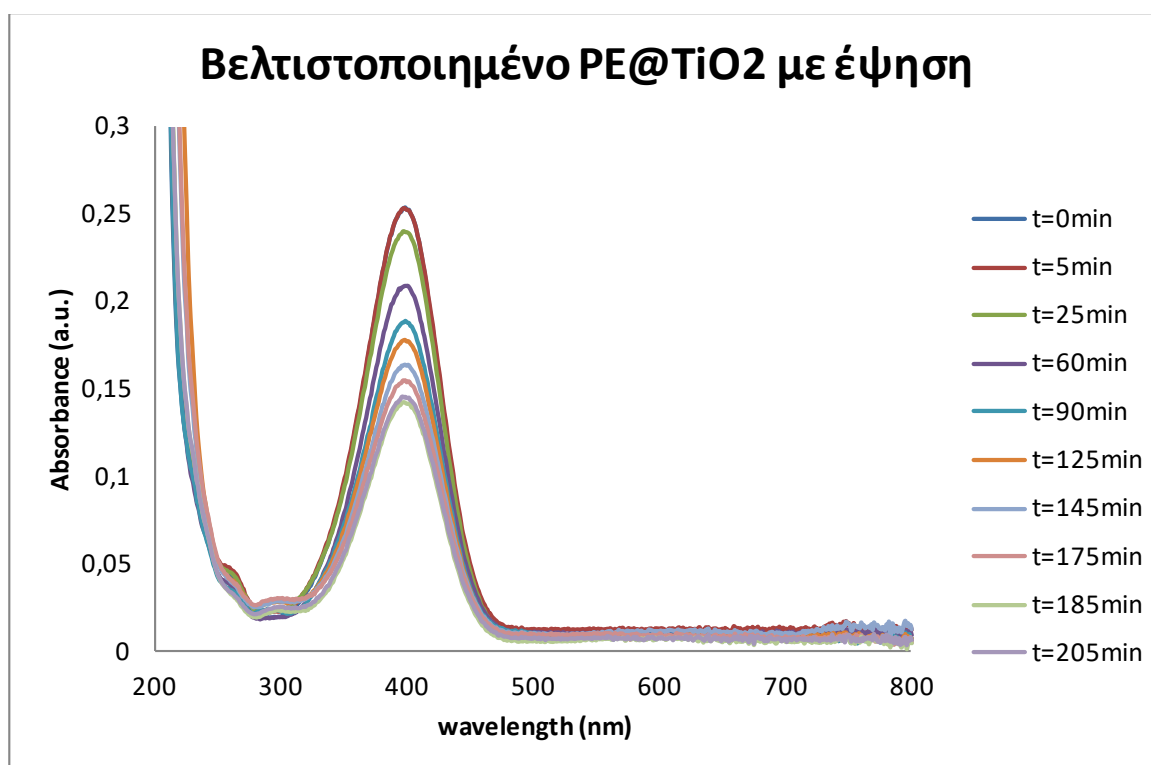
Απόδοση καταλύτη	Τιμή
a2	0,944
a1	0,947
a3	0,896
Τυπική απόκλιση	0,028
Μ.Ο. μετρήσεων	0,929

Ο μέσος όρος της απόδοσης των τριών πειραμάτων είναι 92,9% ενώ η τυπική απόκλιση των τριών μετρήσεων είναι 0,028.

Ακολουθεί η μελέτη του βελτιστοποιημένου υλικού PE@HBPEI-TiO₂ το οποίο έχει υποστεί έψηση.

Με βάση το Γράφημα 32 μετά το πέρας μιας ώρας έχει αποικοδομηθεί το 56% του αρχικού ρύπου.

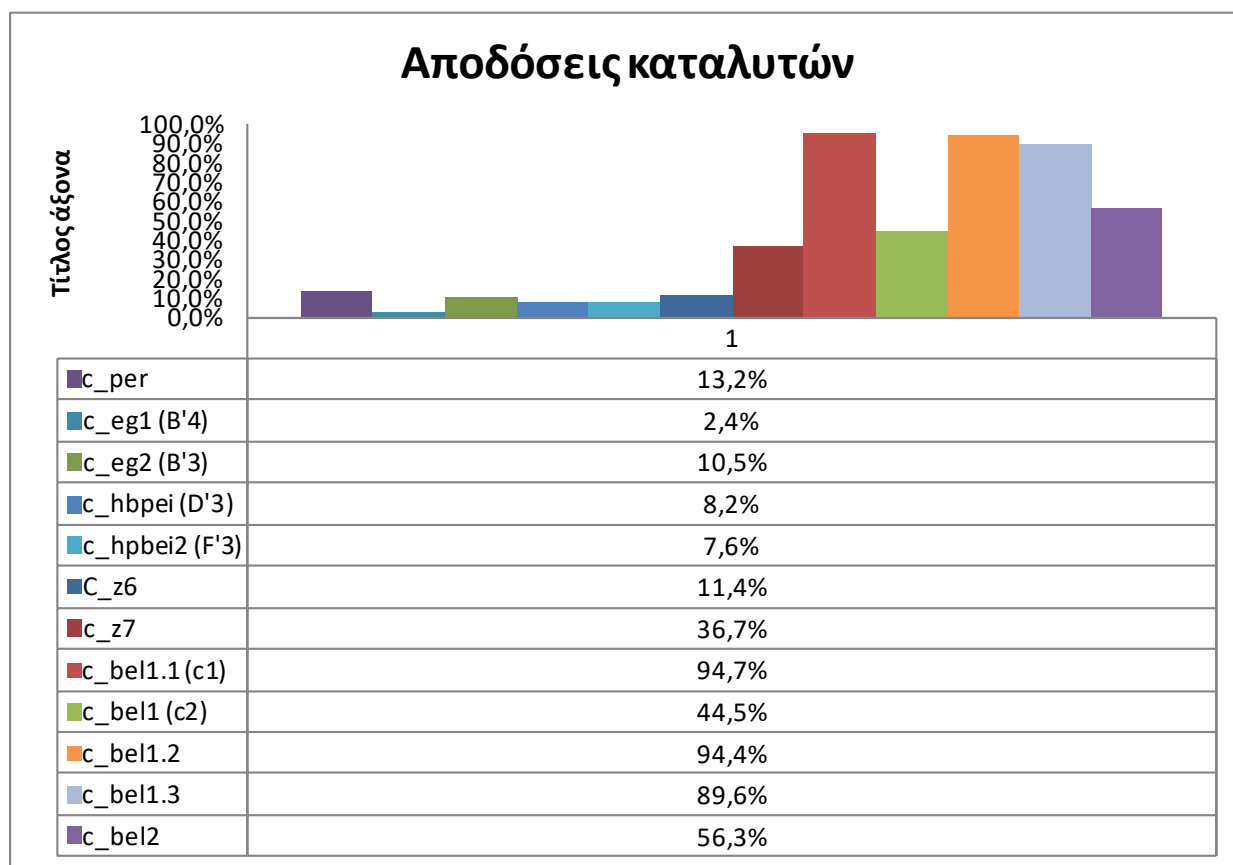
Το ποσοστό αυτό κρίνεται ικανοποιητικό αφού η διάσπαση υπερβαίνει την μισή ποσότητα του ρύπου, ωστόσο δεν επιδέχεται σύγκρισης με την



Γράφημα 30. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση, (β' κύκλος) υπό έκθεση στο ηλιακό φως

προηγούμενη περίπτωση, όπου παρατηρείται πλήρης διάσπαση. Πιθανότατα, ο λόγος για την τόσο μεγάλη διαφορά έγκειται στο γεγονός πως κατά την έψηση του υλικού το κέλυφος υπέστη μεγέθυνση κρυστάλλων.

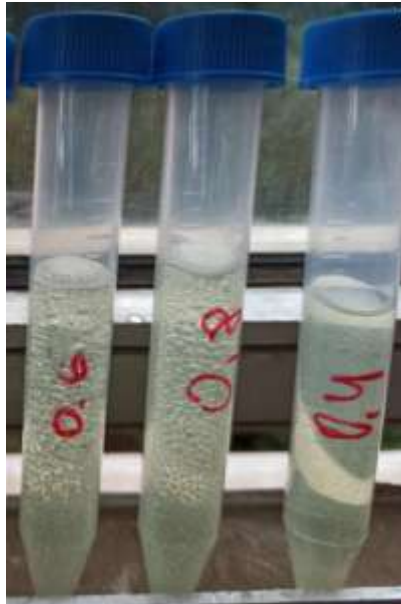
Στη συνέχεια καταγράφονται στο γράφημα 33 οι αποδόσεις των καταλυτών που μελετήθηκαν,



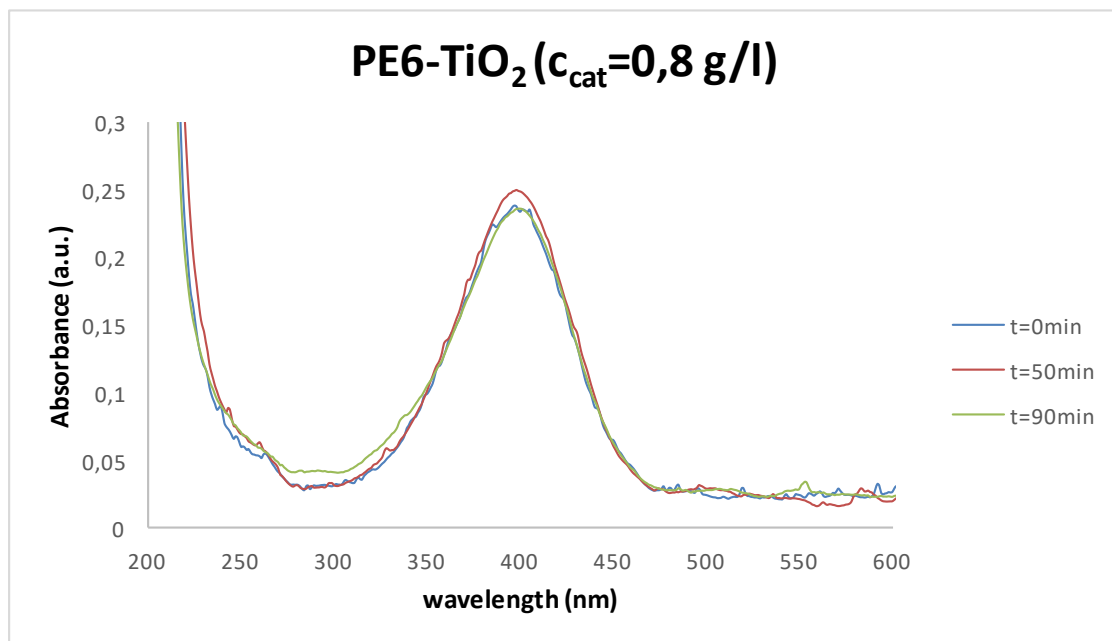
Γράφημα 31. Συγκενρωτικό γράφημα απόδοσης καταλυτών

4.5 Μελέτη επίδρασης συγκέντρωσης καταλύτη στην απόδοση της διεργασίας

Στο τελικό βελτιστοποιημένο προϊόν, PE6@TiO₂ χωρίς έψηση, κρίθηκε σκόπιμο, να βρεθούν και οι βέλτιστες συνθήκες. Έτσι, αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη, και εκτός από την συγκέντρωση 0,2g/l που είναι στις προηγούμενες περιπτώσεις, ελέγχθηκαν οι συγκεντρώσεις 0,1g/l, 0,4g/l και 0,8g/l.



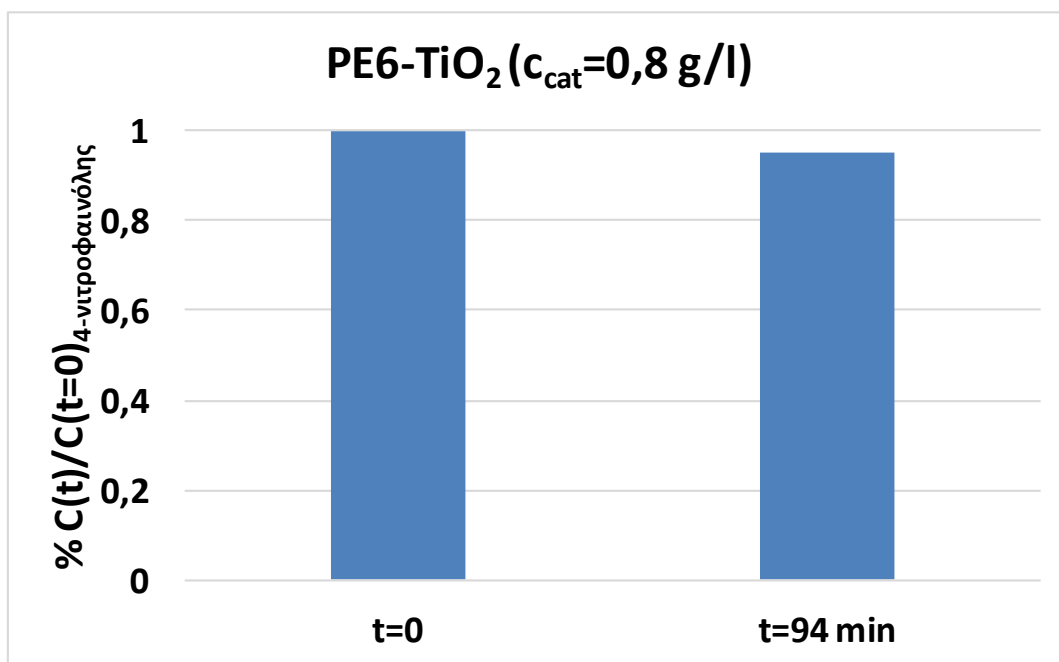
Εικόνα 34. Δείγμα ανά συγκέντρωση καταλύτη μετά το πέρας μιας ώρας



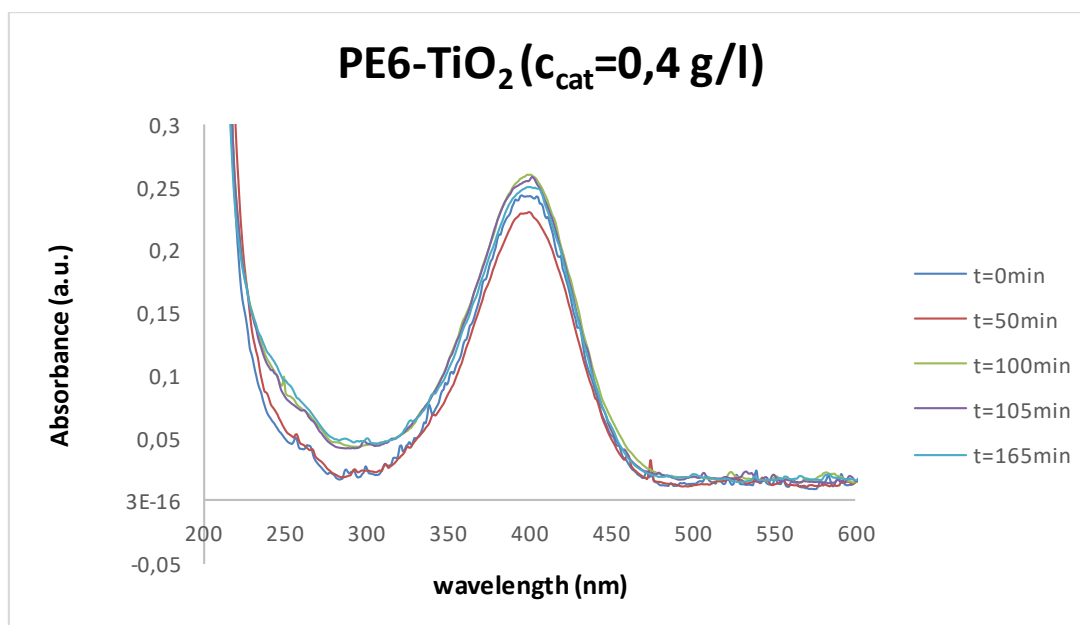
Γράφημα 32. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση, υπό έκθεση στο ηλιακό φως με συγκέντρωση καταλύτη 0,8g/l

Στο γράφημα 34 αποτυπώνεται η αναγωγή του ρύπου 4-νιτροφαινόλη παρουσία του βέλτιστου καταλύτη PE@HBPEI-TiO₂ όπου, στην συγκεκριμένη περίπτωση η συγκέντρωση του είναι 0,8g/l. Η μεγάλη συγκέντρωση του καταλύτη είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία συσσωματωμάτων, την μείωση της ειδικής επιφάνειας και κατά συνέπεια

παρεμπόδισε τα ενεργά κέντρα, τα οποία κατά συνέπεια απενεργοποιήθηκαν. Η μετατροπή του ρύπου ως προς τον χρόνο παρουσιάζεται στο γράφημα 35.



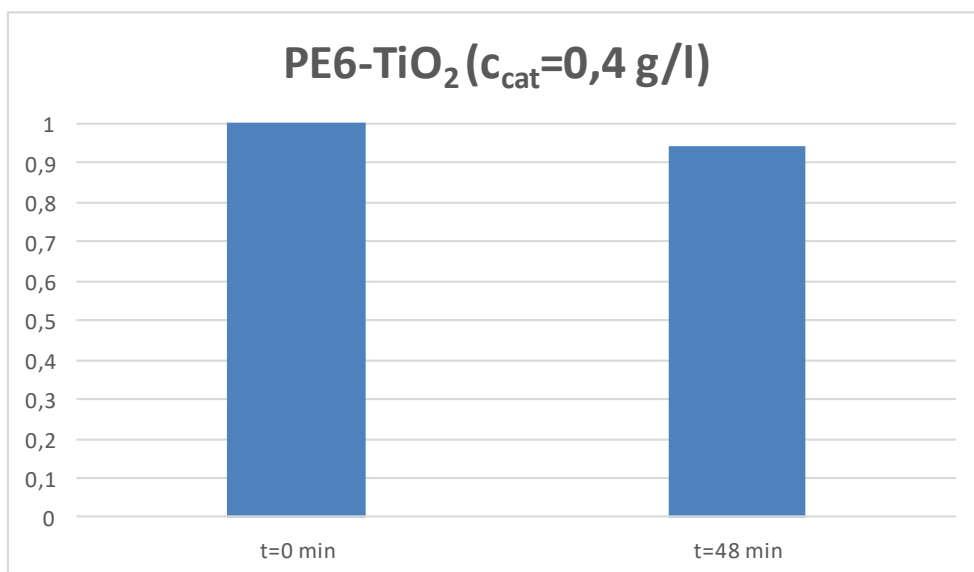
Γράφημα 33. Μεταβολή συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροφαινόλη συναρτήσει του χρόνου



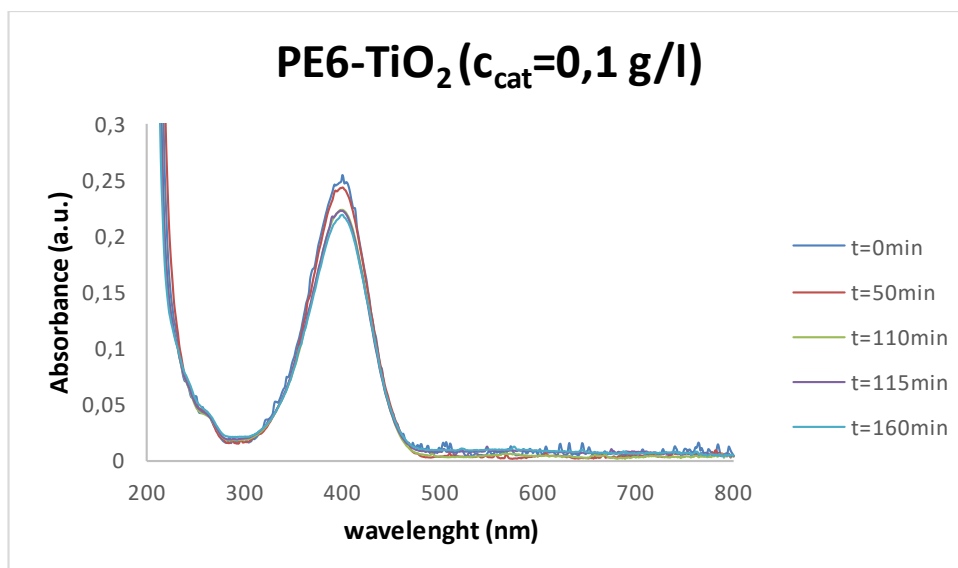
Γράφημα 34. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση, υπό έκθεση στο ηλιακό φως με συγκέντρωση καταλύτη 0,4g/l

Ακολούθως, η αναγωγή του ρύπου 4-νιτροφαινόλη παρουσία του βέλτιστου καταλύτη PE@HBPEI-TiO₂ σε μεγάλη συγκέντρωση του καταλύτη (0,4 g/l)

παρεμπόδισε τα ενεργά κέντρα, τα οποία ως εκ τούτου απενεργοποιήθηκαν. Η μετατροπή του ρύπου ως προς τον χρόνο παρουσιάζεται στο γράφημα 37.



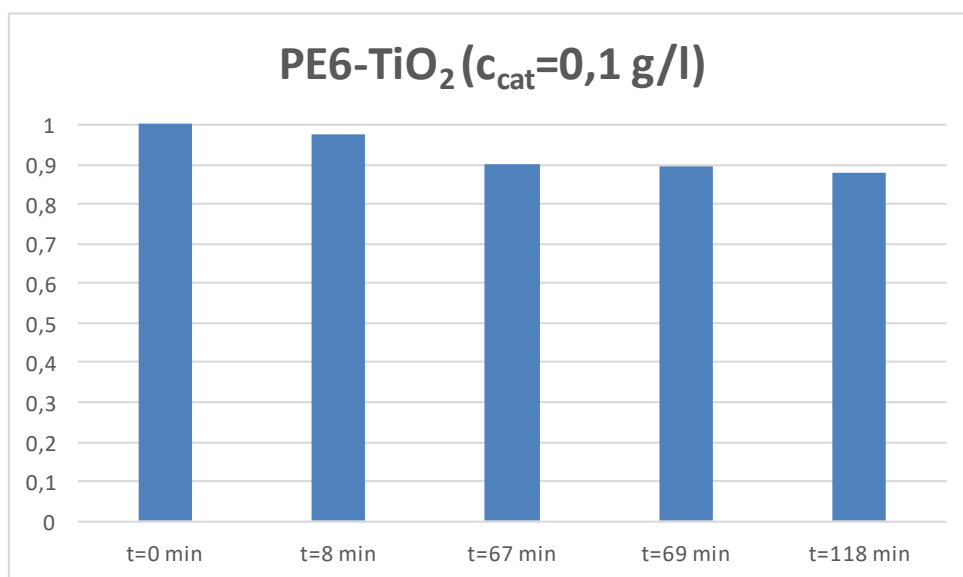
Γράφημα 35. Μεταβολή συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε ναρτήσε του χρόνου



Γράφημα 36. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση, υπό έκθεση στο ηλιακό φως με συγκέντρωση καταλύτη 0,1g/l

Αντίθετα, η αναγωγή του ρύπου 4-νιτροφαινόλη παρουσία του βέλτιστου καταλύτη PE@HBPEI-TiO₂ σε μικρή συγκέντρωση του καταλύτη (0,1 g/l) φαίνεται πως δεν είναι αρκετή ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση μετά

το πέρας 2,5 ωρών. Η μετατροπή του ρύπου ως προς τον χρόνο παρουσιάζεται στο γράφημα 39.



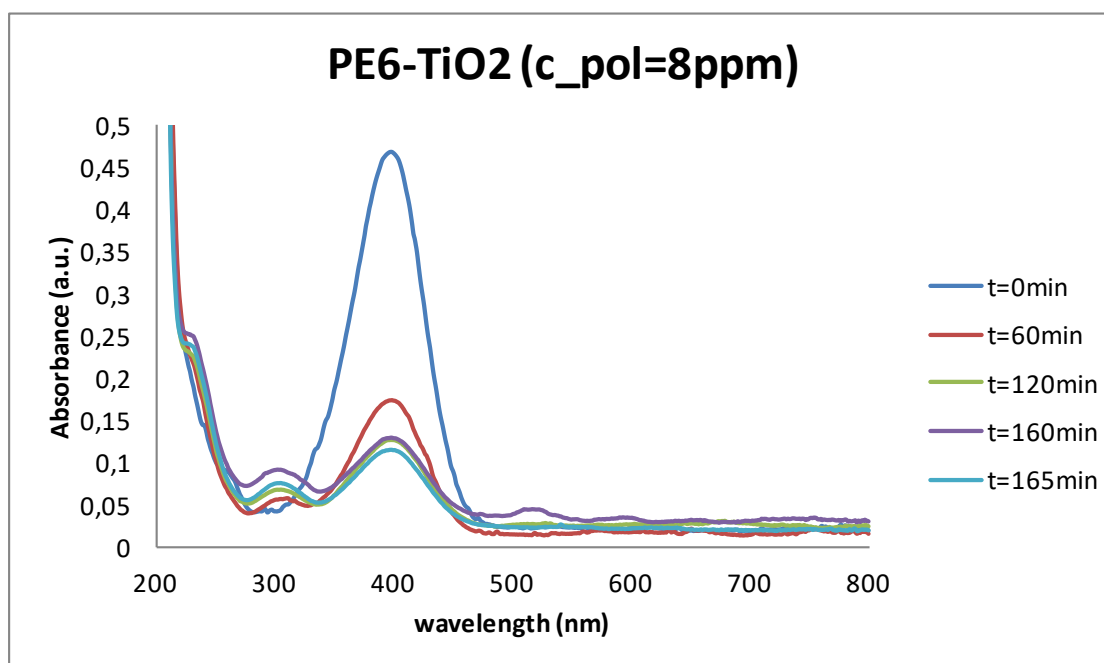
Γράφημα 37. Μεταβολή συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροφαινόλη συναρτήσει του χρόνου

4.6 Μελέτη επίδρασης συγκέντρωσης ρύπου στην απόδοση της διεργασίας

Ακολούθως, επιλέχθηκε να εξεταστεί η επίδραση της συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροφαινόλη στην πορεία της αντίδρασης. Οι συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν, πλην της αρχικής των 4ppm, είναι η διπλάσια συγκέντρωση, δηλαδή 8ppm.

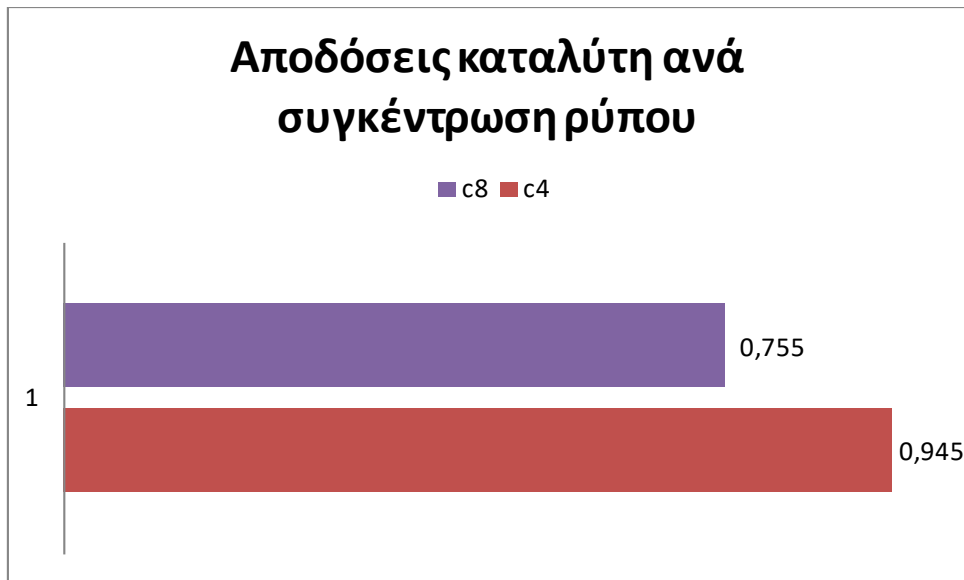


Εικόνα 35. Δείγμα ανά συγκέντρωση ρύπου μετά το πέρας μιας ώρας



Γράφημα 38. Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία PE@HBPEI-TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση, υπό έκθεση στο ηλιακό φως με συγκέντρωση ρύπου 8ppm

Στο γράφημα 40 φαίνεται η διάσπαση του ρύπου 4-νιτροφαινόλη παρουσία του καταλύτη PE@HBPEI-TiO₂ με την διπλάσια συγκέντρωση ρύπου. Με διπλασιασμό της συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροφαινόλη φαίνεται να επιτυγχάνεται ικανοποιητική διάσπαση του ρύπου, η οποία ανέρχεται στο 75,5% του αρχικού.



Γράφημα 39. Συγκεντρικά αποτελέσματα απόδοσης καταλύτη ανά συγκέντρωση του ρύπου 4-νιτροφαινόλη

Όπως καθίσταται σαφές από το Γράφημα 41, η απόδοση του καταλύτη ως προς την διάσπαση του ρύπου 4-νιτροφαινόλη, είναι αισθητά καλύτερα σε μικρότερες συγκεντρώσεις ρύπου (4ppm).

ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Κεφάλαιο 1^ο : Συμπεράσματα

1.1 Σύγκριση μέσων χημικής σύνδεσης

Τα μέσα χημικής σύνδεσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η πολυαιθυλενογλυκόλη και η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη. Με βάση τα αποτελέσματα, βέλτιστο προϊόν παρήχθη με μέσο χημικής σύνδεσης την υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη.

1.2 Σύγκριση μέσων επιφανειακής τροποποίησης

Τα μέσα επιφανειακής τροποποίησης (κελύφη) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η τιτανία και το οξείδιο του ψευδαργύρου. Με βάση τα αποτελέσματα, βέλτιστο προϊόν παρήχθη με μέσο επιφανειακής τροποποίησης την τιτανία, αφού ο βαθμός διάσπασης του ρύπου ήταν αρκετά μεγαλύτερος.

1.3 Αξιολόγηση υλικού πυρήνα-κελύφους ως φωτοκαταλύτη

Το τελικό προϊόν είναι ένα αρκετά φθηνό υλικό το οποίο μπορεί να διασπάσει τον ρύπο έως και 95%, ενώ είναι εύκολο στην συλλογή του μετέπειτα αφού επιπλέει. Συνεπώς είναι ένα υλικό που συνδυάζει χαμηλό κόστος, καλή απόδοση και εύκολη διαχείριση. Ως εκ τούτου είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό.

1.4 Επιλογή βέλτιστου υλικού

Εφόσον όλα τα παραχθέντα υλικά έχουν ίδιο κόστος παρασκευής και παρόμοια πυκνότητα, άρα επιπλέουν στο νερό, τότε ο κρίσιμος παράγοντας είναι η απόδοση διάσπασης του ρύπου 4-νιτροφαινόλη. Το τελικό προϊόν που διασπά αποδοτικότερα τον ρύπο είναι το βελτιστοποιημένο PE6-@TiO₂, το οποίο δεν έχει υποστεί έψηση.

1.5 Λοιπά συμπεράσματα

1. Η επικάλυψη του διογκωμένου περλίτη με τα φωτοκαταλυτικά κελύφη τιτανίας και οξειδίου του ψευδαργύρου οδηγούν σε βελτιωμένα αποτελέσματα ως προς τη μείωση της συγκέντρωσης του υδατικού ρύπου σε σχέση με τον διογκωμένο περλίτη ο οποίος δεν έχει υποστεί περαιτέρω επεξεργασία καθώς συνδυάζεται η προσροφητική ικανότητα του περλίτη με τα φωτοκαταλυτικά κελύφη.
2. Ο φωτοκαταλύτης περλίτης-τιτανία επιτυγχάνει την πλήρη αναγωγή του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη σε διάστημα 1 h, ενώ στο δεύτερο κύκλο χρήσης του η απόδοσή του είναι 47.8%
3. Ο φωτοκαταλύτης περλίτης-οξείδιο ψευδαργύρου επιτυγχάνει 36,77% μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου σε διάστημα 1h.
4. Παρά το γεγονός πως η τιτανία και το οξείδιο του ψευδαργύρου έχουν παραπλήσια ενεργειακά χάσματα (ανατάσης 3.20 eV, οξείδιο του ψευδαργύρου 3.18 eV), πιθανότατα η παρουσία ρουτιλίου πέραν του ανατάση οδηγεί σε μείωση του ενεργειακού χάσματος για την περίπτωση της τιτανίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα βελτιωμένα αποτελέσματα ως προς τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του υλικού περλίτη-τιτανίας έναντι του υλικού περλίτη-οξειδίου ψευδαργύρου.
5. Η ανάκτηση του καταλύτη είναι εφικτή και συμφέρουσα, αφού κατά τον 2^ο κύκλο κατάλυσης παρατηρείται εκ νέου διάσπαση του ρύπου.
6. Η προσθήκη νιτρικού οξέος στο βελτιστοποιημένο προϊόν βοήθησε στην συγκράτηση του κελύφους δίχως να καταστραφεί η δομή του ή να μολυνθεί ο καταλύτης.
7. Η βέλτιστη συγκέντρωση ρύπου στην οποία δρα ο καταλύτης είναι τα 4ppm, ενώ και στα 8ppm έχει επίσης ικανοποιητική δράση. Σε

συγκεντρώσεις μικρότερες των 4ppm αρχίζει και φθίνει η απόδοσή του.

8. Ο καταλύτης έχει βέλτιστη συγκέντρωση τα 0,2g/l του ρύπου. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις έχει ελάχιστα ενεργά κέντρα ενώ σε μεγαλύτερες συσσωματώνεται με αποτέλεσμα να μειώνονται και πάλι τα ενεργά κέντρα και να μην δρα με τον επιθυμητό τρόπο.

Κεφάλαιο 2^ο : Προτάσεις

Με βάση την μελέτη που έχει προηγηθεί, μπορούν να προταθούν τα εξής για μελλοντική έρευνα:

- 1) Μελέτη της καταλυτικής δράσης των προϊόντων για ρύπους πέραν της 4-νιτροφαινόλης.
- 2) Μελέτη άλλων πολυμερών για χημική σύνδεση του υλικού πυρήνα-κελύφους
- 3) Συλλογή καταλύτη με πιο ήπιες μεθόδους, λόγω της ευαισθησίας του
- 4) Περαιτέρω μελέτη του οξειδίου του ψευδαργύρου ως μέσο επιφανειακής τροποποίησης, λόγω του χαμηλού κόστους του.
- 5) Μελέτη φαινομένων ρόφησης στην διεργασία.

Βιβλιογραφία

- [1] B. P. , K. L. , A. J. , B. B. , I. B. , M. L. , V. E. A. O. , G. J. M. Arianit A. Reka, «Chemical, mineralogical and structural features of native and expanded perlite from Macedonia,» *Geologia Croatica*, pp. 1-3, October 2019.
- [2] «PubChem,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Perlite#section=Structures>.
- [3] L. D. Maxim, R. Niebo και E. E. McConnell, « Perlite toxicology and epidemiology – a review,» *Inhalation Toxicology*, p. 26, April 2014.
- [4] M. A. a. H. S. Kim, «Novel flexural behaviour of sandwich structures made of perlite foam/sodium silicate core and paper skin,» σε *Construction and Building Materials*, 2017, p. 321–333.
- [5] D. S. a. H. S. Kim, «A new consolidation process for expanded perlite particles,» σε *Construction and Building Materials*, 2014, pp. 1-7.
- [6] C. L. Van Ommeren, «Emulsion explosive composition containing expanded perlite». New Tripoli (PA) Ευρεσιτεχνία United States Patent 4940497, 14 December 1988.
- [7] S.-F. Torabi, K. Khajeh, S. Ghasempur, N. Ghaemi και S.-O. R. Siadat, «Covalent attachment of cholesterol oxidase and horseradish peroxidase on perlite through silanization: Activity, stability and co-immobilization,» *Journal of Biotechnology*, pp. 111-120, 2007.
- [8] «USGS Mineral Commodity Summaries,» 2011.
- [9] R. B. Rimmy Singh, «Core–shell nanostructures: a simplest two-component system with enhanced properties and multiple applications,» *Environmental Geochemistry and Health*, 30 October 2020.
- [10] G. S. W. U. J. a. K. S. K. Kalele S., «Nanoshell particles: synthesis, properties,» *Current Science*, 2006.
- [11] L. X. Z. Q. L. X. Zhang Y., «Fluoride adsorption from aqueous solution by magnetic coreshellFe3O4@alginate-La particles fabricated via electro-coextrusion,» *Appl. Surf. Sci.*, pp. 34-45, 2016.
- [12] R. S. E. Burgess, «Biological treatment of precious metal refinery wastewater: A review,» *Minerals Engineering*, May 2007.
- [13] R. A. Suresh C. Ameta, «Photocatalysis,» σε *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press, 2018, pp. 135-175.

- [14] S. V. S. R. S. Hariganesh, «Disinfection by-products in drinking water: detection and treatment methods,» σε *Disinfection By-products in Drinking Water*, Butterworth-Heinemann, 2020, pp. 279-304.
- [15] M. H. S. C. A. Afsane Chavoshani, «Pharmaceuticals as emerging micropollutants in aquatic environments: TiO₂ photocatalytic degradation,» σε *Micropollutants and Challenges: Emerging in the Aquatic Environments and Treatment Processes*, Elsevier, 2020, pp. 35-90.
- [16] B. S. R. C. A. L. Busca G., «Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments,» *J. Hazard. Mater*, 2008.
- [17] Φ. Κ. Σ.-Κ. Κ. Κουϊτζής Θ., Χημεία Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Επιστημονικών Βιβλίων και Περιοδικών Θεσσαλονίκη, 1998.
- [18] H. A. K. G. Ç. Z. San N., «Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates,» *J. Photochem.*, 2002.
- [19] P. K. Kavitha V., «Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes,» *J. Photochem. Photobiol.*, 2005.
- [20] K. D.-H. Zelekew A.O., «Facile synthesis of SiO₂@Cu_xO@TiO₂ heterostructures for catalytic reductions of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline organic pollutants,» *Appl. Surf. Sci.*, 2017.
- [21] B. M. Z. A. Y. Daneshvara N., «Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism,» *J. Hazard. Mater*, 2007.
- [22] Α. Πορφύρης, «Ανάπτυξη καινοτόμων πολυμερικών δομών μηχανισμού,» ΕΜΠ, Αθήνα, 2017.
- [23] Α.Χ. Μπούσια, «Συνέργεια νανοτεχνολογίας και πολυμερισμού στερεάς κατάστασης για την αναβάθμιση πολυαμιδικών ρητινών,» ΕΜΠ, Αθήνα, 2011.
- [24] Μ. Βουγιούκα, «Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητίνων με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή,» ΕΜΠ, Αθήνα, 2004.
- [25] Z. H. F. K. N. F. A. M. B. J. X. & A. I. Robina Begum, «Applications of UV/Vis Spectroscopy in Characterization and Catalytic Activity of Noble Metal Nanoparticles Fabricated in Responsive Polymer Microgels: A Review,» *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 30 March 2018.
- [26] S. G. K. B. N. M. N. K. L. Gomathi Devi, «Influence of Mn²⁺ and Mo⁶⁺ dopants on the phase transformations of TiO₂ lattice and its photo catalytic activity under solar illumination,» *Catalysis Communications*, 9 December 2008.

- [27] Z. H. L. L. J. Z. Y. L. J. L. M. D. H.-B. S. a. Q. L. Yongjian Ai, «Magnetically Hollow Pt Nanocages with Ultrathin Walls as a Highly Integrated Nanoreactor for Catalytic Transfer Hydrogenation Reaction,» *Advanced Science News*, 2019.
- [28] B. Smith, «Infrared Spectral Interpretation : A Systematic Approach,» *Infrared Spectr. Interpret*, 2018.
- [29] Y. Z. F. S. B. J. P. & G. I. T. Liu, «Structural characterizations of aluminosilicates in two types of fly ash samples from Shanxi Province, North China,» *Minerals*, 2019.
- [30] S. Kaufhold, «Porosity and distribution of water in perlite from the island of Milos,» *J. Korean Phys. Soc*, 2014.
- [31] E. Papa, «Characterization of alkali bonded expanded perlite,» *Constr. Build. Mater*, 2018.
- [32] I. P. P. M. T. A. M. & T. A. Kitsou, «. Development of SiO₂@TiO₂ core-shell nanospheres for catalytic applications,» *Appl. Surf. Sci.*, 2018.
- [33] K. Ioanna, *ΥΨΗΛΗΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΝΑΝΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ*, Αθήνα, 2018.
- [34] S. W. Y. Z. S. B. Ma X., «Fabrication of silica/zinc oxide core-shell colloidal photonic crystals,» *Appl. Phys.*, 2007.
- [35] P. P. T. M. A. T. I. Kitsou, «ZnO-coated SiO₂ nanocatalyst preparation and its photocatalytic activity over nitric oxides as an alternative material to pure ZnO,» *Applied Surface Science*, pp. 1-2, December 2018.
- [36] P. P. ,. T. M. ,. M. A. A. T. I. Kitsou, «Development of SiO₂@TiO₂ core-shell nanospheres for catalytic,» *Applied Surface Science*, pp. 1-2, February 2018.
- [37] «U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries,» 2006.
- [38] S. J. M. K.-N. & S. M. R. Ebadollahi, «Effect of explant source, perlite nanoparticles and TiO₂/perlite nanocomposites on phytochemical composition of metabolites in callus cultures of *Hypericum perforatum*,» *Scientific Reports*, September 2019.
- [39] H. S. Saja Al-Taweel, «New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method,» *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, pp. 620-626, 2016.
- [40] M. H. H.-G. R. M. J. K. Mahboubeh Rabbania, «Preparation of a new adsorbent expanded perlite@ZnO@reduced graphene oxide for the synergistic photocatalytic-adsorption removal of organic pollutants,» *RSC Advances*, 2017.

Παράρτημα

Συντομογραφία	Επεξήγηση
c_per	Περλίτης
c_eg1 (B'4)	Καταλύτης PE-PEG@TiO ₂ -HBPEI
c_eg2 (B'3)	Καταλύτης PE-PEG@TiO ₂ -HBPEI
c_hbpei (D'3)	Καταλύτης PE-HBPEI@TiO ₂ -HBPEI
c_bel1.1 (c1)	Βελτιστοποιημένος Καταλύτης χωρίς έψηση PE-HBPEI@TiO ₂ -HBPEI-1 ⁿ Παρασκευή-1 ^{ος} κύκλος
c_bel1 (c2)	Βελτιστοποιημένος Καταλύτης χωρίς έψηση PE-HBPEI@TiO ₂ -HBPEI-1 ⁿ Παρασκευή-2 ^{ος} κύκλος
c_hrpei2 (F'3)	Καταλύτης PE-HBPEI@TiO ₂ -HBPEI
c_bel2	Βελτιστοποιημένος Καταλύτης με έψηση PE-HBPEI@TiO ₂ -HBPEI
c_bel1.2	Βελτιστοποιημένος Καταλύτης χωρίς έψηση PE-HBPEI@TiO ₂ -HBPEI-2 ⁿ Παρασκευή
c_bel1.3	Βελτιστοποιημένος Καταλύτης χωρίς έψηση PE-HBPEI@TiO ₂ -HBPEI-3 ⁿ Παρασκευή
c_z7	Καταλύτης PE-HBPEI@ZnO
c_z6	Καταλύτης PE@ZnO