



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών Μηχανικών

Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών

Διπλωματική εργασία

Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με βιολογικά παραγόμενα νανοσωματίδια

Μιχαήλ Σωπασουδάκης

Επιβλέπων:

Αρτίν Χατζηκιοσεγιάν, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2023

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών Μηχανικών

Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών

Διπλωματική Εργασία

Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με βιολογικά παραγόμενα νανοσωματίδια

Μιχαήλ Σωπασουδάκης

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις

Αρτίν Χατζηκιοσεγιάν, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ (Υπογραφή)

Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, Καθηγήτρια ΕΜΠ (Υπογραφή)

Πέτρος Τσακιρίδης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ (Υπογραφή)

Αθήνα, Οκτώβριος 2023

Copyright © 2023. Μιχαήλ Σωπασουδάκης.

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος.

Ευχαριστίες

Η αλήθεια είναι, πως σκεφτόμουν συχνά... πολύ πριν ξεκινήσω τη συγγραφή της συγκεκριμένης διπλωματικής, το περιεχόμενο και τον τρόπο με τον οποίο θα συνθέτα αυτήν την ευχαριστήρια σελίδα, ώστε να εκφράσω με τον καλύτερο δυνατό τρόπο την εκτίμηση και ευγνωμοσύνη μου, στα άτομα που συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της. Βέβαια, φτάνοντας αισίως, πλέον, να γράφω το τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας, ενδεχομένως να μην είμαι στη θέση να αποδώσω, όσα έχω σκεφτεί στον βαθμό που θέλω. Ωστόσο, δεν μπορώ παρά να εκμεταλλευτώ την άτυπη ελευθερία που μου δίνεται, στις περιορισμένες αυτές γραμμές, ξεφεύγοντας από τα στενά όρια της ακαδημαϊκής γραφής και να εκφραστώ με ειλικρίνεια, ενίοτε χρησιμοποιώντας επιρρήματα και ενδοιαστικούς συνδέσμους – τα οποία στα πλαίσια της διπλωματικής, προσπάθησα να αποφύγω.

Αρχικά, ως ελάχιστη ένδειξη αναγνώρισης, αισθάνομαι υποχρεωμένος να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που στελεχώνουν το *Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών* της Σχολής Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., χώρο στον οποίο φιλοξενήθηκα στα πλαίσια της διπλωματικής. Το συνεργατικό πνεύμα, οι εύστοχες συμβουλές, η τεχνογνωσία και η αδιάλειπτη υποστήριξη που έλαβα, υπήρξαν καθοριστικές για τη διαμόρφωση της παρούσας διπλωματικής. Συγκεκριμένα, ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Αρτίν Χατζηκιοσεγιάν, ο οποίος συνέβαλε καθοριστικά στον σχεδιασμό των πειραματικών διατάξεων, ενώ προκάλεσε την περιέργεια μου για περαιτέρω διερεύνηση στον τομέα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Ακολούθως, ευχαριστώ την κυρία Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, Διευθύντρια του εργαστηρίου και μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, η οποία με την εμπειρία, τις υποδείξεις και τις εύστοχες τοποθετήσεις της, συνέβαλε σημαντικά στην περάτωση και αναβάθμιση της παρούσας εργασίας. Ακόμα, ευχαριστώ θερμά την κυρία Παυλίνα Κούση, Ε.ΔΙ.Π., καθώς μέσα από την καθημερινή της παρουσία στο εργαστήριο, συνέβαλε σημαντικά στον συντονισμό των πειραμάτων, ενώ θεωρώ πως ενίσχυσε σημαντικά τις ακαδημαϊκές μου ανησυχίες.

Εκφράζω, επίσης θερμά τις ευχαριστίες μου, στον Νικόλα Παπανικολάου, με τον οποίο μοιράστηκα τον χώρο του εργαστηρίου κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής, για την παρέα και τη βοήθεια που μου προσέφερε. Κυρίως, όμως, τον ευχαριστώ για την υπομονή και ανοχή που επέδειξε στις μουσικές μου επιλογές.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον κύριο Πασχάλη Ουσταδάκη, Ε.ΔΙ.Π., για τη βοήθειά του στην πραγματοποίηση του ορυκτολογικού χαρακτηρισμού και την πρόσβαση που μου παρείχε στον εξοπλισμό του Εργαστηρίου Υδρομεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. Παράλληλα, ευχαριστώ τον κύριο Πέτρο Τσακιρίδη, Επίκουρο Καθηγητή, μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, για τη βοήθειά του στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και τη φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς.

Τέλος, ειλικρινώς αναγνωρίζω τη συμβολή που είχαν στην ακαδημαϊκή και όχι μόνο πορεία μου, οι φίλοι μου. Σας ευχαριστώ για τη παρέα, τις συμβουλές και τη στήριξη στις δύσκολες στιγμές, σε αυτά τα χρόνια, τα οποία αποτέλεσαν θεμέλιο για τις όποιες «επιτυχίες» μου.

Κλείνοντας και κάνοντας μια τελευταία αποτίμηση...δεν ξέρω αν η φοιτητική ζωή υπήρξε αρκετή και αν την έζησα στο έπακρο. Ωστόσο, χαίρομαι που όλη αυτή η εμπειρία τελειώνει, ακόμα και αν, πραγματικά, δεν έχω ιδέα για το τι έπεται μετά... Όσον αφορά, την παρούσα διπλωματική αναγνωρίζω, ταπεινά τις ατέλειες και τους περιορισμούς της. Βέβαια, πιστεύω πως η γνώση είναι κάτι συνεχές και η κάθε συνεισφορά, όσο μέτρια και αν φαίνεται, μπορεί να προσθέσει κάτι ουσιαστικό στην ακαδημαϊκή κοινότητα. Εύχομαι, ειλικρινά, όποιος βρει το ενδιαφέρον να διαβάσει τη συγκεκριμένη διπλωματική να επωφεληθεί κι έστω κατ' ελάχιστον, να αναδείξει νέες προοπτικές και νέες ιδέες.

Μιχάλης

Οκτώβριος 2023

Σύνοψη

Η σημερινή κοινωνία βρίσκεται στο μεταίχμιο μεταξύ της ραγδαίας εκβιομηχάνισης αλλά και της αυξανόμενης περιβαλλοντικής συνείδησης, όπου η ανάγκη για καινοτόμες και βιώσιμες τεχνολογίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων γίνεται συνεχώς, πιο επιτακτική. Σε μια εποχή όπου η περιβαλλοντική πολιτική και η βιωσιμότητα αρχίζουν να αποτελούν πρωταρχικό μέλημα, η διερεύνηση νέων λύσεων για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων δεν αποτελεί απλώς μια επιστημονική προσπάθεια, αλλά παράλληλα μια ηθική και οικολογική αναγκαιότητα. Υπό αυτό το πρίσμα, η ενσωμάτωση βιολογικών λύσεων στην αντιμετώπιση της ρύπανσης των υδάτων, είναι ιδιαίτερη σημαντική, ενώ υπογραμμίζει τον ρόλο της φύσης στη σύνθεση υλικών και στην περιβαλλοντική διαχείριση.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί μια εστιασμένη διερεύνηση στον τομέα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, με επίκεντρο την καινοτόμο χρήση φωτοκαταλυτικών νανοσωματιδίων μετάλλου-χαλκονιδίων. Η φωτοκατάλυση, μια διαδικασία που βασίζεται στη χρήση ημιαγωγών που ενεργοποιούνται από το φως, έχει αναδειχθεί ως ένα ισχυρό και ευέλικτο εργαλείο στην επεξεργασία λυμάτων. Γενικότερα, σαν μέθοδος είναι μια διαδικασία που αξιοποιεί την ενέργεια των φωτονίων, συνήθως από υπεριώδες ή ορατό φως, για την έναρξη χημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια των ημιαγωγών. Ταυτόχρονα, όμως, απαιτείται η ανάπτυξη νέων υλικών, που παρουσιάζουν βελτιωμένες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες, αλλά και δοκιμή νέων εφαρμογών. Έτσι, στη συγκεκριμένη εργασία, πραγματοποιείται σύνθεση σωματιδίων με βάση το TiO_2 , το οποίο χρησιμοποιείται σαν ημιαγωγός με μικρές προσμίξεις θειούχου χαλκού (CuS) σε αναλογία 1% κατά βάρος.

Η σύνθεση των σωματιδίων πραγματοποιείται τόσο με χημικά όσο και βιολογικά μέσα. Η ανάπτυξη βιολογικών εναλλακτικών προσεγγίσεων έχει τη δυνατότητα να αναδιαμορφώσει το τοπίο της νανοτεχνολογίας και της επιστήμης των υλικών, προωθώντας υπεύθυνες και φιλικές προς το περιβάλλον πρακτικές. Για τη σύνθεση των σωματιδίων με βιολογικά υποβοηθούμενο τρόπο, χρησιμοποιείται θειοαναγωγικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης, ο οποίος και αξιοποιεί τη μεταβολική δραστηριότητα θειοαναγωγικών βακτηρίων. Η μελέτη των νανοδομών, πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους ανάλυσης XRD, XRF, SEM-EDS. Ο χημικός χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων αποτελεί θεμελιώδες βήμα για την κατανόηση και αξιοποίηση των ιδιοτήτων τους για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της αποτελεσματικότητας των παραγόμενων νανοσωματιδίων για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του μπλε του μεθυλενίου. Γενικότερα, η διάσπαση των οργανικών ρύπων και των χρωστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα είναι μία από τις πιο υποσχόμενες εφαρμογές της φωτοκατάλυσης. Το δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας έχει ως σκοπό να εξετάσει το κατά πόσο τα παραγόμενα σωματίδια μπορούν να συμβάλουν στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα σε ουδέτερο pH. Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου σε υδάτινους αποδέκτες αποτελεί μια μόνιμη οικολογική ανησυχία, ενώ ενέχει παράλληλα σοβαρούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία.

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας είναι αρκετά υποσχόμενα και θα μπορούσαν να αποτελέσουν εφαλτήριο για περαιτέρω έρευνα και

ανάπτυξη εφαρμογών. Συμπερασματικά, η επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί ένα διαρκώς εξελισσόμενο πεδίο, στο οποίο η διερεύνηση εναλλακτικών, πράσινων λύσεων, μπορεί να αναδείξει καινοτόμες και πιο συμβατές, στο σήμερα, πρακτικές.

Extended abstract

Today's society is at the crossroads between the rapid industrialisation and the growing environmental awareness, where the need for innovative and sustainable wastewater treatment technologies is becoming more and more urgent. In an era where environmental policy and sustainability are becoming a primary concern, exploring new solutions for wastewater treatment is not only a scientific endeavour, but also an ethical and ecological necessity. In this context, the integration of biological solutions in water pollution management is particularly important and underlines the role of nature in material synthesis and environmental management.

This thesis provides a focused investigation in the field of wastewater treatment, focusing on the innovative use of photocatalytic metal-chalcogenide nanoparticles. Photocatalysis, a process based on the use of light-activated semiconductors, has emerged as a powerful and versatile tool in wastewater treatment. Generally, as a method it is a process that harnesses the energy of photons, usually from ultraviolet or visible light, to initiate chemical reactions on the surface of semiconductors. However, in present time, the development of new materials with improved photocatalytic properties and the testing of new applications constitute an imperative need. Thus, in this work, a synthesis of nanoparticles based on TiO_2 , which is used as a semiconductor doped with copper sulfide (CuS) in a ratio of 1%, is carried out.

The nanoparticles synthesis is achieved by both chemical and biological means. The development of bio-based alternative approaches has the potential to reshape the landscape of nanotechnology and materials science, promoting responsible and environmentally friendly practices. The synthesis of biological nanoparticles is made possible by a sulphate-reducing fixed-bed reactor, which utilises the metabolic activity of sulfate-reducing bacteria. The study of the nanostructures was conducted by XRD, XRF, SEM-EDS analytical methods. The chemical characterisation of nanoparticles is a fundamental step towards understanding and exploiting their properties for a wide range of applications.

The purpose of this thesis is to study the effectiveness of the produced nanoparticles for the photocatalytic degradation of methylene blue. In general, the degradation of organic pollutants and dyes in wastewater is one of the most promising applications of photocatalysis. The second part of the experimental procedure aims to investigate whether the produced nanoparticles can contribute to the sequestering of hexavalent chromium from neutral aquatic solutions. Hexavalent chromium is directly related to wastewater management, as its presence in aquatic receptors is a permanent ecological concern and poses serious risks to human health.

In concise summary, the results derived from this study manifest notable promise, emphasizing the necessity for extensive exploration and advancement in subsequent scientific inquiry and practical application. In conclusion, wastewater treatment is a perpetually advancing field, where the examination of ecologically-friendly solutions serves to reveal novel and more compatible practices.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	i
Σύνοψη.....	iii
Extended abstract.....	v
Περιεχόμενα.....	vii
Κατάλογος εικόνων.....	ix
Κατάλογος πινάκων.....	ix
Κατάλογος σχημάτων.....	ix
1 Θεωρητικό μέρος.....	1
1.1 Υγρά απόβλητα.....	1
1.1.1 Μπλε του μεθυλενίου.....	1
1.1.2 Εξασθενές χρώμιο.....	2
1.2 Η φωτοκατάλυση ως μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.....	3
1.3 Φωτοκαταλύτες.....	4
1.3.1 Διοξείδιο του τιτανίου.....	4
1.3.2 Χαλκονίδια χαλκού.....	6
1.3.3 Διοξείδιο του τιτανίου με πρόσμιξη θειούχου χαλκού.....	7
2 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας.....	9
3 Υλικά και μέθοδοι.....	11
3.1 Σύνθεση φωτοκαταλυτών.....	11
3.1.1 Χημική σύνθεση φωτοκαταλυτών.....	11
3.1.2 Βιολογική σύνθεση φωτοκαταλυτών.....	13
3.2 Σχεδιασμός δοκιμών φωτοκατάλυσης.....	15
3.2.1 Δοκιμές αποικοδόμησης μπλε του μεθυλενίου.....	15
3.2.1.1 Απουσία φωτός χωρίς την παρουσία TiO_2	15
3.2.1.2 Απουσία φωτός με παρουσία TiO_2	16
3.2.1.3 Με ακτινοβολία και παρουσία φωτοκαταλύτη.....	16
3.2.1.4 Δοκιμές μελέτης της επίδρασης του χρόνου θερμικής επεξεργασίας των χημικά παραγόμενων σωματιδίων φωτοκαταλύτη στην απόδοση της αποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου.....	17
3.2.1.5 Δοκιμές μελέτης της δυνατότητας ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των χημικά παραγόμενων σωματιδίων σε επαναλαμβανόμενους κύκλους.....	17
3.2.2 Δοκιμές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου.....	18
3.3 Διάταξη δοκιμών φωτοκατάλυσης.....	19

3.3.1	Πηγή ακτινοβολίας.....	20
3.4	Αναλυτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού στερεών και υγρών δειγμάτων	21
3.4.1	Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός καταλυτών.....	21
3.4.2	Μορφολογικός χαρακτηρισμός καταλυτών	22
3.4.3	Προσδιορισμός χημικής σύστασης καταλυτών.....	22
3.4.4	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μπλε του μεθυλενίου στα διαλύματα	22
3.4.5	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στα διαλύματα.	23
3.4.6	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου	23
4	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού σωματιδίων φωτοκαταλυτών	25
4.1	Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός.....	25
4.2	Μορφολογικός χαρακτηρισμός	27
4.3	Χημικός χαρακτηρισμός.....	31
5	Αποτελέσματα δοκιμών φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης μπλε του μεθυλενίου.....	33
5.1	Αποτελέσματα δοκιμών απουσία φωτός χωρίς την παρουσία TiO_2	33
5.2	Αποτελέσματα δοκιμών απουσία φωτός με την παρουσία TiO_2	33
5.3	Αποτελέσματα δοκιμών με ακτινοβολία με την παρουσία TiO_2 και συνθετικών φωτοκαταλυτών	34
5.4	Επίδραση του χρόνου θερμικής επεξεργασίας των χημικά παραγόμενων σωματιδίων φωτοκαταλύτη στην απόδοση της αποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου	39
5.5	Δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης χημικά παραγόμενων σωματιδίων φωτοκαταλύτη	42
5.6	Συμπεράσματα	44
5.7	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	44
6	Αποτελέσματα δοκιμών φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου	45
6.1	Απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου μέσω ρόφησης.....	48
6.2	Απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου μέσω φωτοκατάλυσης	48
6.3	Διερεύνηση της ρόφησης Cr(VI) στα χημικά παραγόμενα σωματίδια TiO_2-CuS	49
6.4	Πιθανά σφάλματα μέτρησης.....	51
6.5	Συμπεράσματα	52
6.6	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	52
	Βιβλιογραφία	57

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1 – Σειρά διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων μπλε του μεθυλενίου	16
Εικόνα 2 – Φάσμα ακτινοβολίας λαμπτήρα διάταξης φωτοκαταλυτικών δοκιμών	21
Εικόνα 3 – Μικρογραφίες SEM σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ που παρήχθησαν με χημικό τρόπο ..	27
Εικόνα 4 – Μικρογραφίες SEM σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ που παρήχθησαν με βιολογικό τρόπο	28
Εικόνα 5 – Ημιποσοτική στοιχειακή χημική ανάλυση EDS σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ που παρήχθησαν με χημικό τρόπο	29
Εικόνα 6 – Ημιποσοτική στοιχειακή χημική ανάλυση EDS σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ που παρήχθησαν με βιολογικό τρόπο	30
Εικόνα 7 – Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ που παρήχθησαν με χημικό τρόπο	31

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1 – Σύγκριση ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης	4
Πίνακας 2 – Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα TiO_2	5
Πίνακας 3 – Χαρακτηριστικά πηγής ακτινοβολίας	20
Πίνακας 4 – Παράμετροι ορυκτολογικού χαρακτηρισμού με περιθλασιμετρία ακτίνων X... ..	21
Πίνακας 5 – Αποτελέσματα 1^{15} φάσης δοκιμών φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου.....	33
Πίνακας 6 – Αποτελέσματα 2^{15} φάσης δοκιμών φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου.....	33

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1 – Διαδικασία σύνθεσης σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ με χημικό τρόπο	13
Σχήμα 2 – Διαδικασία σύνθεσης σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ με βιολογικό τρόπο	14
Σχήμα 3 – Σχεδιάγραμμα διάταξης φωτοκαταλυτικών δοκιμών	20
Σχήμα 4 – Ακτινοδιάγραμμα σωματιδίων TiO_2	25
Σχήμα 5 – Ακτινοδιάγραμμα σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$	26
Σχήμα 6 – Φάσμα απορρόφησης διαλύματος μπλε του μεθυλενίου συγκέντρωσης 10^{-5} M ...	34
Σχήμα 7 – Φάσματα απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου παρουσία φωτοκαταλύτη σε συγκέντρωση 0,01 g/L και 0,025 g/L (Chem=χημικά παραγόμενα σωματίδια, Bio=βιολογικά παραγόμενα σωματίδια).....	35
Σχήμα 8 – Συγκριτική απόδοση φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης μπλε του μεθυλενίου 10^{-5} M με 0,01 g/L καταλύτη σε 60 min	37
Σχήμα 9 – Συγκριτική απόδοση φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης μπλε του μεθυλενίου 10^{-5} M με 0,025 g/L καταλύτη σε 60 min	37
Σχήμα 10 – Φάσματα απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου (M.B.) παρουσία χημικά παραγόμενων σωματιδίων φωτοκαταλύτη (σε συγκέντρωση 0,01 g/L) που υπέστησαν θερμική επεξεργασία στο αυτόκλειστο 2 – M(2hrs), 4 – M(4hrs) και 6 ώρες – M(6hrs)	40

Σχήμα 11 – Συγκριτική απόδοση φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης μπλε του μεθυλενίου 10^{-5} M για τα μείγματα χημικών σωματιδίων (0,01 g/L).....	41
Σχήμα 12 – Φάσμα απορρόφησης μπλε του μεθυλενίου σε διαδοχικές δοκιμές φωτοκατάλυσης με χημικά παραγόμενα σωματίδια (0,025 g/L) μετά από 60 λεπτά.....	42
Σχήμα 13 – Απόδοση αποικοδόμησης μπλε του μεθυλενίου με επαναχρησιμοποιούμενα χημικά παραγόμενα σωματίδια (0,025 g/L).....	43
Σχήμα 14 – Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου (πάνω) και του ολικού χρωμίου (κάτω) παρουσία φωτοκαταλύτη (Chem=χημικά παραγόμενα σωματίδια, Bio=βιολογικά παραγόμενα σωματίδια).....	46
Σχήμα 15 – Συνεισφορά φαινομένων ρόφησης και φωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου (πάνω) και του ολικού χρωμίου (κάτω) παρουσία φωτοκαταλύτη (Chem=χημικά παραγόμενα σωματίδια, Bio=βιολογικά παραγόμενα σωματίδια).....	47
Σχήμα 16 – Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου παρουσία χημικά παραγόμενου φωτοκαταλύτη χωρίς ακτινοβολία (απουσία φωτός).....	50
Σχήμα 17 – Ποσοστιαία μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου παρουσία χημικά παραγόμενου φωτοκαταλύτη χωρίς ακτινοβολία (απουσία φωτός).....	50

1 Θεωρητικό μέρος

1.1 Υγρά απόβλητα

Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι ζωτικής σημασίας για τη διατήρηση της ευημερίας των ανθρώπινων κοινωνιών και των διαφόρων οικοσυστημάτων που τις περιβάλλουν. Καθώς οι πληθυσμοί, συνεχίζουν και θα συνεχίσουν να αυξάνονται, αυξάνεται και ο όγκος των παραγόμενων αποβλήτων, αυξάνοντας, έτσι, την ανάγκη για αποτελεσματικότερες λύσεις επεξεργασίας. Η διάθεση ανεπεξέργαστων λυμάτων μπορεί να οδηγήσει σε ρύπανση των υδάτινων πόρων, προκαλώντας σοβαρούς κινδύνους για την υγεία, έχοντας παράλληλα σοβαρές συνέπειες για το περιβάλλον, αναδεικνύοντας, έτσι, τη σημασία ύπαρξης κατάλληλων συστημάτων επεξεργασίας. Οι παραδοσιακές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων έχουν κάνει σημαντικά βήματα για τον μετριασμό αυτών των ζητημάτων. Ωστόσο, η πολυπλοκότητα των σύγχρονων ρύπων απαιτεί καινοτόμες λύσεις, αποτελεσματικές και παράλληλα, φιλικές προς το περιβάλλον. Είναι σημαντικό για τις κυβερνήσεις, τις κοινότητες και τις βιομηχανίες να υπάρξει χρηματοδότηση και να δοθεί προτεραιότητα στην ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών και υποδομών επεξεργασίας λυμάτων. Τα οικονομικά, περιβαλλοντικά και κοινωνικά οφέλη της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι σαφή, υπογραμμίζοντας τη σημασία των συνεχών επενδύσεων σε καινοτόμες τεχνολογίες και πρακτικές επεξεργασίας (Mishra & Sundaram, 2023).

1.1.1 Μπλε του μεθυλενίου

Οι χρωστικές ουσίες είναι οι έγχρωμες αρωματικές οργανικές ενώσεις που απορροφούν το φως και προσδίδουν χρώμα στην ορατή περιοχή. Λόγω των διάφορων ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανίες. Ένα από τα υλικά με τη μεγαλύτερη κατανάλωση στη βιομηχανία των χρωστικών είναι το μπλε του μεθυλενίου (Methylene Blue, M.B.). Το 1800, πραγματοποιείται για πρώτη φορά η σύνθεση του μπλε του μεθυλενίου από τον Heinrich Caro. Πρόκειται, για μια αρωματική ετεροκυκλική χρωστική με μοριακό βάρος 319.85 g/mol και με μοριακό τύπο $C_{16}H_{18}N_3ClS$. Το μπλε του μεθυλενίου είναι μια στερεή, άοσμη, σκούρα μπλε σκόνη και δίνει ένα μπλε διάλυμα όταν διαλύεται σε νερό. Πρόκειται, για μια καρκινογόνο ουσία, η οποία όταν απελευθερώνεται στο υδάτινο περιβάλλον επιφέρει δυσμενείς αλλαγές στα οικοσυστήματα. Ένα από τα φαινόμενα που μπορεί να προκαλέσει η συγκεκριμένη χρωστική, είναι ο ευτροφισμός, ο οποίο παρατηρείται λόγω της ύπαρξης οργανικής ύλης και θρεπτικών όπως πχ τα φωσφορικά. Ο υδάτινος αποδέκτης υποβαθμίζεται κύρια λόγω της κατανάλωσης του διαλυμένου οξυγόνου κατά την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης, βλάπτοντας σοβαρά την υδρόβια χλωρίδα και πανίδα, επηρεάζοντας έμμεσα και τον άνθρωπο (Cheng et al., 2020; Makeswari & Saraswathi, 2020; Pomicpic, Dancel, Cabalar, & Madrid, 2020; Sabar et al., 2020; Wei et al., 2019).

Τα τελευταία χρόνια, η φωτοκατάλυση οργανικών ρύπων, όπως το μπλε του μεθυλενίου, αναδεικνύεται, ως μια οικονομικά αποδοτική, φιλική προς το περιβάλλον και εύκολη τεχνική για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων (Ahmad et al., 2015; Khan, Khan, Usman, Imran, & Saeed, 2020).

1.1.2 Εξασθενές χρώμιο

Η έντονη παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, έχει αναδειχθεί σε σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, συγκεντρώνοντας την προσοχή ερευνητών, ρυθμιστικών αρχών και βιομηχανιών. Το εξασθενές χρώμιο ενέχει σημαντικούς κινδύνους τόσο για την ανθρώπινη υγεία όσο και για το περιβάλλον, καθώς χαρακτηρίζεται τοξικό και καρκινογόνο. Η παρουσία του στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα, που προέρχονται από διάφορες διαδικασίες βιομηχανικής παραγωγής, απαιτεί άμεση προσοχή και ολοκληρωμένες στρατηγικές μετριασμού των επιπτώσεων του. Τα χρωμικά και διχρωμικά άλατα, στα οποία περιέχεται είναι σταθερές ενώσεις και παράλληλα, αρκετά ισχυρά οξειδωτικά. Το Cr(VI) μπορεί να παραμείνει στις πηγές νερού, θέτοντας σε κίνδυνο την υδρόβια ζωή και την ανθρώπινη υγεία. Είναι αναγνωρισμένο καρκινογόνο, ενώ ακόμα και χαμηλή έκθεση συνδέεται με καρκίνο και άλλα προβλήματα υγείας, καθώς εισέρχεται μέσω της κυτταρικής μεμβράνης, λόγω της δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα. Επιπλέον, η κινητικότητα του, υποδηλώνει ότι η ρύπανση μπορεί να εξαπλωθεί, επηρεάζοντας μεγαλύτερες περιοχές, υπόγειους υδροφόρους και εδάφη (Alvarez, Bravo Gómez, & Hernández Zavala, 2021; GracePavithra, Jaikumar, Kumar, & SundarRajan, 2019; Vaioroulou & Gikas, 2020).

Οι ρυθμιστικοί φορείς επιβάλλουν αυστηρά όρια για το Cr(VI) στα υγρά απόβλητα, απαιτώντας συμμόρφωση από τις βιομηχανίες. Η μη συμμόρφωση δεν οδηγεί μόνο σε νομικά προβλήματα, αλλά θέτει επίσης σε κίνδυνο το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο έχει εκδόσει μια σειρά κανονισμών που σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με τα όρια απόρριψης του χρωμίου. Ωστόσο, η Ευρωπαϊκή Ένωση, δεν έχει θεσπίσει καθολικά όριο απόρριψης του εξασθενούς χρωμίου και μόνη προϋπόθεση αποτελεί η αναφορά των περιπτώσεων όπου το συνολικό χρώμιο στα ύδατα από οποιαδήποτε μεμονωμένη εγκατάσταση υπερβαίνει τα 50 kg/έτος. Κάθε κράτος μέλος της Ε.Ε. υιοθετεί τους δικούς της κανόνες και κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με την απόρριψη του χρωμίου σε υδάτινο περιβάλλον. Η Ελλάδα, συγκεκριμένα, έχει θεσπίσει όρια αποκλειστικά για την απόρριψη του ολικού χρωμίου, ενώ δεν υπάρχει αντίστοιχο ρυθμιστικό πλαίσιο για το εξασθενές (Vaioroulou & Gikas, 2020).

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) με γνώμονα τη δημόσια υγεία, έχει επικεντρωθεί στη θέσπιση ορίων σε σχέση με τη συγκέντρωση ρύπων στις πηγές πόσιμου νερού. Από το 1958, ο ΠΟΥ, στα διεθνή πρότυπα για το πόσιμο νερό, συνιστά ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση για το Cr(VI) τα 0,05 mg/L. Ωστόσο, λόγω των αναλυτικών περιορισμών στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, η παραπάνω συγκέντρωση, πρακτικά, εφαρμόζεται για το ολικό χρώμιο. Ακόμα, κρίνεται σκόπιμο να επισημανθεί πως η τελευταία κατευθυντήρια γραμμή, έχει δημοσιευθεί το 2003 και έκτοτε δεν έχει αναθεωρηθεί, παρά τα δεδομένα που έχουν προκύψει από μεταγενέστερες μελέτες. Σε επίπεδο Ηνωμένων Εθνών, ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας παρέχει επίσης συστάσεις για τη συγκέντρωση Cr στο νερό που χρησιμοποιείται για τη γεωργία και την κτηνοτροφία. Συγκεκριμένα, προτείνεται όριο 0,1 mg/L για τη συγκέντρωση ολικού χρωμίου στο νερό αρδευτικής χρήσης. Τέλος, όσον αφορά τις Ηνωμένες Πολιτείες, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος εφαρμόζει από το 1991, όριο 0,1 mg/L για τη συγκέντρωση ολικού χρωμίου

στο πόσιμο νερό, δίχως όμως, να υπάρχει διάκριση και διαφοροποίηση, όσον αφορά την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου (Alvarez et al., 2021).

Η επείγουσα ανάγκη αντιμετώπισης της ρύπανσης από Cr(VI) δεν μπορεί να υποτιμηθεί. Οι συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, χαρακτηρίζονται ως απαιτητικές σε πόρους, γεγονός που υπογραμμίζει την ανάγκη για καινοτόμες λύσεις.

1.2 Η φωτοκατάλυση ως μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Η αναζήτηση νέων, αποτελεσματικών, πράσινων μεθόδων, αλλά και η ανάπτυξη νέων υλικών έχει φέρει στο προσκήνιο της βιώσιμης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τη φωτοκατάλυση. Ο όρος «κατάλυση» εμφανίζεται πρώτη φορά το 1835 από τον Σουηδό χημικό Berzelius, προσπαθώντας να περιγράψει αντιδράσεις μετατροπής και διάσπασης συγκεκριμένων ουσιών. Έπειτα, το 1911, για πρώτη φορά, εμφανίζεται σε διάφορες επιστημονικές έρευνες ο όρος «φωτοκατάλυση». Συγκεκριμένα, στη Γερμανία, ο χημικός Eibner ενσωματώνει την έννοια αυτή στις μελέτες του σχετικά με την αποδόμηση του μπλε της Πρωσίας. Ωστόσο, σημείο αιχμής για τη φωτοκατάλυση, αποτελεί το 1972 όπου οι Fujishima και Honda επιτυγχάνουν τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού, με χρήση φωτοηλεκτροδίου TiO_2 και υπεριώδη ακτινοβολία (Fujishima & Honda, 1972).

Η φωτοκατάλυση είναι μια διαδικασία κατά την οποία το φως, συχνά με τη μορφή υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας, χρησιμεύει ως καταλύτης για την έναρξη ή την επιτάχυνση χημικών αντιδράσεων που διαφορετικά θα απαιτούσαν αυξημένες θερμοκρασίες, διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης ή μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης. Η συγκεκριμένη τεχνική αξιοποιεί την ενέργεια των φωτονίων για την ενεργοποίηση ενός εξειδικευμένου υλικού γνωστού ως φωτοκαταλύτη, θέτοντας τις βάσεις για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε θέματα περιβαλλοντικής αποκατάστασης, παραγωγής ενέργειας, αυτοκαθαρισμού επιφανειών και προηγμένης σύνθεσης. Η αντίδραση πραγματοποιείται ταχύτερα με τον καταλύτη επειδή απαιτείται λιγότερη ενέργεια ενεργοποίησης από ό,τι χωρίς την παρουσία του καταλύτη. Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) είναι η ενέργεια, η οποία πρέπει να ξεπεραστεί για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση (Ahmad Farid et al., 2018; Ibrahim et al., 2020). Η θερμοδυναμική και τα προϊόντα της καταλυόμενης αντίδρασης παραμένουν ίδια (Sinar Mashuri et al., 2020).

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις μπορούν να διακριθούν σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Ομογενείς: περιλαμβάνουν τη χρήση ενός καταλύτη ο οποίος βρίσκεται στην ίδια φάση με τα αντιδρώντα. Στην ομογενή φωτοκατάλυση, ο καταλύτης είναι συνήθως μια διαλυτή ένωση που μπορεί να απορροφήσει φως και στη συνέχεια να μεταφέρει ενέργεια στα αντιδρώντα στο διάλυμα, οδηγώντας σε χημικές αντιδράσεις που δεν θα μπορούσαν να προκύψουν απουσία του καταλύτη και του φωτός.
- Ετερογενείς: περιλαμβάνουν τη χρήση ενός καταλύτη που βρίσκεται σε διαφορετική φάση, συνήθως στερεή, από τα αντιδρώντα, τα οποία βρίσκονται συνήθως σε υγρή ή αέρια φάση. Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, ο καταλύτης είναι συνήθως ένα στερεό υλικό με συγκεκριμένες ιδιότητες που του επιτρέπουν να απορροφά φωτόνια, από μια πηγή φωτός όπως το υπεριώδες ή το ορατό φως, αξιοποιώντας την ενέργεια αυτή για την έναρξη ή τη διευκόλυνση χημικών αντιδράσεων στην περιβάλλουσα υγρή ή αέρια φάση.

Ο Πίνακας 1 παρουσιάζει συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης (Ahmad Farid et al., 2017; Mahlambi, Ngila, & Mamba, 2015; Munonde & Nomngongo, 2023; Sinar Mashuri et al., 2020).

Πίνακας 1 – Σύγκριση ομογενούς και ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Ομογενής φωτοκατάλυση	Ετερογενής φωτοκατάλυση
Υψηλή αντιδραστικότητα καταλύτη	Χαμηλή αντιδραστικότητα καταλύτη
Εφαρμογή σε ευρύ φάσμα χημικών μετασχηματισμών	Εφαρμογή σε ευρύ φάσμα αντιδράσεων
Ακριβής έλεγχος συνθηκών αντίδρασης	Μικρότερος περιβαλλοντικός αντίκτυπος
Δύσκολος διαχωρισμός του καταλύτη	Εύκολος διαχωρισμός του καταλύτη
Λιγότερο σταθερός καταλύτης	Περιορισμοί στη μεταφορά μάζας
Εφαρμογή κυρίως αποκλειστικά στην υγρή φάση	Πολύπλοκη προετοιμασία καταλύτη

Η ομογενής φωτοκατάλυση περιλαμβάνει καταλύτες και αντιδρώντα στην ίδια φάση, επιτρέποντας υψηλή αντιδραστικότητα, ακριβή έλεγχο των συνθηκών αντίδρασης και ευελιξία σε ένα ευρύ φάσμα χημικών μετασχηματισμών. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας από τον καταλύτη στα αντιδρώντα, με αποτέλεσμα γρήγορους ρυθμούς αντίδρασης. Ωστόσο, συνοδεύεται από προκλήσεις, όπως η δυσκολία διαχωρισμού του καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης, πιθανά προβλήματα με τη σταθερότητα του καταλύτη, ενώ περιορίζεται, κυρίως, σε αντιδράσεις που βρίσκονται στην υγρή φάση. Επιπλέον, η ομογενής φωτοκατάλυση απαιτεί συχνά εξειδικευμένες διατάξεις και τεχνικές αντίδρασης. Αντίθετα, η ετερογενής φωτοκατάλυση χρησιμοποιεί κατά βάση στερεούς καταλύτες, προσφέροντας πλεονεκτήματα όπως η εύκολη ακινητοποίηση του καταλύτη. Ακόμα, υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής τόσο σε αντιδράσεις σε υγρή όσο και σε αέρια φάση, έχοντας, παράλληλα, μικρότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Οι στερεοί καταλύτες μπορούν εύκολα να διαχωριστούν από το μείγμα της αντίδρασης, απλοποιώντας σε πολλές περιπτώσεις την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη. Ωστόσο, η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να παρουσιάζει χαμηλότερη αντιδραστικότητα σε σύγκριση με την ομογενή, κυρίως επειδή τα αντιδρώντα πρέπει να έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια του καταλύτη. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε περιορισμούς στη μεταφορά μάζας και δυνητικά σε βραδύτερους ρυθμούς αντίδρασης. Επιπλέον, η προετοιμασία και η επιλογή των στερεών καταλυτικών υλικών μπορεί να είναι αρκετά πιο πολύπλοκη και να απαιτεί ιδιαίτερη προετοιμασία.

1.3 Φωτοκαταλύτες

1.3.1 Διοξείδιο του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου και η φωτοκατάλυση είναι στενά συνδεδεμένα στο πεδίο των προηγμένων υλικών και της περιβαλλοντικής επιστήμης. Ουσιαστικά, η εργασία των Fujishima και Honda, στις αρχές της δεκαετίας του 70, αποτελεί ορόσημο, ως προς την χρήση και αξιοποίηση της τιτανίας (Fujishima & Honda, 1972). Η πρωτοποριακή τους

έρευνα, ανέδειξε την αξιοσημείωτη ικανότητα του TiO_2 ως προς την ηλεκτροχημική φωτόλυση του νερού, ανοίγοντας, παράλληλα, νέα πεδία έρευνας. Συνακόλουθα, έκτοτε αποτελεί, τον πιο ευρέως μελετημένο σε νανοκλίμακα καταλύτη στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων (Soleimani, Ghasemi, Mohammadi Ziarani, Karimi-Maleh, & Badiei, 2021).

Το τιτάνιο (Ti) αποτελεί ένα από τα από τα στοιχεία που βρίσκονται σε αφθονία στη γη. Παράλληλα, απαντάται κυρίως σε ορυκτά όπως το ρουτίλιο, ο ανατάσης, ο μπρουκίτης, το λευκοξένιο και ο ιλμενίτης και δεν βρίσκεται αδέσμευτο σε άλλα στοιχεία. Η παγκόσμια αγορά διοξειδίου του τιτανίου έφτασε περίπου τους 4,8 εκατομμύρια τόνους το 2022, ενώ προβλέπεται να υπάρξει μικρή αύξηση τα επόμενα χρόνια (Ungureanu, Biris, Vladut, & Zăbavă, 2019).

Το TiO_2 είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό με μεγάλο ενεργειακό διάκενο. Το ενεργειακό διάκενο του TiO_2 είναι μεγαλύτερο από 3 eV (~3,0 για το ρουτίλιο και ~3,2 για τον ανατάση), καθιστώντας έτσι το καθαρό TiO_2 κυρίως ενεργό για το υπεριώδες φως (Luttrell et al., 2014). Το ευρύ ενεργειακό διάκενο απαιτεί υπεριώδες φως κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, επειδή μόνο ένα μικρό κλάσμα της ηλιακής ενέργειας (4-5%) προσροφάται, οδηγώντας σε αναποτελεσματική φωτοκαταλυτική αντίδραση κατά τη χρήση του ηλιακού φωτός (Qian et al.).

Πίνακας 2 – Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα TiO_2

Πλεονεκτήματα TiO_2	Μειονεκτήματα TiO_2
Μη τοξικό	Αναποτελεσματική χρήση ορατού φωτός
Βιολογικά και χημικά αδρανές	Συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων
Οικονομικό και εύκολα διαθέσιμο	Χαμηλή ρόφηση οργανικών ρύπων
Υψηλή διαφάνεια στο ορατό φως	Δύσκολη η ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων
Δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης	Δύσκολη ανάκτηση των νανοσωματιδίων

Η εφαρμογή του διοξειδίου του τιτανίου στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων μπορεί να επιφέρει αρκετά αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα, ωστόσο υπάρχουν και αρκετές προκλήσεις. Η φωτοκατάλυση του TiO_2 ξεχωρίζει για την εξαιρετική της αποτελεσματικότητα στη διάσπαση οργανικών ρύπων καθιστώντας την ένα ισχυρό εργαλείο για την επίτευξη καθαρότερων πηγών νερού. Η αποδοτικότητά της ενισχύεται περαιτέρω από τη φυσική αφθονία του TiO_2 , ενώ η χημική της σταθερότητα εξασφαλίζει ότι δεν εισάγει πρόσθετους ρύπους στο επεξεργασμένο νερό. Επιπλέον, το TiO_2 είναι βιολογικά και χημικά αδρανές, γεγονός που το καθιστά ασφαλή επιλογή για διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων, με ελάχιστο κίνδυνο για τα υδάτινα οικοσυστήματα, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί (Ungureanu et al., 2019). Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του TiO_2 .

Παράλληλα, όμως υπάρχουν διάφορα μειονεκτήματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Η φωτοκατάλυση του TiO_2 βασίζεται κατά κύριο λόγο στην υπεριώδη (UV) ακτινοβολία, γεγονός που μπορεί να περιορίσει την αποτελεσματικότητά της σε περιβάλλοντα με χαμηλή φυσική έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία ή σε εσωτερικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας

λυμάτων όπου επικρατεί το ορατό φως. Επιπλέον, η ανάκτηση των νανοσωματιδίων λόγω της κοκκομετρίας τους, αποδεικνύεται αρκετά απαιτητική, ενώ συχνά παρατηρούνται και φαινόμενα συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων αυτών. Ακόμα, δύσκολη χαρακτηρίζεται η ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων, γεγονός που μπορεί να μειώσει την αποτελεσματικότητά της τιτανίας. Τέλος, η τιτανία λόγω της μορφολογίας της, δεν ενδείκνυται για τη ροφητική της ικανότητα, ειδικά στην περίπτωση οργανικών ρύπων.

1.3.2 Χαλκονίδια χαλκού

Τα χαλκονίδια, αποτελούν μια κατηγορία χημικών ενώσεων, τα οποία τα τελευταία χρόνια έχουν βρεθεί στο επίκεντρο της έρευνας σε εκτεταμένους τομείς της χημείας, της περιβαλλοντικής μηχανικής και της επιστήμης των υλικών. Τα στοιχεία της ομάδας 16 του περιοδικού πίνακα, που περιλαμβάνει το οξυγόνο, το θείο, το σελήνιο, το τελλούριο και το πολώνιο χαρακτηρίζονται ως χαλκονίδια. Πρακτικά, ωστόσο, το σελήνιο και το τελλούριο είναι μεταλλοειδή ημιαγωγοί, το οξυγόνο και το θείο κατηγοριοποιούνται ως αμέταλλα και το πολώνιο κατηγοριοποιείται ως ραδιενεργό μέταλλο (Coughlan et al., 2017). Τα μεταλλικά χαλκονίδια μετάπτωσης περιλαμβάνουν τα τελλουρίδια, τα σουλφίδια και τα σεληνίδια, που συμβολίζονται ως M-τελλουρίδια, M-θειούχα και M-σεληνίδια, όπου M = μέταλλα μετάπτωσης.

Παράλληλα, στο πεδίο της νανοτεχνολογίας τα νανοσωματίδια μετάλλου χαλκονιδίου έχουν αναδειχθεί ως πολλά υποσχόμενα υλικά για ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών και τεχνολογικών εφαρμογών μεταξύ των οποίων και η επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Ως νανοσωματίδιο, ορίζεται η δομή ύλης που έχει μέγεθος που κυμαίνεται από 1 έως 100 νανόμετρα. Η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας έχει καταστήσει σχεδόν απεριόριστες τις δυνατότητες τροποποίησης των υλικών για τη βελτίωση των χρήσιμων ιδιοτήτων τους. Η έρευνα, γενικότερα, έχει στραφεί προς την σύνθεση νανοσωματιδίων μετάλλου χαλκονιδίου, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους στη ναοκλίμακα. Ωστόσο, τα χαλκονίδια χαλκού, που αποτελούν μεγάλο κομμάτι της παρούσας διπλωματικής, έχουν αναδειχθεί ως υποσχόμενοι φωτοκαταλύτες λόγω των πλεονεκτικών ιδιοτήτων τους και της περιβαλλοντικής τους συμβατότητας (Amrillah et al., 2023; Coughlan et al., 2017; Yun, Zhu, Yuan, Sun, & Li, 2020).

Στα χαλκονίδια Cu των μετάλλων μετάπτωσης, παρατηρείται έντονη ανάμιξη των s και p τροχιακών σθένους του χαλκονιδίου με τα εξωτερικά s και p τροχιακά των μετάλλων, με αποτέλεσμα να έχουν περισσότερο ομοιοπολικό παρά ιοντικό χαρακτήρα. Επιπλέον, οι μικρές διαφορές μεγέθους και ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των μετάλλων και των χαλκονιδίων, η ικανότητα σχηματισμού δεσμών χαλκονιδίου-χαλκονιδίου και η δυνατότητα δεσμών μετάλλου-μετάλλου εντός της δομής, επιτρέπουν μεγάλη ποικιλομορφία στη στοιχειομετρία και τις κρυσταλλικές δομές και τις συνακόλουθες λειτουργικές ιδιότητες (Regulacio & Han, 2016; Reiss, Carrière, Lincheneau, Vaure, & Tamang, 2016).

Τα χαλκονίδια χαλκού διαθέτουν μια μοναδική δομή ενεργειακού διάκενου που τους επιτρέπει να απορροφούν ένα ευρύ φάσμα φωτός, ενώ παράλληλα οι συγκεκριμένες δομές είναι μη τοξικές και περιβαλλοντικά φιλικές. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι κρίσιμο για τη φωτοκατάλυση, καθώς επιτρέπει την ενεργοποίηση ενός ευρέος φάσματος φωτονίων για καταλυτικές αντιδράσεις. Η απορρόφηση φωτονίων δημιουργεί ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, τα

οποία είναι απαραίτητα για την έναρξη χημικών αντιδράσεων. Επιπλέον, μία ιδιότητα των χαλκονιδίων του χαλκού είναι η καταλυτική τους δράση. Συγκεκριμένα, η επιφάνεια αυτών των νανοσωματιδίων παρέχει ενεργά κέντρα όπου μπορούν να λάβουν χώρα χημικές αντιδράσεις, διευκολύνοντας, έτσι την αποικοδόμηση οργανικών ρύπων και τη διάσπαση νερού για την παραγωγή υδρογόνου.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των χαλκονιδίων Cu αξιοποιείται κυρίως, σε ερευνητικό επίπεδο, για την παραγωγή ηλιακών καυσίμων και στην αποικοδόμηση ρύπων. Για τις εφαρμογές αυτές, προτείνεται η χρήση $Cu_{2-x}S$, με διακριτές τιμές x , έναντι των υπόλοιπων χαλκονιδίων χαλκού, η οποία και διαθέτει ημιμεταλλικό χαρακτήρα. Υπάρχουν διάφορα πλεονεκτήματα της χρήσης των σουλφιδίων στον τομέα της φωτοκατάλυσης, συμπεριλαμβανομένου του χαμηλότερου κόστους παραγωγής τους, ενώ γενικότερα παρουσιάζουν μεγαλύτερη χημική σταθερότητα. Ειδικότερα, τα σουλφίδια παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω των τυπικά υψηλότερων ενεργειακών διακένων (Coughlan et al., 2017; Okpara, Olalekan, Wojuola, & Onwudiwe, 2023). Έχουν αναφερθεί διαφορετικές μορφολογικές δομές CuS με διαφορετικές τιμές ενεργειακού διακένου, όπως 1,88, 2,06, 2,08 και 2,16 eV. Συγκεκριμένα, για νανοσωματίδια CuS , νανοσωλήνες, μικροσφαιρίδια και νανοπλακίδια, αντίστοιχα (Sudhaik et al., 2022). Αυτό εξασφαλίζει φορείς φορτίου με υψηλότερα χημικά δυναμικά, τα οποία μπορούν να ενεργοποιήσουν ή και να διευκολύνουν τη χημική αντίδραση, μειώνοντας παράλληλα το εύρος του χρησιμοποιούμενου ηλιακού φάσματος (El-Gendy, El-Bery, Farrag, & Fouad, 2023).

1.3.3 Διοξείδιο του τιτανίου με πρόσμιξη θειούχου χαλκού

Η πρόσμιξη (doping) είναι μια προσέγγιση κατά την οποία επιδιώκεται η σκόπιμη μεταβολή των φυσικών, χημικών, οπτικών, ηλεκτρικών και βιολογικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων με σκοπό τη βελτίωση των εφαρμογών τους (Shenoy, Rama, Govindan, & Naha, 2022). Οι προσμίξεις στα νανοσωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου έχουν ιδιαίτερη επιστημονική σημασία στο πεδίο των φωτοκαταλυτικών εφαρμογών. Η φωτοκατάλυση με τη συμμετοχή του διοξειδίου του τιτανίου είναι μια ετερογενής διεργασία. Στις διεργασίες ετερογενούς φωτοκατάλυσης, η επιφάνεια παίζει τον κύριο ρόλο, ενώ το δυναμικό οξειδοαναγωγής των φορέων φορτίου είναι επίσης αρκετά σημαντικό (Khlyustova et al., 2020). Πρακτικά, οι εκάστοτε τροποποιήσεις επιτυγχάνονται με την ελεγχόμενη εισαγωγή ξένων στοιχείων ή μορίων στη δομή του πλέγματος του TiO_2 . Ο κύριος σκοπός της πρόσμιξης είναι να μετριάσει ή να μειώσει το ενεργειακό διάκενο με την εισαγωγή των ενδιάμεσων ενεργειακών επιπέδων στο TiO_2 , έτσι ώστε να είναι δυνατή η μετάβαση ηλεκτρονίων με χαμηλή ενέργεια διέγερσης. Αυτό, έχει ως αποτέλεσμα να ενισχυθεί σημαντικά η συνολική απόδοση του TiO_2 . Παράλληλα, μέσω κατάλληλων προσμίξεων διευρύνεται η ικανότητα απορρόφησης του TiO_2 , καθιστώντας το αποτελεσματικό κάτω από το ορατό φως, το οποίο είναι άφθονο στις φυσικές πηγές φωτός. Αυτή η διεύρυνση του εύρους της φωτοαπόκρισης, καθιστά την χρήση των νανοσωματιδίων πιο εφαρμόσιμη, για ένα πλήθος οργανικών ρύπων. Επιπλέον, μια κατάλληλη πρόσμιξη επιφέρει τροποποιήσεις στην ηλεκτρονική δομή του TiO_2 . Αυτή η μεταβολή βοηθά στο διαχωρισμό και τη μετακίνηση των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, τα οποία είναι ζωτικής σημασίας για την προώθηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Με την ελαχιστοποίηση του ανασυνδυασμού, περισσότεροι από αυτούς τους φορείς φορτίου

συμμετέχουν στις επιθυμητές χημικές διεργασίες, ενισχύοντας σημαντικά την απόδοση. Τέλος, τα νανοσωματίδια TiO_2 με κατάλληλη πρόσμιξη, μπορεί να εμφανίσουν αυξημένη σταθερότητα, ανθεκτικότητα και παρατεταμένη διάρκεια ζωής σε αντιστοιχία με το καθαρό TiO_2 (Basavarajappa et al., 2020; Chen et al., 2020; Dubey, Jadkar, & Bhorde, 2021; Mertah et al., 2023; Piątkowska, Janus, Szymański, & Mozia, 2021; Shenoy et al., 2022).

Ωστόσο, παρόλο που το ενεργειακό διάκενο του TiO_2 μπορεί να μειωθεί με την πρόσμιξη μετάλλων ή και μη μετάλλων για να αυξηθεί η περιοχή μηκών κύματος στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα των φωτονίων που μπορούν να απορροφηθούν και να προκαλέσουν αντίστοιχες διεγέρσεις. Παράλληλα, δημιουργούνται νέα κέντρα ανασυνδυασμού, τα οποία και μειώνουν τελικώς την απόδοση, με εναλλακτικό ανασυνδυασμό των φορέων φορτίου. Αντιθέτως, όμως, τα νανοσωματίδια CuS/TiO_2 θεωρείται ότι είναι ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης για την αποικοδόμηση ρύπων, καθώς ένας ετεροδεσμός CuS/TiO_2 σχηματίζει μια διαμόρφωση ενεργειακού διακένου τύπου II που διευκολύνει τον διαχωρισμό των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου (Chandra, Bhunia, & Pradhan, 2018; Hou et al., 2015; Shah, Sajjad, Hou, Rahman, & Shah, 2022). Στη διαμόρφωση τύπου-II, οι θέσεις της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους είναι μετατοπισμένες μεταξύ δύο ημιαγωγών (El-Gendy et al., 2023). Κατά τη διέγερση, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια του CuS μετακινούνται προς τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , καθώς η ενέργεια της ζώνης σθένους του TiO_2 είναι χαμηλότερη από εκείνη του CuS , ενώ οι φωτοπαραγόμενες οπές του TiO_2 μετακινούνται προς τη ζώνη σθένους του CuS , διευκολύνοντας έτσι το διαχωρισμό των φορέων φορτίου (Selinsky, Ding, Faber, Wright, & Jin, 2013). Τέλος, ο έλεγχος και η εύρεση της βέλτιστης τιμής της κατά βάρους περιεκτικότητας CuS και της αναλογίας CuS/TiO_2 , μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερη φωτοκαταλυτική ικανότητα (F. Zhou, Zhang, Wang, Yu, & Yuan, 2022). Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, με αφορμή τα αποτελέσματα διαφόρων ερευνών επιλέγεται 1% κατά βάρος περιεκτικότητα CuS , καθώς παρουσιάζεται ως εκείνη με την οποία επιτυγχάνεται η βέλτιστη δυνατή απόδοση (Barrera Rendón, Obregón, & Glez, 2022; Wang et al., 2013).

2 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, επιχειρήθηκε να διερευνηθεί η δυνατότητα βιολογικά παραγόμενων σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ να δρουν φωτοκαταλυτικά για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με επιλεγμένους οργανικούς και ανόργανους ρυπαντές. Για τη σύνθεση των σωματιδίων αυτών, αξιοποιήθηκε η εκροή συστήματος βιολογικού θειοαναγωγικού αντιδραστήρα που λειτουργεί στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Σχολής ΜΜΜ. Για την αξιολόγηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των σωματιδίων αυτών, πραγματοποιήθηκαν σειρές δοκιμών προκειμένου να διαπιστωθεί η αποικοδόμηση του μπλε του μεθυλενίου και η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από ουδέτερα υδατικά διαλύματα. Οι ίδιες σειρές δοκιμών πραγματοποιήθηκαν και με σωματίδια $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ που παρήχθησαν με χημικό τρόπο καθώς και με καθαρή τιτανία που λειτούργησε ως φωτοκαταλυτικό υλικό αναφοράς.

3 Υλικά και μέθοδοι

Για τον σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παράχθηκαν σωματίδια $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ με χημικό και βιολογικό τρόπο και ακολούθως δοκιμάστηκε η φωτοκαταλυτική τους δράση για την επεξεργασία διαλυμάτων μπλε του μεθυλενίου και εξασθενούς χρωμίου σε κατάλληλη διάταξη. Ως υλικό αναφοράς στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια TiO_2 που διατίθενται στο εμπόριο (Degussa P25).

3.1 Σύνθεση φωτοκαταλυτών

3.1.1 Χημική σύνθεση φωτοκαταλυτών

Η ανάδειξη των ιδιοτήτων, δυνατοτήτων και πιθανών εφαρμογών των νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πολλών και διαφορετικών μεθόδων για τη σύνθεση τους (Barrera Rendón et al., 2022; Navakoteswara Rao et al., 2019; Park et al., 2017; Ratanatawanate, Bui, Vu, & Balkus, 2011; Valadez-Renteria, Barrera-Rendon, Oliva, & Rodriguez-Gonzalez, 2021; Wang et al., 2013; Y. Zhou et al., 2015). Η διαδικασία που ακολουθείται για τη σύνθεση των χημικών σωματιδίων, βασίζεται εν μέρει στη βιβλιογραφία (Wang et al., 2013), ωστόσο έχει προσαρμοστεί κατάλληλα με βάση τον διαθέσιμο εξοπλισμό του εργαστηρίου. Επιπλέον, επιλέγεται η σύνθεση σωματιδίων με περιεκτικότητα σε Cu 1% κατά βάρος καθώς σε διάφορες έρευνες, φαίνεται ότι στην περιεκτικότητα αυτή επιτυγχάνεται η βέλτιστη δυνατή απόδοση (Barrera Rendón et al., 2022; Wang et al., 2013).

Αρχικά, παρασκευάζονται διαλύματα θειουρίας 0,1 M, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ και νιτρικού χαλκού 0,1 M σε Cu^{2+} από $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka). Για να επιτευχθεί αυτό, ζυγίζονται 3.8 g θειουρίας, τα οποία προστίθενται σε 500 mL δις απιονισμένου νερού. Αντίστοιχα, ζυγίζονται 12.08 g ένυδρου νιτρικού χαλκού, τα οποία προστίθενται σε 500 mL δις απιονισμένου νερού.

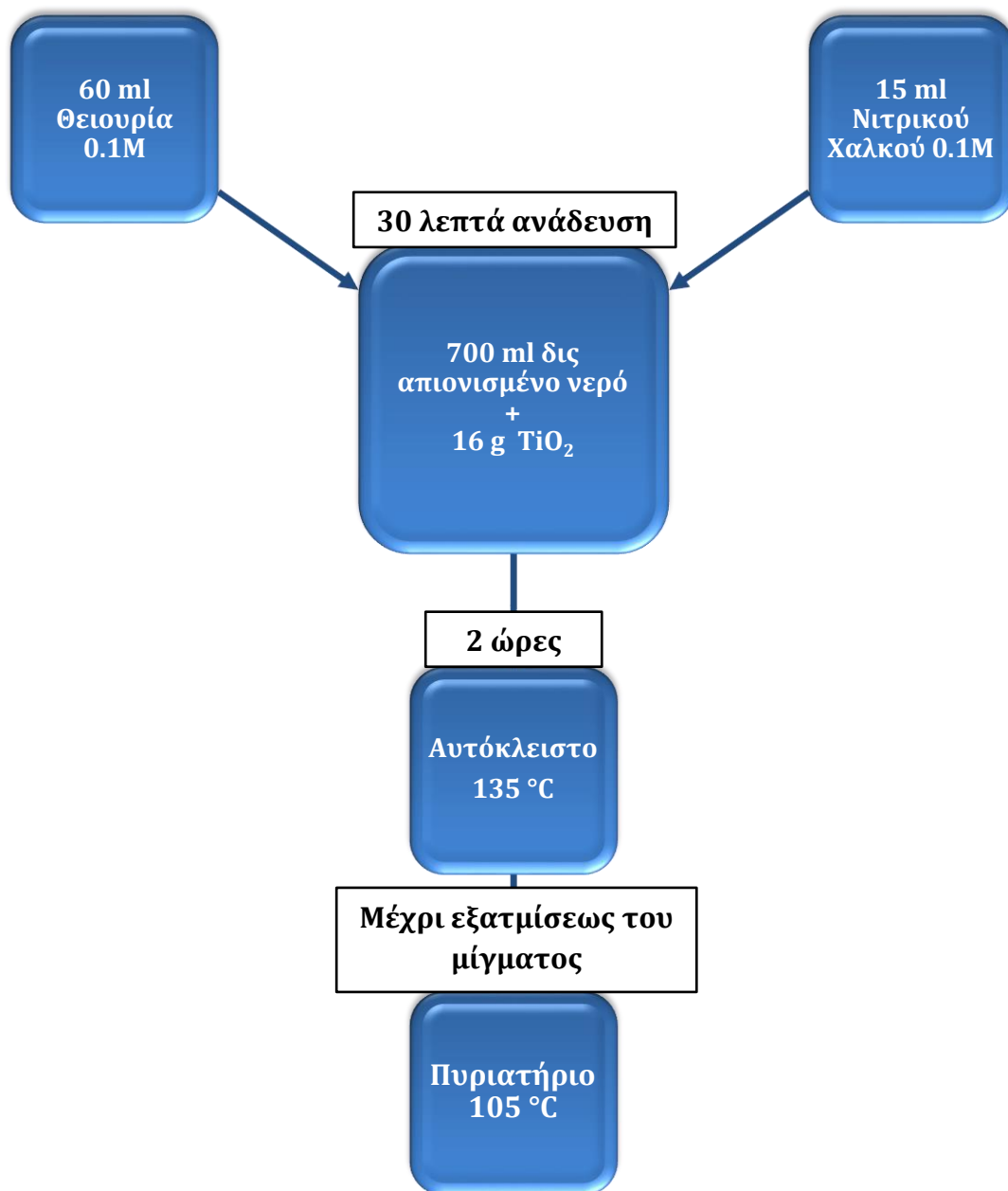
Στη συνέχεια, σε 700 mL δις απιονισμένο νερό προστίθενται 16 g TiO_2 (Degussa P25), τα οποία και αναδεύονται για 30 λεπτά. Έπειτα, στο διάλυμα προστίθενται 60 mL θειουρία και σε μικρές δόσεις 15 mL του διασλύματος του χαλκού. Η αναλογία 1:4 επιλέγεται, ώστε η θειουρία να είναι σε περίσσεια και να αντιδράσει όλη η ποσότητα του χαλκού που προστέθηκε. Για τον ίδιο λόγο, η θειουρία προστίθεται πρώτη. Θεωρείται, ο χαλκός έχει αντιδράσει ποσοτικά.

Ακολούθως, το διάλυμα μεταφέρεται σε κλειστή φιάλη και τοποθετείται σε αυτόκλειστο, για δύο ώρες στους 135 °C. Μετά τις δύο ώρες, στο μείγμα που έχει σχηματιστεί, παρατηρούνται εμφανώς τα παραγόμενα νανοσωματίδια. Συγκεκριμένα, όσο το διάλυμα βρίσκεται σε ηρεμία, τα νανοσωματίδια συγκεντρώνονται στο πυθμένα της φιάλης. Έγινε προσπάθεια να φυγοκεντρηθεί το μείγμα, σε φυγόκεντρο στις 4000 στροφές/λεπτό για 15 λεπτά, ωστόσο υπό τις συνθήκες αυτές δεν πραγματοποιείται διαχωρισμός των αιωρούμενων νανοσωματιδίων από το διάλυμα. Για την παραλαβή των νανοσωματιδίων, το μείγμα μοιράζεται σε ποτήρια ζέσεως και τοποθετείται στο πυραντήριο στους 105°C, έως ότου εξατμιστεί ο διαλύτης και απομείνει η στερεή φάση η οποία λειοτριβείται σε γουδί από αχάτη.

Τα χημικά παραγόμενα σωματίδια αφού ανακτηθούν, ζυγίζονται και το βάρος τους ανέρχεται στα 15.7 g. Η αναμενόμενη ποσότητα, θα έπρεπε να ανέρχεται στα 16.15 g, ωστόσο η μικρή

διαφορά στη μάζα που παρατηρήθηκε, οφείλεται σε απώλειες κατά τη μεταφορά και ανάκτηση των νανοσωματιδίων.

Η διαδικασία της σύνθεσης των σωματιδίων επαναλαμβάνεται εκ νέου καθώς κρίθηκε σκόπιμο να ελεγχθεί η φωτοκαταλυτική δράση του μείγματος σωματιδίων που προκύπτει μετά από τη θερμική επεξεργασία στο αυτόκλειστο. Συγκεκριμένα, κατά την πειραματική διαδικασία ελέγχεται μείγμα το οποίο έχει υποστεί θερμική επεξεργασία για 2, 4 και 6 ώρες αντίστοιχα. Το Σχήμα 1 παρουσιάζει τα στάδια σύνθεσης των σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ με χημικό τρόπο.



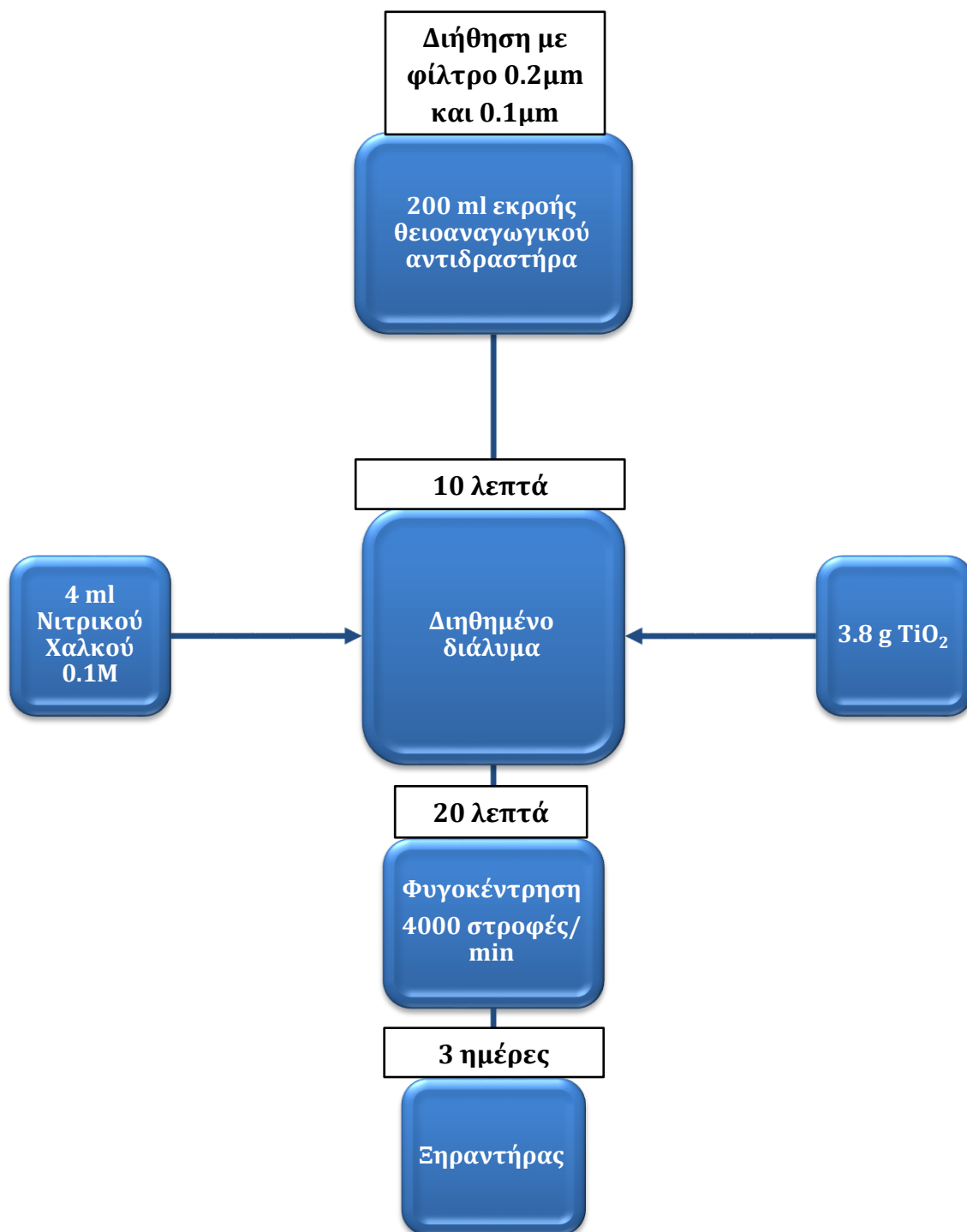
Σχήμα 1 – Διαδικασία σύνθεσης σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ με χημικό τρόπο

3.1.2 Βιολογική σύνθεση φωτοκαταλυτών

Για τον σχηματισμό των βιολογικών σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε ως πηγή θείου η εκροή του θειοαναγωγικού βιολογικού αντιδραστήρα σταθερής κλίνης όπου αξιοποιείται η μεταβολική δραστηριότητα θειοαναγωγικών βακτηρίων. Ο αντιδραστήρας λειτουργεί στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Για τη σύνθεση των βιολογικών σωματιδίων (Σχήμα 2), σκοπός ήταν να επιτευχθεί αντίστοιχα, 1% κατά βάρος περιεκτικότητα CuS όπως και στα χημικά σωματίδια. Αρχικά, λαμβάνονται 200 mL από την εκροή του αντιδραστήρα, τα οποία και διηθούνται υπό κενό. Η διήθηση επιλέγεται ώστε να απομακρυνθούν τα στερεά υπολείμματα που περιέχονται στο υγρό (λεπτομερείς θειούχες ενώσεις μετάλλων που κατακρημνίζονται κατά τη θειοαναγωγική δράση που συντελείται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα). Η διήθηση πραγματοποιείται με αρχικά με φίλτρο πόρων 0,2 μm και στη συνέχεια, το διήθημα διέρχεται από φίλτρο πόρων 0,1 μm . Στο διήθημα προστίθενται 3,8 g TiO_2 υπό ανάδευση. Η ανάδευση συνεχίζεται για 10 λεπτά ώστε το μείγμα να ομογενοποιηθεί. Έπειτα, προστίθενται σταδιακά 4 mL $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 0,1 M ώστε να σχηματιστούν τα σωματίδια $\text{TiO}_2\text{-CuS}$. Το διάλυμα αποσύρεται και φυγοκεντρείται στις 4000 στροφές/λεπτό για 20 λεπτά. Τα σωματίδια που διαχωρίζονται από την υγρή φάση, συλλέγονται και τοποθετούνται σε γυάλινο ξηραντήρα για περίπου 3 ημέρες ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Τέλος, πραγματοποιείται λειοτρίβηση, ζύγιση και αποθήκευση των σωματιδίων. Το βάρος τους ανέρχεται στα 3,7 g και η μικρή, αυτή, απόκλιση από την αναμενόμενη ποσότητα, οφείλεται σε απώλειες κατά τη μεταφορά και ανάκτηση των σωματιδίων.

Στην παραπάνω διαδικασία δεν εφαρμόστηκε θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία (με αυτόκλειστο ή πυριατήριο) λόγω της τάσης των βιολογικά παραγόμενων σωματιδίων να οξειδώνονται εύκολα. Αυτό θα οδηγούσε στην αδρανοποίηση των ιδιοτήτων τους. Το Σχήμα 2 παρουσιάζει τη διαδικασία σύνθεσης σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ με βιολογικό τρόπο.



Σχήμα 2 – Διαδικασία σύνθεσης σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ με βιολογικό τρόπο

3.2 Σχεδιασμός δοκιμών φωτοκατάλυσης

Για τον σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας, σχεδιάστηκαν δοκιμές για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του μπλε του μεθυλενίου καθώς και τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα.

3.2.1 Δοκιμές αποικοδόμησης μπλε του μεθυλενίου

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων με το μπλε του μεθυλενίου, παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M με στερεό ένυδρο μπλε του μεθυλενίου ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ από την Alfa Aesar). Επίσης, παρασκευάστηκε διάλυμα TiO_2 συγκέντρωσης 1 g/L με στερεό Degussa P25.

Οι φάσεις της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε ήταν οι εξής:

Φάση 1: Απουσία φωτός χωρίς την παρουσία TiO_2

Φάση 2: Απουσία φωτός με την παρουσία TiO_2

Φάση 3: Με ακτινοβολία και παρουσία φωτοκαταλύτη

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου θερμικής επεξεργασίας (Φάση 4) και η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των χημικά παραγόμενων σωματιδίων σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Φάση 5).

3.2.1.1 Απουσία φωτός χωρίς την παρουσία TiO_2

Για να υπάρξει μεγαλύτερη ακρίβεια και πιστότητα των αποτελεσμάτων, επιλέγεται στο πρώτος μέρος της πειραματικής διαδικασίας να ελεγχθεί η συμπεριφορά του μπλε του μεθυλενίου απουσία φωτός. Επομένως, παρασκευάζεται μια σειρά διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων μπλε του μεθυλενίου με δις απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, με χρήση του φασματοφωτόμετρου, σε κάθε διάλυμα, ανά 24 ώρες λαμβάνεται μέτρηση σε μήκος κύματος στα 665 nm, ενώ η διαδικασία, συνολικά, διαρκεί 48 ώρες. Η επιλογή, αυτή, πάρθηκε καθώς, βιβλιογραφικά, το μπλε του μεθυλενίου εμφανίζει, τη μέγιστη δυνατή απορρόφηση, σε ακτινοβολία μήκους κύματος 665 nm. Για τυφλό δείγμα, χρησιμοποιείται δις απιονισμένο νερό. Λαμβάνεται δείγμα 10 mL και χρησιμοποιείται κυψελίδα των 10 mL. Στην Εικόνα 1 παρουσιάζονται διαλύματα μπλε του μεθυλενίου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.



Εικόνα 1 – Σειρά διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων μπλε του μεθυλενίου

3.2.1.2 Απουσία φωτός με παρουσία TiO_2

Εν συνεχεία, σε δεύτερη φάση, πριν την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, κρίνεται σκόπιμο να ελεγχθεί η συμπεριφορά της τιτανίας σε διαλύματα μπλε του μεθυλενίου απουσία φωτός. Σκοπός των πειραμάτων αυτών είναι να μελετηθεί η πιθανότητα τα σωματίδια της τιτανίας να ροφούν το μπλε του μεθυλενίου. Έτσι, επαναλαμβάνεται η προηγούμενη διαδικασία και σε κάθε διάλυμα προστίθεται ποσότητα τιτανίας, συγκέντρωσης 0,01 g/L υπό συνεχή ανάδευση. Ακολουθείται, η ίδια διαδικασία δειγματοληψίας με την πρώτη φάση. Στα αποτελέσματα, παρουσιάζονται οι τιμές απορρόφησης, των μετρήσεων για κάθε συγκέντρωση, μετά το πέρας των 48 ωρών.

3.2.1.3 Με ακτινοβολία και παρουσία φωτοκαταλύτη

Η φωτοκαταλυτική πειραματική διαδικασία σχεδιάζεται ώστε να μπορεί να υπάρξει μια σύγκριση της απόδοσης των σωματιδίων ως προς την αποικοδόμηση του μπλε του μεθυλενίου. Η τιτανία, χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση τόσο χημικών όσο και βιολογικών σωματιδίων. Επομένως, τα παραγόμενα σωματίδια, στην περίπτωση που δεν παρουσιάσουν βελτιωμένες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες, λογικά, αναμένεται να έχουν την ίδια φωτοκαταλυτική συμπεριφορά με την τιτανία.

Σε πρώτο στάδιο επιλέγεται μια συγκεκριμένη, σταθερή συγκέντρωση μπλε του μεθυλενίου σε κάθε πείραμα που πραγματοποιείται. Παράλληλα, η ποσότητα του εκάστοτε καταλύτη αλλάζει, με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του μπλε του μεθυλενίου. Επιλέγεται αρχική σταθερή συγκέντρωση μπλε του μεθυλενίου 10^{-5} M. Επιπλέον, η φωτοκαταλυτική απόδοση του κάθε καταλύτη εκτιμάται σε δύο συγκεντρώσεις: 0,01 g/L και 0,025 g/L. Οι καταλύτες, οι οποίοι θα εξεταστούν, σε αυτή τη φάση, είναι η τιτανία, τα χημικά και τα βιολογικά παραγόμενα σωματίδια.

Γίνεται λήψη του πρώτου δείγματος, μετά τη προσθήκη του εκάστοτε καταλύτη και στην συνέχεια, τα διαλύματα ακτινοβολούνται. Κάθε δείγμα αντιστοιχεί σε ποσότητα 1 mL του διαλύματος και υφίσταται αραίωση 1/10 με δις απιονισμένο νερό. Λαμβάνεται δείγμα κάθε 15 λεπτά από την έναρξη του πειράματος μέχρι και τη λήξη του. Ο συνολικός χρόνος ακτινοβολίας των διαλυμάτων επιλέχθηκε σταθερά στα 60 λεπτά.

Το αραιωμένο δείγμα τοποθετείται σε κυψελίδα των 10 mL και με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου γίνεται ολική σάρωση του μήκους κύματος, το οποίο για την καλύτερη παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα περιοριστεί, στα όρια του ορατού φάσματος από 400 nm έως 750 nm. Ο αποχρωματισμός του κάθε διαλύματος, αποτυπώνεται γραφικά όταν το φάσμα του δείγματος ταυτιστεί με το φάσμα που έχει ένα ίδιο διάλυμα με την ίδια ποσότητα καταλύτη χωρίς τη παρουσία του μπλε του μεθυλενίου. Η ταύτιση αυτή ελέγχεται κυρίως στα 665nm, όπου το μπλε του μεθυλενίου έχει τη μέγιστη απορρόφηση.

3.2.1.4 Δοκιμές μελέτης της επίδρασης του χρόνου θερμικής επεξεργασίας των χημικά παραγόμενων σωματιδίων φωτοκαταλύτη στην απόδοση της αποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου

Παράλληλα, κρίθηκε σκόπιμο, να εξεταστεί η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του μείγματος των χημικών σωματιδίων, το οποίο προκύπτει, μετά τη θερμική επεξεργασία στο αυτόκλειστο. Το μείγμα αυτό, αποτελείται από σχηματισμένα χημικά σωματίδια, δις απιονισμένο νερό και ποσότητα θειουρίας η οποία δεν αντέδρασε με τον χαλκό. Συγκεκριμένα, θα εξεταστεί η απόδοση τριών διαφορετικών μιγμάτων, ίδιας σύνθεσης αλλά διαφορετικού χρόνου θερμικής επεξεργασίας στο αυτόκλειστο. Με αυτόν τον τρόπο, θα προσδιοριστεί η σχέση ανάμεσα στην απόδοση του καταλύτη και τον χρόνο θέρμανσης. Η δοκιμή, αυτή, τέθηκε σε εφαρμογή καθώς σε πολλές έρευνες για τη σύνθεση σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ συχνά αναφέρονται διαδικασίες που απαιτούν πολύωρη θερμική επεξεργασία. Τα μείγματα, τα οποία θα εξεταστούν τοποθετούνται στο αυτόκλειστο για δύο, τέσσερις και έξι ώρες αντίστοιχα. Ακολουθείται, το πρωτόκολλο διαδικασίας και η μέθοδος δειγματοληψίας που αναλύθηκε παραπάνω, σε συγκέντρωση 0,01 g/L.

3.2.1.5 Δοκιμές μελέτης της δυνατότητας ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των χημικά παραγόμενων σωματιδίων σε επαναλαμβανόμενους κύκλους

Στη τελευταία φάση της πειραματικής διαδικασίας, έγινε προσπάθεια προσδιορισμού της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης των χημικών σωματιδίων. Γενικότερα, η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση ενός καταλύτη σε μια φωτοκαταλυτική επεξεργασία είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη βιωσιμότητα και λειτουργικότητα της διαδικασίας.

Για τη συγκεκριμένη δοκιμή, επιλέγεται διάλυμα μπλε του μεθυλενίου συγκέντρωσης 10^{-5} M. Στο διάλυμα προστίθενται χημικά σωματίδια 0,025 g/L και ακολουθείται η διαδικασία που αναλύθηκε παραπάνω. Μετά από 60 λεπτά, οπτικά φαίνεται να υπάρχει αποχρωματισμός. Έπειτα, το ποτήρι ζέσεως αποσύρεται και τοποθετείται στο πυριατήριο στους 105°C για 24 ώρες. Μέσα σε αυτό το χρονικό διάστημα, το υγρό έχει εξατμιστεί και εντός του ποτηριού υπάρχουν μόνο τα χημικά σωματίδια, διασκορπισμένα στα τοιχώματά του.

Στο ποτήρι, θα παρασκευαστεί εκ νέου διάλυμα συγκέντρωσης μπλε του μεθυλενίου 10^{-5} M και θα γίνει επανάληψη του πειράματος. Πριν την έναρξη της ακτινοβόλησης, απαιτείται ανάδευση για ένα μικρό χρονικό διάστημα ώστε τα σωματίδια που υπάρχουν στα τοιχώματα, να αποκολληθούν και να αιωρηθούν στο διάλυμα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται, συνολικά, 7 φορές. Το πείραμα σταματάει στην 7^η επανάληψη καθώς, μετά το πέρας των 60 λεπτών, ήταν έκδηλο, οπτικά, πως ο ρύπος δεν έχει αποικοδομηθεί πλήρως. Πριν την έναρξη κάθε επανάληψης, το ποτήρι ζέσεως ζυγίζεται ώστε να διαπιστωθεί εάν η ποσότητα των σωματιδίων παραμένει σταθερή.

Η διαδικασία δεν δοκιμάστηκε στα βιολογικά σωματίδια, καθώς εκτιμήθηκε πως δεν είναι αρκετά σταθερά ώστε να αντέξουν σε θερμοκρασία 105°C , ενώ την ίδια στιγμή ενέχει η πιθανότητα οξείδωσης του CuS .

Η παραπάνω διαδικασία, επιλέχθηκε, καθώς κρίθηκε πως με την συγκεκριμένη διάταξη δεν υπήρχε άλλος τρόπος ελέγχου της απόδοσης και ανάκτησης των σωματιδίων χωρίς απώλειες.

3.2.2 Δοκιμές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου

Στο δεύτερο σκέλος του πειραματικού μέρους, εξετάστηκε η δυνατότητα των παραγόμενων σωματιδίων να συμβάλουν στη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα με ουδέτερο pH. Στο πλαίσιο αυτό, κρίθηκε σκόπιμο να ελεγχθεί η ροφητική συμπεριφορά των χημικά παραγόμενων σωματιδίων ώστε να εξαχθούν πιο ολοκληρωμένα συμπεράσματα σχετικά με τη δράση τους.

Το TiO_2 ευνοεί τη διάχυση και δέσμευση μορίων διαφόρων ρύπων, οδηγώντας, έτσι, σε φαινόμενα ρόφησης/ εκρόφησης στην επιφάνεια του (Likodimos, 2018). Στις περισσότερες μελέτες για τη κατανόηση και μέτρηση της ρόφησης, σε διαλύματα σωματιδίων τιτανίας και συνδυασμών αυτής με διάφορα μέταλλα, επιλέγεται ένα διάστημα 30 λεπτών κατά το οποίο τα διαλύματα αναδεύονται, απουσία φωτός ώστε να επέλθει ισορροπία μεταξύ του εξασθενούς χρωμίου και των σωματιδίων TiO_2 (Al-Obaidi, Mahmoud, & Abd, 2023; Bian, Tachikawa, & Majima, 2012; Islam et al., 2019; Ismail, 2012; Kim, Lee, & Choi, 2015; H. Li et al., 2007). Μεταξύ διαφόρων φωτοκαταλυτών, το TiO_2 έχει διερευνηθεί εντατικά για τη μείωση του Cr(VI) λόγω της εξαιρετικής φωτοκαταλυτικής του συμπεριφοράς, τις βιοσυμβατές και υπερυδρόφιλες ιδιότητες του (Jimenez-Relinque, Lee, Plaza, & Castellote, 2022; Kangralkar et al., 2021; Kim et al., 2015; Malakootian & Mansuri, 2015; Nezar et al., 2019). Οι εκροφητικές ιδιότητες του TiO_2 έχουν παρατηρηθεί σε διάφορες άλλες μελέτες όπου αναφέρεται η εκρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από τα σωματίδια (Al-Obaidi et al., 2023; Y. Li, Bian, Qin, Zhang, & Bian, 2017; Rozman, Klun, Marolt, Imperl, & Kalčíková, 2023).

Προκειμένου να μελετηθεί η ρόφηση του Cr(VI) στα σωματίδια TiO_2 , τα διαλύματα τοποθετούνται για 4 ώρες υπό συνεχή ανάδευση απουσία φωτός. Η πρώτη μέτρηση γίνεται στα 30 λεπτά ώστε να υπάρχει σύγκριση με τις αντίστοιχες εργασίες της βιβλιογραφίας, η επόμενη στα 60 λεπτά και στη συνέχεια ανά μία ώρα μέχρι το πέρας των 4 ωρών. Μετά και τη τελευταία μέτρηση με το πέρας των 4 ωρών, τα διαλύματα αφήνονται υπό συνεχή ανάδευση, απουσία φωτός, για ακόμη 24 ώρες. Ιδανικά με αυτό το τρόπο, αναμένεται να έχει

σταθεροποιηθεί η κινητική της ρόφησης και να έχει επέλθει ισορροπία. Με το πέρας των 24 ωρών, λαμβάνεται ένα ακόμη δείγμα και τα διαλύματα τοποθετούνται κάτω από την πηγή ακτινοβολίας όπου ακτινοβολούνται για 4 ώρες, με δειγματοληψία ανά μία ώρα. Η επιλογή ενός τέτοιου χρονικού διαστήματος, γίνεται καθώς οι φωτοκαταλυτικές δοκιμές, γενικότερα, απαιτούν ένα εκτενές χρονικό περιθώριο για την πλήρη απομάκρυνση του ρύπου.

Σε κάθε δείγμα, μετρήθηκε και το δυναμικό οξειδοαναγωγής με τη χρήση κατάλληλου ηλεκτροδίου. Η διαδικασία της δειγματοληψίας ακολουθεί τα εξής στάδια: Το δείγμα διηθείται υπό κενό, χρησιμοποιώντας φίλτρο 0,2 μm ώστε να απομακρυνθούν τα σωματίδια που περιέχονται σε αυτό. Εν συνεχεία, με ένα μέρος του δείγματος χρησιμοποιείται για τον φασματομετρικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Η υπόλοιπη ποσότητα του δείγματος οξινίζεται και αποθηκεύεται μέχρι τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου με ICP-OES.

Για την παρασκευή του κάθε διαλύματος, ζυγίζονται 11 mg στερεού διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$), που τοποθετούνται σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 200 mL, το οποίο συμπληρώνεται με δις απιονισμένο νερό. Η συγκεκριμένη ποσότητα επιλέχθηκε, ώστε να προκύψει συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 20 mg/L για κάθε διάλυμα. Έπειτα, σε κάθε διάλυμα, προστίθεται ποσότητα σωματιδίων (TiO_2 , Χημικά παραγόμενων νανοσωματιδίων (Chem), και βιολογικά παραγόμενων νανοσωματιδίων (Bio) σε συγκέντρωση 1 g/L. Η συγκεκριμένη ποσότητα επιλέγεται, καθώς σε αντίστοιχα πειράματα έχει χαρακτηριστεί ως η βέλτιστη, με την οποία επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη απόδοση (ali amhed et al., 2018; Y. Li et al., 2017).

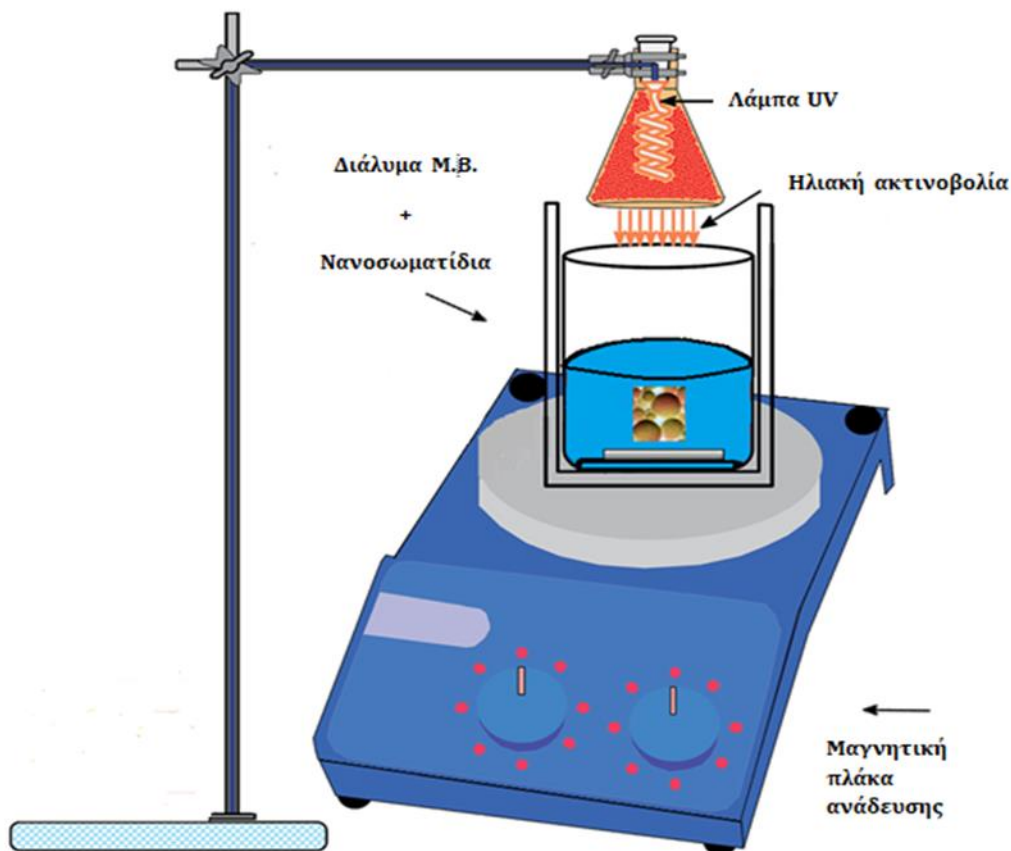
Στην τελευταία στάδιο των πειραμάτων, πραγματοποιείται εκ νέου έλεγχος της ροφητικής συμπεριφοράς των χημικών σωματιδίων. Ουσιαστικά, αποτελεί μια επανάληψη της αρχικής διαδικασίας, που ωστόσο διαρκεί 72 ώρες. Για να υπάρξει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα, παρασκευάζονται δύο διαλύματα με ίδια αρχική συγκέντρωση χρωμίου. Συγκεκριμένα, επιλέγεται συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου 24 mg/L και σε κάθε διάλυμα προστίθενται 1 g/L χημικά παραγόμενα νανοσωματίδια. Κάθε δείγμα διηθείται υπό κενό, χρησιμοποιώντας φίλτρο 0,2 μm, ενώ στη συνέχεια οι μετρήσεις πραγματοποιούνται μόνο με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου με τη μέθοδο του εξασθενούς χρωμίου.

Το διάλυμα των σωματιδίων, αναδεύεται κατά τη διάρκεια του πειράματος, απουσία φωτός. Η μέθοδος δειγματοληψίας παραμένει η ίδια, με τις πρώτες φάσεις πειραμάτων, η οποία έχει ήδη αναλυθεί. Οι πρώτες μετρήσεις λαμβάνονται στα 30 και 60 λεπτά, ώστε να υπάρξει μια σύγκριση με τα δεδομένα που λήφθηκαν στην πρώτη φάση της πειραματικής διαδικασίας. Έπειτα, λαμβάνεται δείγμα στις 24, 48 και 72 ώρες, αντίστοιχα.

3.3 Διάταξη δοκιμών φωτοκατάλυσης

Για την εκτέλεση, όλων των φωτοκαταλυτικών δοκιμών της παρούσας διπλωματικής εργασίας, τοποθετείται πηγή ακτινοβολίας σε απόσταση 15 cm από την επιφάνεια ποτηριού ζέσεως, το οποίο αναδεύεται συνεχώς, καθώς είναι τοποθετημένο σε μαγνητική πλάκα

ανάδευσης. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές φωτοκατάλυσης παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.



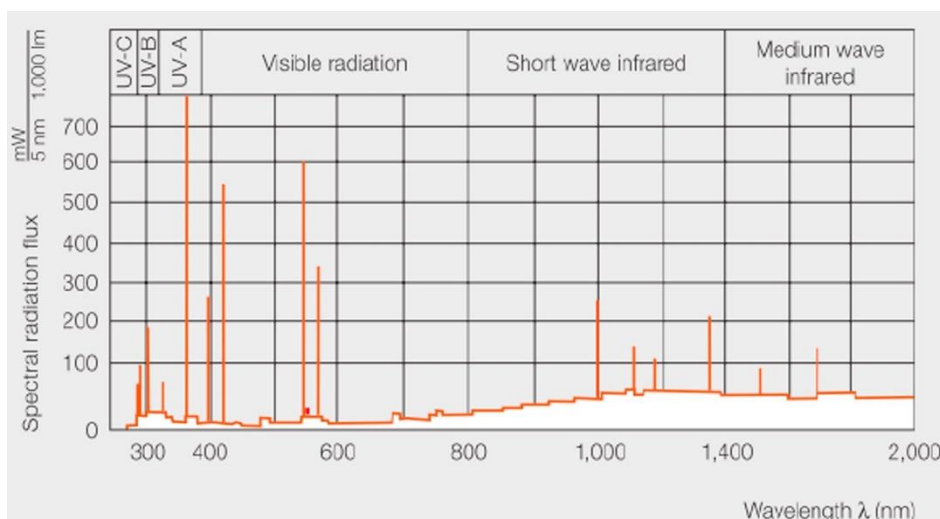
Σχήμα 3 – Σχεδιάγραμμα διάταξης φωτοκαταλυτικών δοκιμών

3.3.1 Πηγή ακτινοβολίας

Η πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις πειραματικές δοκιμές φωτοκατάλυσης ήταν η λυχνία ULTRA VITALUX 300 W230 V E27 της εταιρείας OSRAM. Ο Πίνακας 3 παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά της πηγής ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία. Το φάσμα της ακτινοβολίας του εν λόγω λαμπτήρα προσομοιάζει το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας (Εικόνα 2).

Πίνακας 3 – Χαρακτηριστικά πηγής ακτινοβολίας

Τάση λαμπτήρα	230 V
Ρεύμα λαμπτήρα	1,3 A
Ονομαστική ισχύς	300 W
Διάμετρος	127 mm
Μήκος	2 mm



Εικόνα 2 – Φάσμα ακτινοβολίας λαμπτήρα διάταξης φωτοκαταλυτικών δοκιμών

3.4 Αναλυτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού στερεών και υγρών δειγμάτων

3.4.1 Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός καταλυτών

Ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός των καταλυτών έγινε με σύστημα περίθλασης ακτίνων X (XRD). Η μέθοδος βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος στο εκάστοτε εξεταζόμενο υλικό, καθώς και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων. Αυτό, πραγματοποιείται με υπολογισμό της γωνίας πρόσπτωσης θ της ακτινοβολίας X, μέσω του νόμου του Bragg.

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

όπου n είναι η τάξη περίθλασης, είναι φυσικός αριθμός, λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X, d είναι η πλεγματική απόσταση, θ είναι η γωνία πρόσπτωσης.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία ήταν το D8 Focus του οίκου Bruker που λειτουργεί στη Σχολή Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. (Πίνακας 4).

Πίνακας 4 – Παράμετροι ορυκτολογικού χαρακτηρισμού με περιθλασιμετρία ακτίνων X

Περιθλασίμετρο ακτίνων X	D8 Focus, Bruker
Πηγή ακτίνων	Καθοδικός σωλήνας Cu (ακτινοβολία $K\alpha$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)
Φίλτρο	Ni
Ταχύτητα γωνιόμετρου	0,02 /s
Γωνία 2θ	$5^\circ - 70^\circ$

3.4.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός καταλυτών

Η μορφολογία των σωματιδίων μελετήθηκε με σύστημα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιείται ευρέως για την παρατήρηση και μελέτη της επιφάνειας διαφόρων υλικών. Ουσιαστικά, η λειτουργία του συστήματος είναι βασισμένη στην αλληλεπίδραση του δείγματος με κατάλληλη εστίαση δέσμης ηλεκτρονίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι το JSM 6380-LV του οίκου JEOL που λειτουργεί στη Σχολή Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Οι εικόνες των δευτερογενών ηλεκτρονίων, λαμβάνονται υπό κενό 15-30 kV και είναι υψηλής ευκρίνειας.

Ακόμα, χρησιμοποιήθηκε σύστημα φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς (EDS, INCA Energy250 Oxford Instruments με ανιχνευτή υγρού) ώστε να προσδιοριστεί η ημιποσοτική στοιχειακή μικροανάλυση των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, αξιοποιείται η ενέργεια των παραγόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων X, EDS ώστε να εξεταστεί η χημική ανάλυση της επιφάνειας των υπό εξέταση σωματιδίων. Τα σωματίδια τοποθετούνται στο δειγματοφορέα με ταινία διπλής επίστρωσης.

3.4.3 Προσδιορισμός χημικής σύστασης καταλυτών

Για τον προσδιορισμό της σύστασης των σωματιδίων έγινε ανάλυση με φθορισμετρία ακτίνων X (XRF). Η μέθοδος βασίζεται στη διέγερση των ατόμων στο δείγμα μέσω ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος. Παράλληλα, γίνεται ανίχνευση των ακτίνων X που εκπέμπονται στο δείγμα όταν πραγματοποιείται μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στην βασική τους κατάσταση. Η προετοιμασία των δειγμάτων δεν απαιτεί ιδιαίτερη πολυπλοκότητα, ενώ η μέθοδος έχει δυνατότητα ανάλυσης πολλαπλών στοιχείων σε διάφορες μορφές. Παράλληλα, η μέτρηση έχει μεγάλη ακρίβεια καθώς η σύσταση των σωματιδίων δεν περιέχει στοιχεία ελαφρύτερα του φθορίου. Η χημική ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή Rigaku ZSX Primus IV (WDXRF), της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

3.4.4 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μπλε του μεθυλενίου στα διαλύματα

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μπλε του μεθυλενίου στα διαλύματα, λήφθηκαν και μελετήθηκαν τα φάσματα απορρόφησης φωτός. Τα φάσματα απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου εμφανίζουν την πιο έντονη κορυφή απορρόφησης στα 665 nm. Επιπλέον, εμφανίζονται δύο κορυφές στην περιοχή κοντά στα 292 και 245 nm (Khan et al., 2022). Κατά τη φωτοκατάλυση, η χρωστική αρχίζει να αποχρωματίζεται (Kumar, Chitkara, Sandhu, Mehta, & Kumar, 2014). Η ευδιάκριτη κορυφή απορρόφησης του φάσματος του μπλε του μεθυλενίου στα 665 nm, μειώνεται σταδιακά κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης. Συγκεκριμένα, η αλλαγή χρώματος που προκύπτει, αποτυπώνεται και στη μείωση του φάσματος απορρόφησης στα 665 nm (Khan et al., 2022).

Τα φάσματα απορρόφησης λήφθηκαν σε φασματοφωτόμετρο DR6000 UV-VIS με τεχνολογία RFID της Hach. Το όργανο παρέχει εξαιρετική αναλυτική ακρίβεια τέταρτης

γενιάς. Παράλληλα, είναι εξοπλισμένο με μονοχρωμάτορα Czerny-Turner, ο οποίος μειώνει τις αποκλίσεις, διασφαλίζοντας ένα ελάχιστο φασματικό εύρος ζώνης. Επιπλέον, περιέχει ειδικά φίλτρα τα οποία μειώνουν το εσωτερικό σκεδαζόμενο φως, ενώ διαθέτει τεχνολογία δέσμης αναφοράς, η οποία και αξιοποιείται ώστε να αντισταθμίζονται οι διακυμάνσεις σήματος του οργάνου. Τέλος, διασφαλίζεται υψηλή εκλεκτικότητα και σταθερότητα του σήματος μέτρησης, μέσω των ανιχνευτών πυριτίου χαμηλού θορύβου.

3.4.5 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στα διαλύματα

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου εφαρμόστηκε η μέθοδος του 1,5-διφαινυλο-καρβοϋδραζιδίου σε φασματοφωτόμετρο DR6000 UV-VIS με τεχνολογία RFID της Hach (μέθοδος 8023). Πρόκειται για μία μέθοδο αποδεκτή από την USEPA για τις αναλύσεις υγρών αποβλήτων. Το εύρος της μέτρησης κυμαίνεται από 0,010 μέχρι 0,7 mg/L Cr(VI), ενώ χρησιμοποιούνται κυψελίδες των 25 mL.

Επιλέγοντας το πρόγραμμα «90 Chromium, Hex». συμπληρώνονται 25 mL δείγματος στην κυψελίδα. Στη συνέχεια προστίθεται στη κυψελίδα, σκόνη αντιδραστήριου, ChromaVer3. Με ανακίνηση της κυψελίδας, το δείγμα αποκτά μωβ απόχρωση, στη περίπτωση που αυτό περιέχει ποσότητα εξασθενούς χρωμίου. Στη συνέχεια, αναμένεται χρόνος αντίδρασης για 5 λεπτά. Μετά τα 5 λεπτά, το δείγμα μπορεί να μετρηθεί, αφού πρώτα γίνει μηδενισμός με τυφλό δείγμα απιονισμένου νερού.

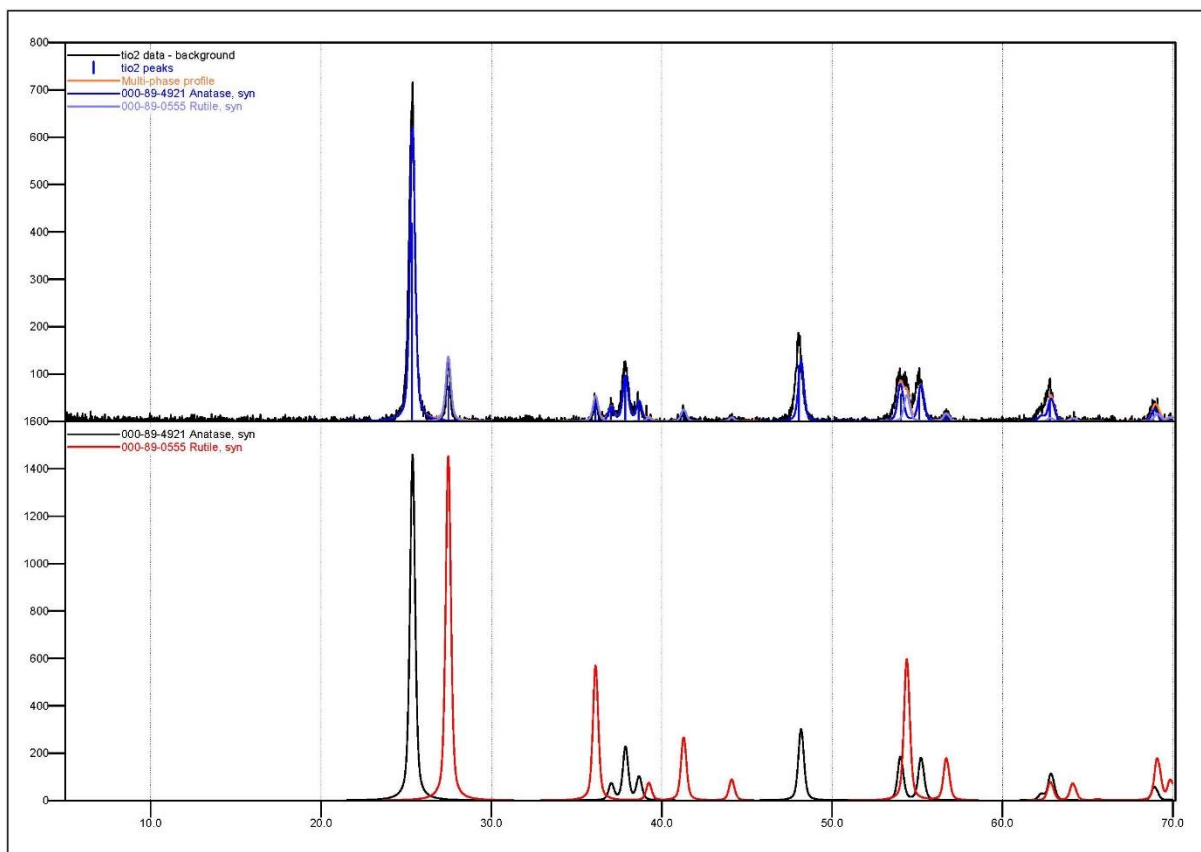
3.4.6 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου

Για τον προσδιορισμό της ολικής συγκέντρωσης του χρωμίου, κατά την αντίστοιχη πειραματική διαδικασία, χρησιμοποιήθηκε φασματομέτρο ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES). Η τεχνική της φασματομετρίας εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι κατάλληλη για τον ποσοτικό προσδιορισμό μεγάλου αριθμού στοιχείων (≈ 70) σε υδατικά διαλύματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Γενικότερα, η συγκεκριμένη τεχνική, αποτελεί μια μέθοδο τόσο ποιοτικού αλλά και ποσοτικού προσδιορισμού βαρέων μετάλλων και μερικών αμετάλλων. Τα όρια ανίχνευσης για τα μέταλλα που προσδιορίζονται από το ICP-OES είναι κοντά στο 1 mg/L. Το κάθε δείγμα βρίσκεται σε υγρή μορφή. Η εύρεση της άγνωστης συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο δείγμα, προσδιορίζεται μέσω πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης χρωμίου.

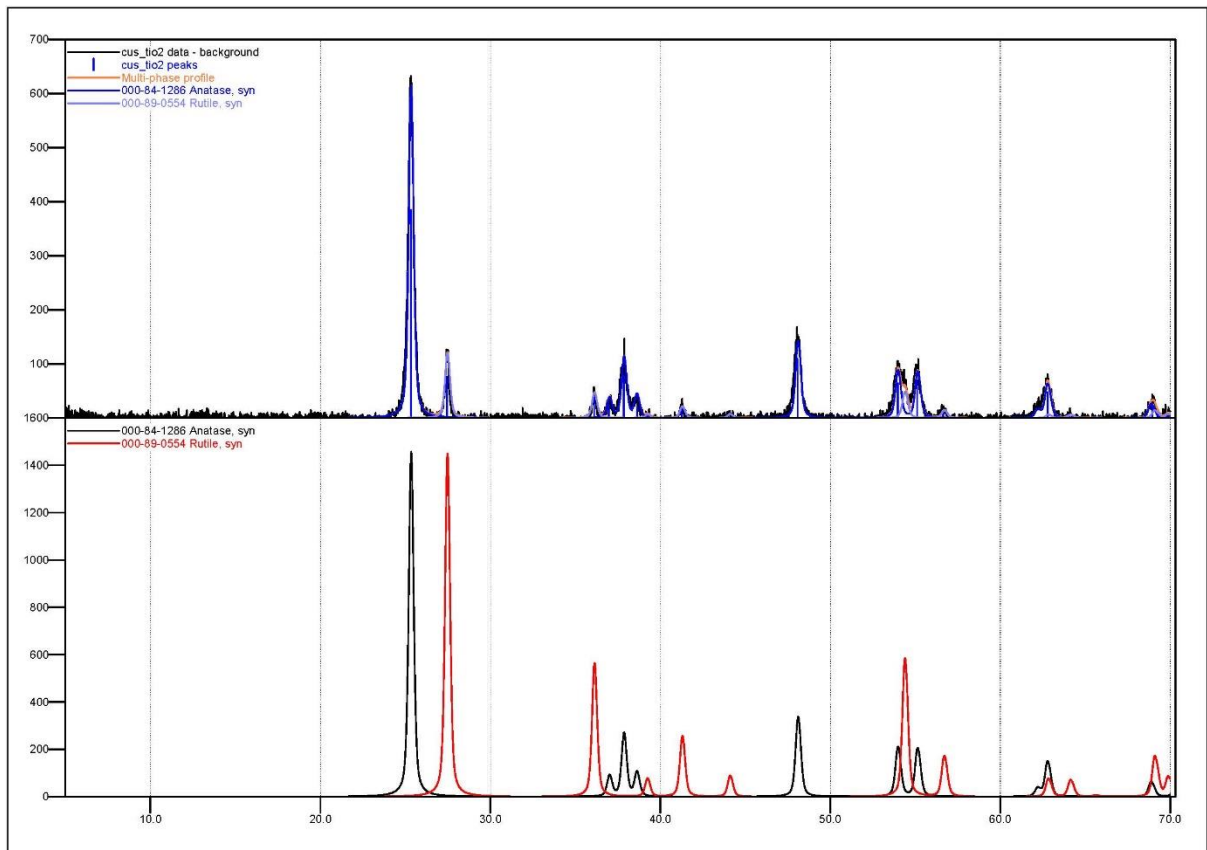
4 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού σωματιδίων φωτοκαταλυτών

4.1 Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση του TiO_2 και στο Σχήμα 5 η ορυκτολογική ανάλυση των σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ που παρήχθησαν με χημικό τρόπο. Γίνεται αντιληπτό ότι τα δύο ακτινοδιαγράμματα ταυτίζονται. Αυτό, μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός πως η ποσότητα του χαλκού αντιστοιχεί μόλις σε 1% κατά βάρος περιεκτικότητα και γι' αυτό δεν μπορεί να ταυτοποιηθεί στο αντίστοιχο ακτινοδιάγραμμα (Σχήμα 5).



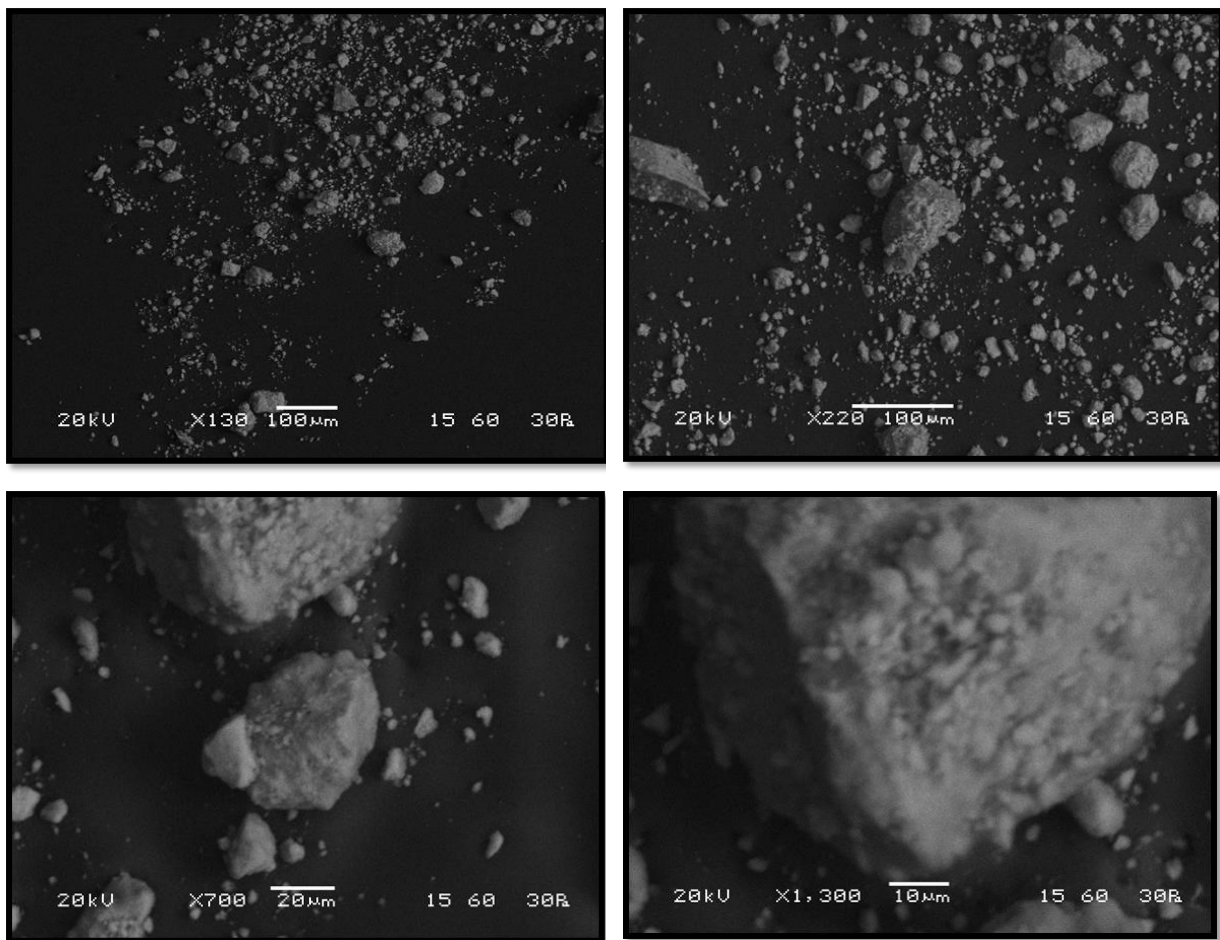
Σχήμα 4 – Ακτινοδιάγραμμα σωματιδίων TiO_2



Σχήμα 5 – Ακτινοδιάγραμμα σωματιδίων TiO₂-CuS

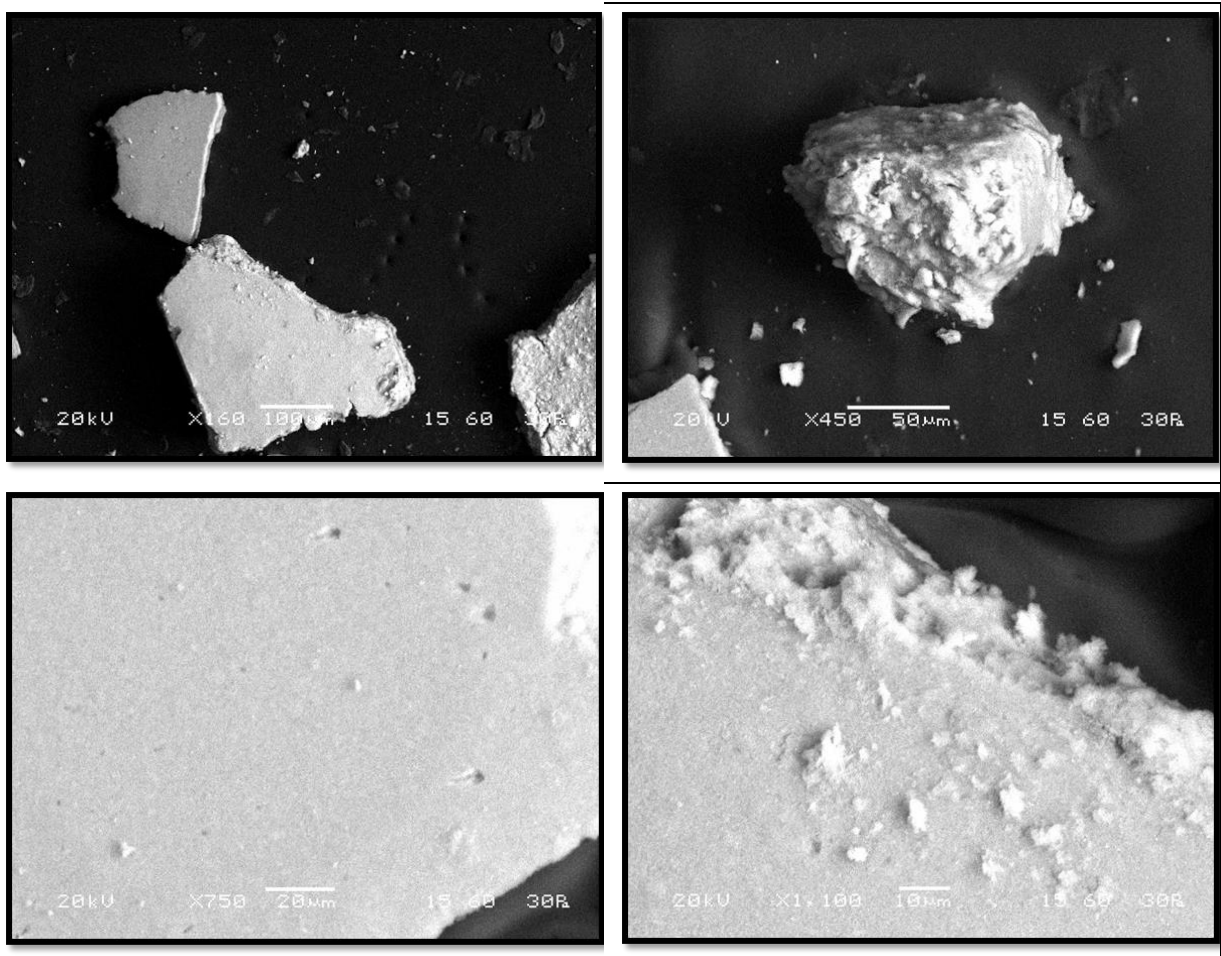
4.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός

Στην Εικόνα 3 παρουσιάζεται η μικροδομή των χημικά παραγόμενων σωματιδίων σε διάφορες μεγεθύνσεις. Παρατηρείται, μια σχετική ανομοιογένεια των κόκκων, ιδιαίτερα στις χαμηλές μεγεθύνσεις. Ωστόσο, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, πάνω στην επιφάνεια των κόκκων εμφανίζονται διάφορα «ραγίσματα». Τα «ραγίσματα» αυτά, ίσως, εξασφαλίζουν μεγαλύτερη ελεύθερη επιφάνεια, επιτρέποντας έτσι αποδοτικότερη φωτοκαταλυτική δράση. Επιπλέον, τα συγκεκριμένα σημεία ίσως αποτελέσουν πιθανές θέσεις εγκλωβισμού για διάφορους ρύπους και τα σωματίδια να εμφανίζουν ροφητικές ιδιότητες. Η περιεκτικότητα CuS 1% κ.β. στα σωματίδια είναι αρκετά μικρή ώστε να μπορέσει να αποτυπωθεί στη χημική ανάλυση μέσω EDS. Ενδεχομένως, όμως, σε αρκετά μεγάλη μεγέθυνση το μαύρο χρώμα ανάμεσα στα διάφορα ραγίσματα των κόκκων, να υποδηλώνει την ύπαρξη του θειούχου χαλκού.



Εικόνα 3 – Μικρογραφίες SEM σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ που παρήχθησαν με χημικό τρόπο

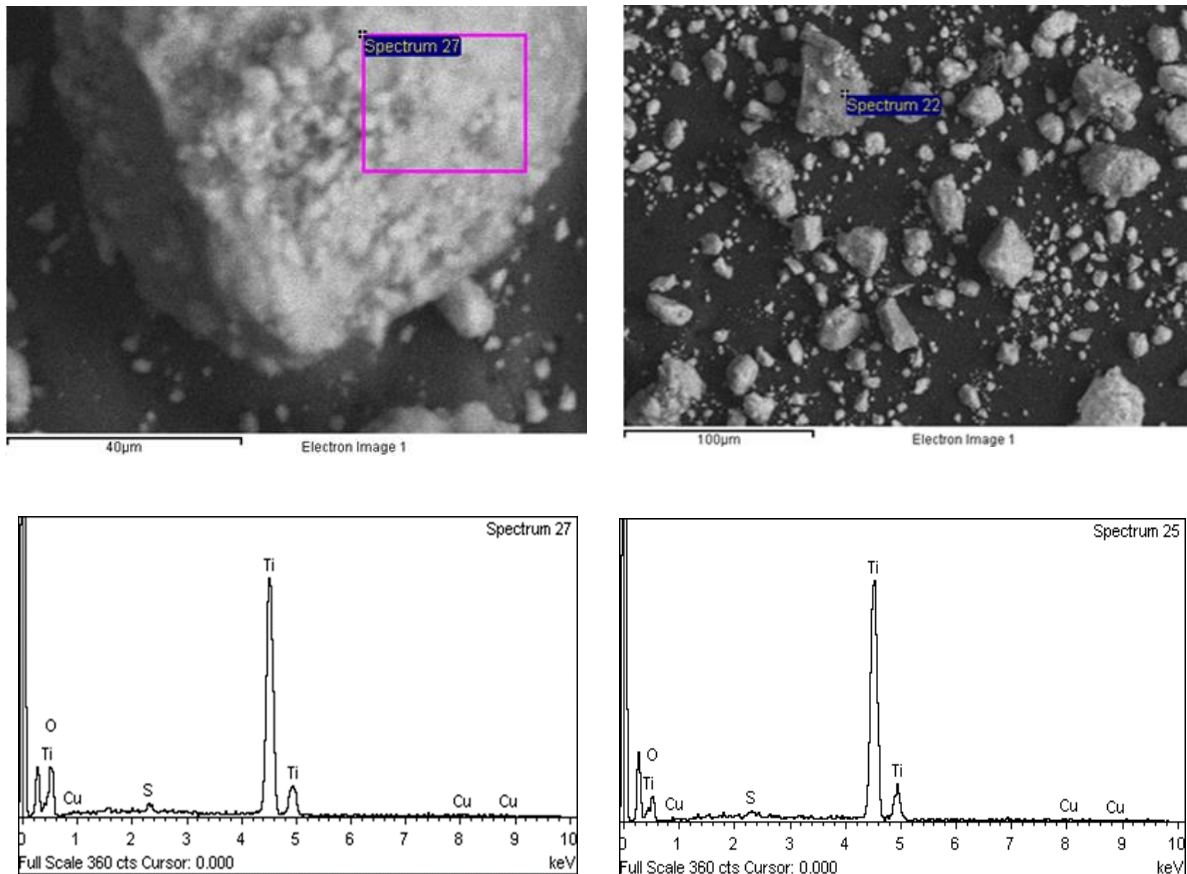
Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται η μικροδομή των βιολογικά παραγόμενων σωματιδίων σε διάφορες μεγεθύνσεις. Αρχικά, η μορφολογία είναι, ξεκάθαρα, διαφορετική από εκείνη των χημικά παραγόμενων σωματιδίων, το οποίο οφείλεται στη διαφορετική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά τη σύνθεση τους. Σε αρκετές περιπτώσεις, όπως φαίνεται, δεν εμφανίζονται «ραγίσματα» με την ίδια συχνότητα που παρατηρήθηκε στα χημικά σωματίδια. Συνακόλουθα, σε μια σύγκριση, το γεγονός αυτό, ίσως οδηγήσει τα βιολογικά σωματίδια να εμφανίσουν μικρότερη φωτοκαταλυτική δράση αλλά και μειωμένη ροφητική ικανότητα. Ακόμα, σε διάφορες μεγεθύνσεις φαίνονται διάφοροι κόκκοι να αποτελούνται από τυχαία συσσωματώματα μικρότερων σωματιδίων. Τέλος και σε αυτήν την περίπτωση, δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί στην επιφάνεια των σωματιδίων, η παρουσία του θειούχου χαλκού.



Εικόνα 4 – Μικρογραφίες SEM σωματιδίων $\text{TiO}_2\text{-CuS}$ που παρήχθησαν με βιολογικό τρόπο

Ακολούθως, απεικονίζονται τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής στοιχειακής μικροανάλυσης EDS, των χημικά και βιολογικά παραγόμενων σωματιδίων. Σε κάθε περίπτωση, αποτυπώνονται τα στοιχεία δύο τυχαίων σημείων ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα.

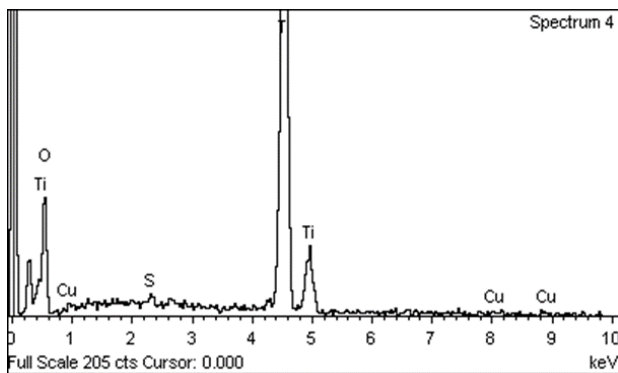
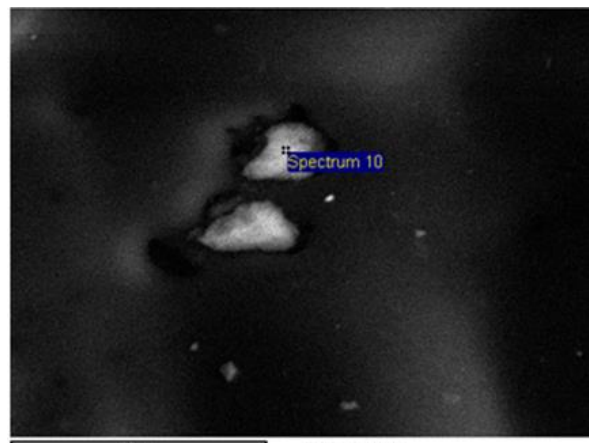
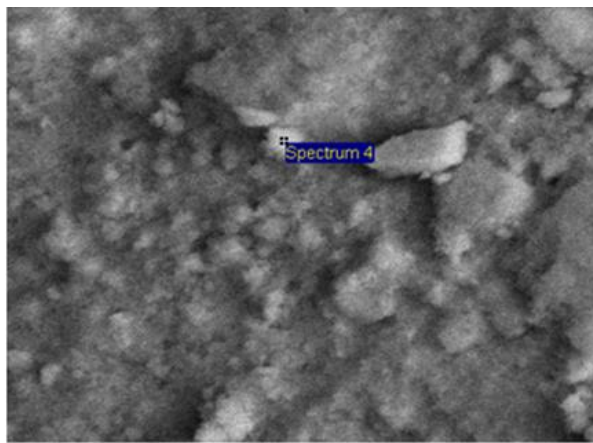
Σύμφωνα με την Εικόνα 5, η κατά βάρος περιεκτικότητα της τιτανίας στα χημικά παραγόμενα σωματίδια ανέρχεται σε 98,61 - 98,74 % ενώ του θειούχου χαλκού κυμαίνεται μεταξύ 0,78 % και 1,12 %. Αντίστοιχα, σύμφωνα με την Εικόνα 6, στο σημείο που γίνεται η χημική ανάλυση, τα βιολογικά παραγόμενα σωματίδια περιέχουν τιτανία που ανέρχεται σε 98,29 - 98,69 % ενώ του θειούχου χαλκού κυμαίνεται μεταξύ 0,70 % και 1,76 %.



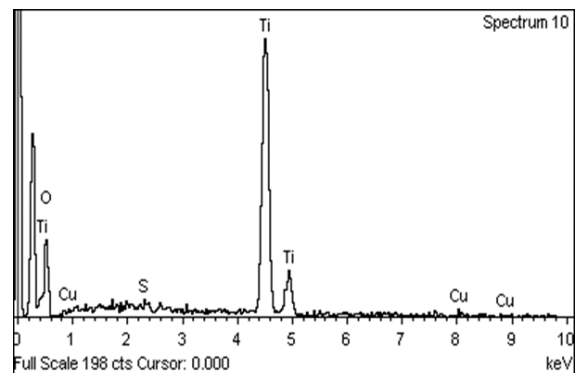
Στοιχείο	% κ.β.
O K	46,46
S K	0,87
Ti K	52,15
Cu K	0,52

Στοιχείο	% κ.β.
O K	33,00
S K	0,51
Ti K	65,74
Cu K	0,75

Εικόνα 5 – Ημιοσοτική στοιχειακή χημική ανάλυση EDS σωματιδίων TiO_2-CuS που παρήχθησαν με χημικό τρόπο



Στοιχείο	% κ.β.
S K	0,83
Ti K	58,35
Cu K	0,47
O	40,34



Στοιχείο	% κ.β.
S K	0,54
Ti K	58,26
Cu K	1,17
O	40,03

Εικόνα 6 – Ημιοσοτική στοιχειακή χημική ανάλυση EDS σωματιδίων TiO_2-CuS που παρήχθησαν με βιολογικό τρόπο

4.3 Χημικός χαρακτηρισμός

Η Εικόνα 7 παρουσιάζει τη στοιχειακή ανάλυση των χημικά παραγόμενων σωματιδίων. Τα αποτελέσματα συγκλίνουν με τα δεδομένα που λήφθηκαν κατά τις δοκιμές της ημιποσοτικής στοιχειακής μικροανάλυσης EDS. Η κατά βάρος περιεκτικότητα του TiO_2 ανέρχεται σε 98.7%, τιμή που προσεγγίζει αρκετά τα αποτελέσματα του EDS. Επίσης, φαίνεται ότι τα σωματίδια περιέχουν 1% CuS. Επομένως, αποδεικνύεται πως η σύνθεσή τους υπήρξε επιτυχημένη, καθώς επετεύχθη η ζητούμενη περιεκτικότητα.

Ωστόσο, και σε αυτήν τη μέθοδο, προσδιορίζεται υψηλή κατά βάρος περιεκτικότητα του S. Συγκεκριμένα, η αναμενόμενη περιεκτικότητα του S υπολογίζεται σε 0,3%, η οποία και αντιστοιχεί στην ποσότητα που στοιχειομετρικά απαιτείται για να αντιδράσει ο χαλκός. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι η θειουρία βρισκόταν σε περίσσεια στο διάλυμα παρασκευής των σωματιδίων. Για να ληφθούν τα σωματίδια προς ανάλυση, το διάλυμα παρασκευής αφήνεται να εξατμιστεί. Επομένως, είναι πιθανό, ποσότητα της περίσσειας θειουρίας που εξατμίστηκε, να κατέληξε πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων.

SQX Calculation Result							
Sample : TiO2 Cu S		Date analyzed : 2023- 6- 9 13:39					
Application : testCu		Sample type : Oxide Powder					
Balance : TiO2		Binder : S-BLEND		Ratio : 0.2500			
Matching library :		Sample film corr. :		Impurity corr. :			
File : TiO2 Cu S							
No.	Component	Result	Unit	Det. limit	El. line	Intensity	w/o normal
1	Al	0.0037	mass%	0.00136	Al-KA	0.1245	0.0037
2	Si	0.0093	mass%	0.00103	Si-KA	0.3465	0.0093
3	P	0.0013	mass%	0.00064	P -KA	0.1173	0.0013
4	S	0.641	mass%	0.00103	S -KA	62.4821	0.6407
5	Cl	0.0593	mass%	0.00259	Cl-KA	1.4973	0.0593
6	Ca	0.0037	mass%	0.00146	Ca-KA	0.4575	0.0037
7	Fe	0.0080	mass%	0.00375	Fe-KA	0.3233	0.0080
8	Cu	0.621	mass%	0.00083	Cu-KA (FA)	64.1540	0.6210
9	LOI	0.0000	mass%				0.0000
10	TiO2	98.7	mass%				98.6530

Εικόνα 7 – Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης σωματιδίων TiO_2 -CuS που παρήχθησαν με χημικό τρόπο

5 Αποτελέσματα δοκιμών φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης μπλε του μεθυλενίου

5.1 Αποτελέσματα δοκιμών απουσία φωτός χωρίς την παρουσία TiO_2

Ο Πίνακας 5 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της 1^{ης} φάσης πειραμάτων, τις τιμές απορρόφησης (στα 665 nm) διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων μετά από 24 και 48 ώρες.

Πίνακας 5 – Αποτελέσματα 1^{ης} φάσης δοκιμών φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου

Συγκέντρωση (M)	Απορρόφηση 0 h	Απορρόφηση 24 h	Απορρόφηση 48 h
	0.009	0.010	0.011
$0,5 \cdot 10^{-6}$	0.062	0.066	0.061
$1 \cdot 10^{-6}$	0.152	0.167	0.152
$3 \cdot 10^{-6}$	0.393	0.387	0.373
$5 \cdot 10^{-6}$	0.797	0.796	0.783
$8 \cdot 10^{-6}$	1.252	1.229	1.213
$10 \cdot 10^{-6}$	2.002	1.958	1.973

Από τη παραπάνω διαδικασία, παρατηρείται πως σε όλα τα διαλύματα η απορρόφηση στο μήκος κύματος 665 nm, παραμένει πρακτικά σταθερή. Οι στατιστικά παρατηρούμενες αποκλίσεις εντάσσονται μέσα στα αποδεκτά όρια σφάλματος. Ουσιαστικά, επαληθεύεται πως η συγκέντρωση του μπλε το μεθυλενίου, απουσία φωτός, παραμένει σταθερή.

5.2 Αποτελέσματα δοκιμών απουσία φωτός με την παρουσία TiO_2

Ο Πίνακας 6 παρουσιάζει τις τιμές απορρόφησης (στα 665 nm) σε κάθε συγκέντρωση διαλύματος μπλε του μεθυλενίου με 0,01 g/L TiO_2 , μετά από 48 ώρες.

Πίνακας 6 – Αποτελέσματα 2^{ης} φάσης δοκιμών φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου

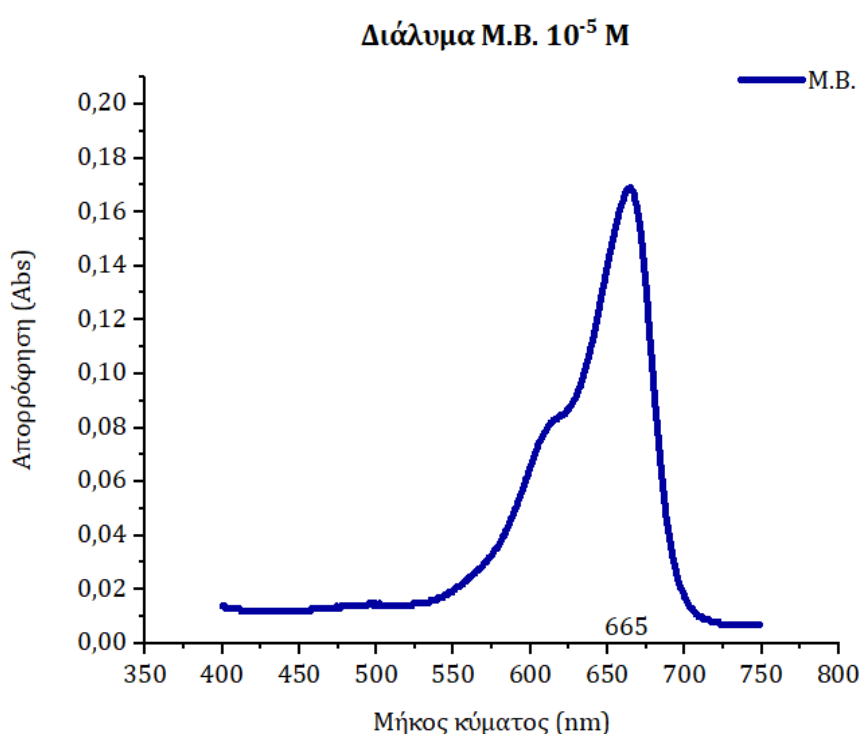
Συγκέντρωση M.B. (M) +0,01 g/L TiO_2	Απορρόφηση 0 h	Απορρόφηση 24 h	Απορρόφηση 48 h
$0,1 \cdot 10^{-6}$	0.012	0.011	0.009
$0,5 \cdot 10^{-6}$	0.078	0.087	0.081
$1 \cdot 10^{-6}$	0.171	0.168	0.164
$3 \cdot 10^{-6}$	0.401	0.395	0.412
$5 \cdot 10^{-6}$	0.821	0.790	0.802
$8 \cdot 10^{-6}$	1.289	1.254	1.236
$10 \cdot 10^{-6}$	1.966	1.897	1.977

Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν ομοιότητες με το προηγούμενο πείραμα. Οι διαφορές δεν φαίνεται να οφείλονται στην παρουσία της τιτανίας. Τα συμπεράσματα, τα οποία, αρχικά εκμαιεύονται είναι πως δεν παρατηρείται κάποιο φαινόμενο ρόφησης. Η απορρόφηση δεν

φαίνεται να αλλάζει σε σημαντικό βαθμό με το πέρασμα του χρόνου. Παράλληλα, όμως, το γεγονός πως οι τιμές στα δύο πρώτα πειράματα είναι παραπλήσιες, ενδεχομένως, υποδηλώνει πως η ποσότητα της τιτανίας που επιλέχθηκε δεν επηρεάζει τη μέτρηση της απορρόφησης, το οποίο μένει να επαληθευτεί και κατά τα πειράματα της φωτοκατάλυσης.

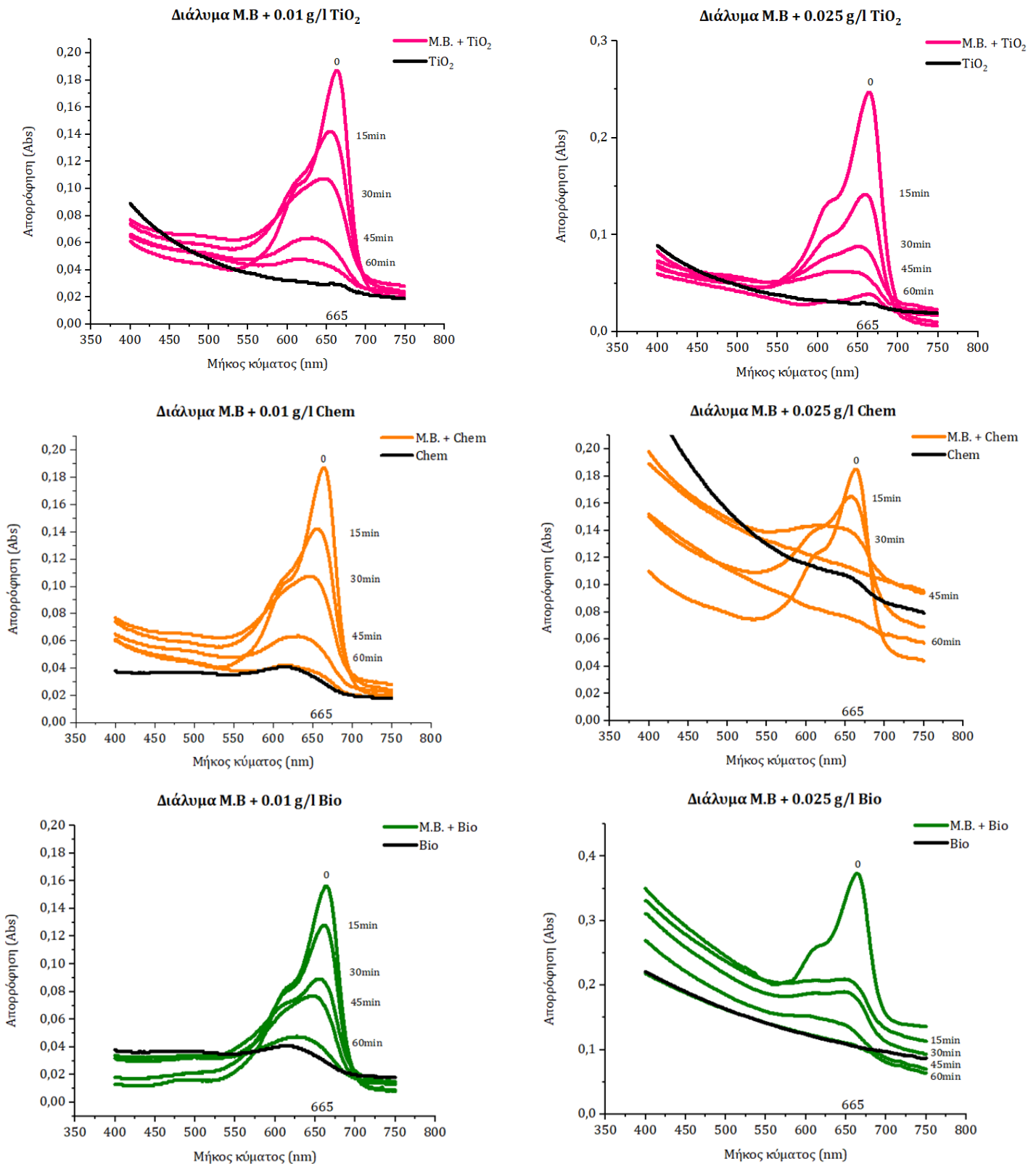
5.3 Αποτελέσματα δοκιμών με ακτινοβολήση με την παρουσία TiO_2 και συνθετικών φωτοκαταλυτών

Στο Σχήμα 6, παρουσιάζεται το φάσμα του μπλε του μεθυλενίου (M.B.) χωρίς την προσθήκη κάποιου καταλύτη, όπου ουσιαστικά επαληθεύεται η βιβλιογραφία καθώς όπως φαίνεται η μεγαλύτερη απορρόφηση εμφανίζεται στα 665 nm.



Σχήμα 6 – Φάσμα απορρόφησης διαλύματος μπλε του μεθυλενίου συγκέντρωσης 10^{-5} M

Στο Σχήμα 7 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου παρουσία TiO_2 και των σωματιδίων καταλυτών που παρήχθησαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής σε συγκέντρωση καταλύτη 0,01 g/L και 0,025 g/L. Σε κάθε διάγραμμα, με μαύρο χρώμα αποτυπώνεται το φάσμα του εκάστοτε καταλύτη στην αντίστοιχη συγκέντρωση, χωρίς την παρουσία του μπλε του μεθυλενίου.



Σχήμα 7 – Φάσματα απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου παρουσία φωτοκαταλύτη σε συγκέντρωση 0,01 g/L και 0,025 g/L (Chem=χημικά παραγόμενα σωματίδια, Bio=βιολογικά παραγόμενα σωματίδια)

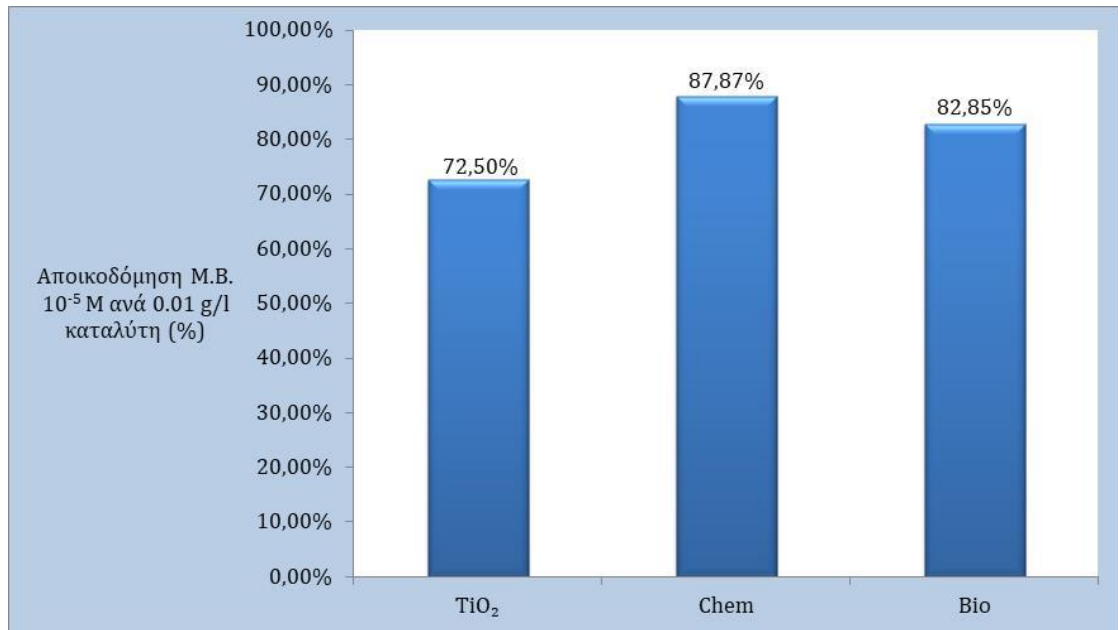
Μια πολύ σημαντική παρατήρηση είναι πως το σημείο μέγιστης απορρόφησης κατά τη διάρκεια του πειράματος συνεχίζει να βρίσκεται στα 665 nm. Φαίνεται πως κατά τη φωτοκατάλυση, οι καμπύλες και στα τρία διαγράμματα, δεν μετατοπίζονται σημαντικά προς τα αριστερά ή τα δεξιά του φάσματος. Αντιθέτως, όσο το πείραμα προχωράει, το φάσμα απορρόφησης μειώνεται προοδευτικά που σημαίνει ότι η συγκέντρωση του διαλυτού μπλε του μεθυλενίου μειώνεται.

Με βάση το γεγονός πως το σημείο μέγιστης απορρόφησης παραμένει, σταθερό στα 665 nm, γίνεται και η εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την αποικοδόμηση του ρύπου. Συγκεκριμένα, το κάθε διάλυμα, θεωρείται πως είναι πλήρως αποχρωματισμένο όταν, μετά το πέρας των 60 λεπτών στα 665 nm, η απορρόφηση του είναι ίση ή μικρότερη από την απορρόφηση που έχει στο ίδιο σημείο η μαύρη καμπύλη αναφοράς.

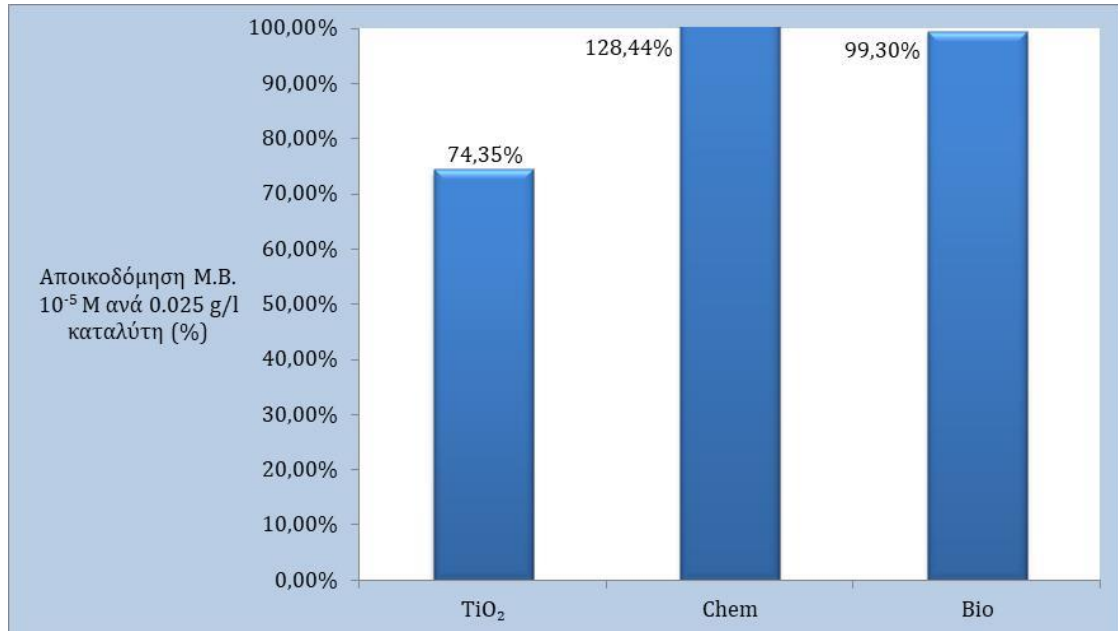
Επομένως, φαίνεται πως με συγκέντρωση 0,01 g/L, ο ρύπος δεν έχει αποικοδομηθεί πλήρως σε κανένα διάλυμα. Ωστόσο, σε ένα βαθμό και τα τρία διαλύματα έχουν αλλάξει χρώμα. Συγκεκριμένα, ο αποχρωματισμός στα χημικά σωματίδια, έχει προχωρήσει σημαντικά. Αντίστοιχα, σε μικρότερο, βέβαια, βαθμό έχει αποχρωματιστεί και το διάλυμα των βιολογικών σωματιδίων. Σε κάθε περίπτωση, τα χημικά και τα βιολογικά σωματίδια παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με την τιτανία.

Είναι εμφανές, πως τα παραγόμενα σωματίδια, εμφανίζουν βελτιωμένη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά, με την αύξηση της συγκέντρωσής τους. Συγκεκριμένα, τα χημικά παραγόμενα σωματίδια, φαίνεται πως έχουν αποικοδομηθεί, πλήρως το μπλε του μεθυλενίου, σχεδόν στα πρώτα 45 λεπτά του πειράματος. Ακόμα και τα βιολογικά σωματίδια εμφανίζουν αυξημένη φωτοκαταλυτική ικανότητα, καθώς το αντίστοιχο διάλυμα έχει αποχρωματιστεί σχεδόν σε ποσοστό 100%, με το τέλος της πειραματικής διαδικασίας. Ωστόσο, το TiO_2 παρά την αύξηση της συγκέντρωσής του, εμφανίζει ελάχιστα βελτιωμένη απόδοση και κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με το προηγούμενο διάγραμμα, όσον αφορά την απορρόφηση στα 665 nm.

Όπως αναφέρθηκε, ο ρύπος, θεωρείται πως έχει αποικοδομηθεί πλήρως όταν η απορρόφηση στα 665 nm είναι ίση ή μικρότερη από την απορρόφηση που έχει στο ίδιο σημείο διάλυμα ίδιας συγκέντρωσης καταλύτη χωρίς τη παρουσία του μπλε του μεθυλενίου. Στο Σχήμα 8, παρουσιάζεται αναλυτικά το ποσοστό της αποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου για κάθε καταλύτη, σε συγκέντρωση 0,01 g/L. Ομοίως, στο Σχήμα 9, παρουσιάζεται αναλυτικά το ποσοστό της αποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου για κάθε καταλύτη, σε συγκέντρωση 0,025 g/L.



Σχήμα 8 – Συγκριτική απόδοση φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης μπλε του μεθυλενίου 10⁻⁵ Μ με 0,01 g/L καταλύτη σε 60 min



Σχήμα 9 – Συγκριτική απόδοση φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης μπλε του μεθυλενίου 10⁻⁵ Μ με 0,025 g/L καταλύτη σε 60 min

Τα χημικά σωματίδια, εμφανίζουν τη μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική ικανότητα, ενώ βελτιωμένη απόδοση σε σχέση με την τιτανία, παρουσιάζουν και τα βιολογικά σωματίδια. Συγκεκριμένα, τα χημικά σωματίδια εμφανίζουν αυξημένη απόδοση κατά 15,37 % ενώ τα βιολογικά σωματίδια αύξηση κατά 10,35 % σε σχέση με την τιτανία. Κανένα διάλυμα, δεν έχει αποχρωματιστεί πλήρως, ωστόσο είναι διακριτό πως τα διαλύματα των βιολογικών και χημικών σωματιδίων έχουν αλλάξει χρώμα.

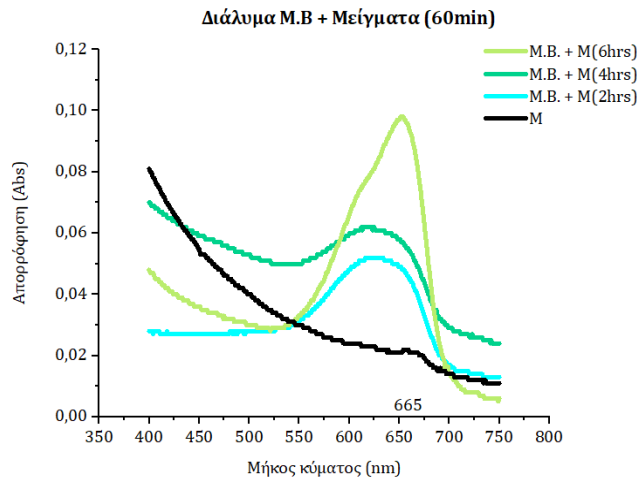
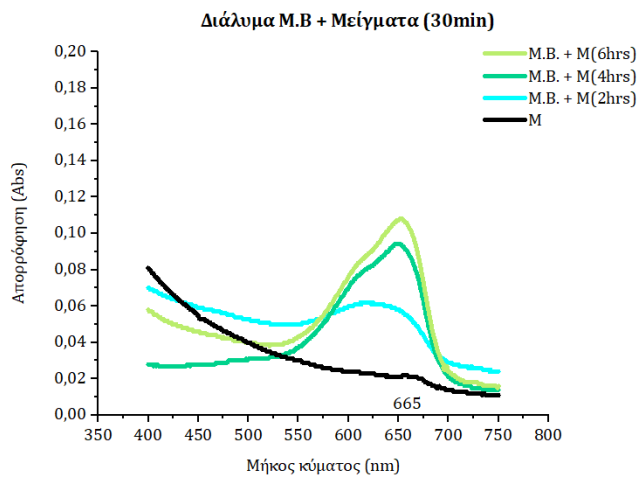
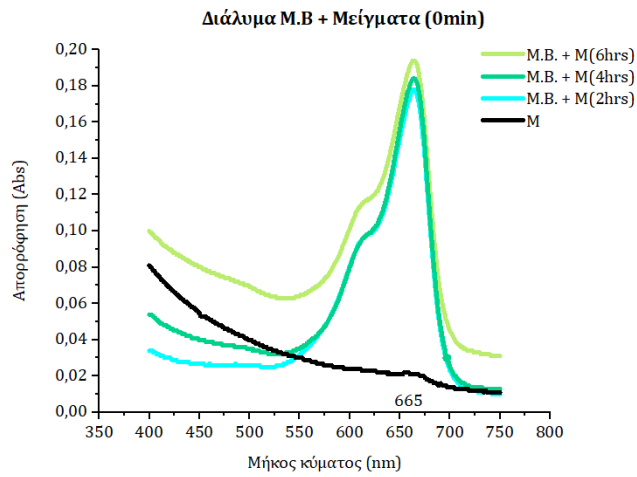
Σε σχέση με το Σχήμα 8 η συγκέντρωση του κάθε καταλύτη έχει αυξηθεί κατά 150 %. Αρχικά, παρατηρείται πως η τιτανία, παρά την αυξημένη συγκέντρωση, δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα αυξημένη φωτοκαταλυτική απόδοση. Έτσι, σε σχέση με το Σχήμα 8, η αποικοδόμηση του μπλε του μεθυλενίου έχει προχωρήσει μόλις 1.85% παραπάνω (από 72,50 σε 74,35). Αντιθέτως, όμως, τα χημικά και βιολογικά σωματίδια παρουσιάζουν ακόμη μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική ικανότητα. Συγκεκριμένα, τα χημικά σωματίδια παρουσιάζουν αυξημένη απόδοση κατά 40,57 %, σε σχέση με το Σχήμα 8. Προφανώς, απόδοση 128,44 %, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα, δεν υφίσταται πρακτικά. Ωστόσο, παρουσιάζεται με αυτή τη τιμή, ώστε να γίνει αντιληπτή η πολύ βελτιωμένη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των χημικών σωματιδίων, αλλά και το γεγονός πως ο ρύπος έχει αποικοδομηθεί, αρκετά πριν το τέλος του πειράματος. Συγκεκριμένα, με βάση το Σχήμα 7, το σημείο ολικού αποχρωματισμού του διαλύματος μπορεί να προσδιοριστεί προσεγγιστικά, λίγο μετά τα 45 λεπτά. Αντίστοιχα, τα βιολογικά σωματίδια, εμφανίζουν μια αύξηση της τάξης του 16,45 %. Σαφώς, τα διαλύματα με τα χημικά και τα βιολογικά σωματίδια έχουν αποχρωματιστεί πλήρως, στο τέλος της διαδικασίας.

5.4 Επίδραση του χρόνου θερμικής επεξεργασίας των χημικά παραγόμενων σωματιδίων φωτοκαταλύτη στην απόδοση της αποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου

Στο

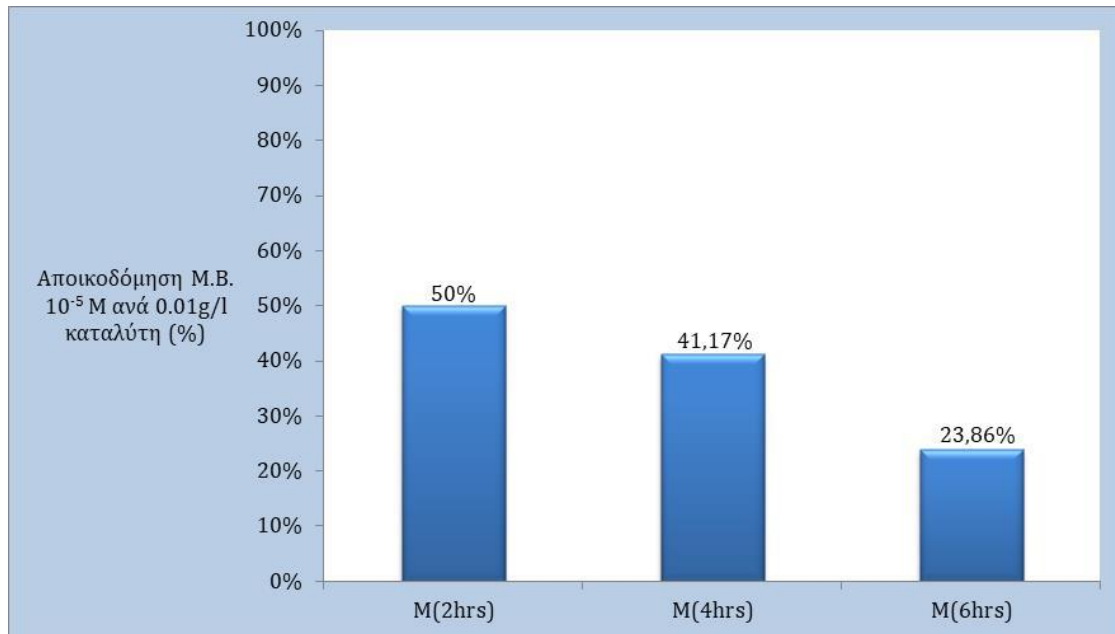
Σχήμα 10 διακρίνονται οι γραφικές παραστάσεις του φάσματος των μειγμάτων, σε συγκέντρωση 0,01 g/L, για χρόνο θερμικής επεξεργασίας στο αυτόκλειστο για 2, 4 και 6 ώρες αντίστοιχα.

Θα πρέπει να αναφερθεί πως κάθε μείγμα σε συγκέντρωση 0,01 g/L, χωρίς τη παρουσία του μπλε του μεθυλενίου, εμφανίζει το ίδιο φάσμα, η καμπύλη του οποίου παρουσιάζεται με μαύρο χρώμα. Ακόμα, φαίνεται πως πριν την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, το φάσμα των μειγμάτων παρουσία μπλε του μεθυλενίου, παρουσιάζει σχετικά κοντινές τιμές, στην περιοχή κοντά στα 665 nm. Ωστόσο, είναι έκδηλο από τα πρώτα 30 λεπτά πως τα τρία διαλύματα έχουν τελείως διαφορετική φωτοκαταλυτική συμπεριφορά. Το μείγμα, το οποίο υπέστη θερμική επεξεργασία για 2 ώρες στο αυτόκλειστο, είναι αποδοτικότερο σε σχέση με τα άλλα δύο. Ωστόσο, φαίνεται πως με την λήξη της πειραματικής διαδικασίας, κανένα διάλυμα δεν έχει αποχρωματιστεί. Συνεπώς, δεν ενδείκνυται η χρήση μείγματος έναντι των χημικών σωματιδίων. Ταυτόχρονα, όμως, το συγκεκριμένο πείραμα υποδεικνύει, ουσιαστικά, πως η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση των σωματιδίων είναι η βέλτιστη δυνατή. Σε περίπτωση, που τα χημικά σωματίδια είχαν υποστεί θερμική επεξεργασία για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, θα εμφάνιζαν μειωμένη φωτοκαταλυτική ικανότητα. Φυσικά, ισχύει η παραδοχή πως καθώς, το μίγμα των δύο ωρών εμφανίζει μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με των τεσσάρων και των έξι, αντίστοιχα τα χημικά σωματίδια που υπέστησαν θερμική επεξεργασία για δύο ώρες, θα έχουν μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική ικανότητα από εκείνα που υπέστησαν θερμική επεξεργασία για τέσσερις και έξι ώρες.



Σχήμα 10 – Φάσματα απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου (M.B.) παρουσία χημικά παραγόμενων σωματιδίων φωτοκαταλύτη (σε συγκέντρωση 0,01 g/L) που υπέστησαν θερμική επεξεργασία στο αυτόκλειστο 2 – M(2hrs), 4 – M(4hrs) και 6 ώρες – M(6hrs)

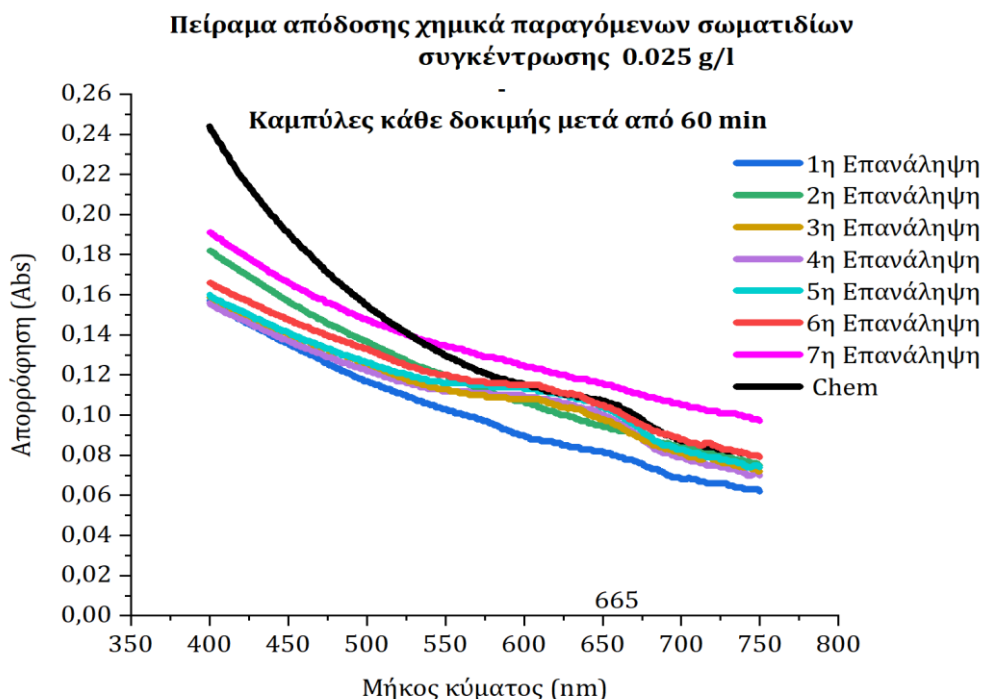
Στο Σχήμα 11, παρουσιάζεται αναλυτικά το ποσοστό της αποικοδόμησης του μπλε του μεθυλενίου για κάθε μείγμα χημικών σωματιδίων σε συγκέντρωση 0,01 g/L. Τα μείγματα έχουν μικρότερη φωτοκαλυτική απόδοση, ακόμα και σε σχέση με το TiO_2 , γεγονός που τα χαρακτηρίζει ακατάλληλα για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων. Ενδεχομένως, αυτό οφείλεται και στην περίσσεια θειουρίας που περιέχεται στα μείγματα, η οποία, ίσως, είτε οξειδώνεται κατά την επιπρόσθετη θερμική επεξεργασία είτε εμποδίζει τη διείσδυση της ακτινοβολίας καθώς αυξάνει σε μεγάλο βαθμό τη θολερότητα των διαλυμάτων. Τα δεδομένα προέκυψαν με την ίδια μεθοδολογία, όπως στο Σχήμα 8 και στο Σχήμα 9.



Σχήμα 11 – Συγκριτική απόδοση φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης μπλε του μεθυλενίου 10^{-5} M για τα μείγματα χημικών σωματιδίων (0,01 g/L)

5.5 Δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης χημικά παραγόμενων σωματιδίων φωτοκαταλύτη

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου μετά από κάθε επανάληψη της δοκιμής, μετά από 60 λεπτά. Με μαύρο χρώμα, αποτυπώνεται το φάσμα απορρόφησης των χημικών σωματιδίων σε συγκέντρωση 0,025 g/L, χωρίς την παρουσία του μπλε του μεθυλενίου.

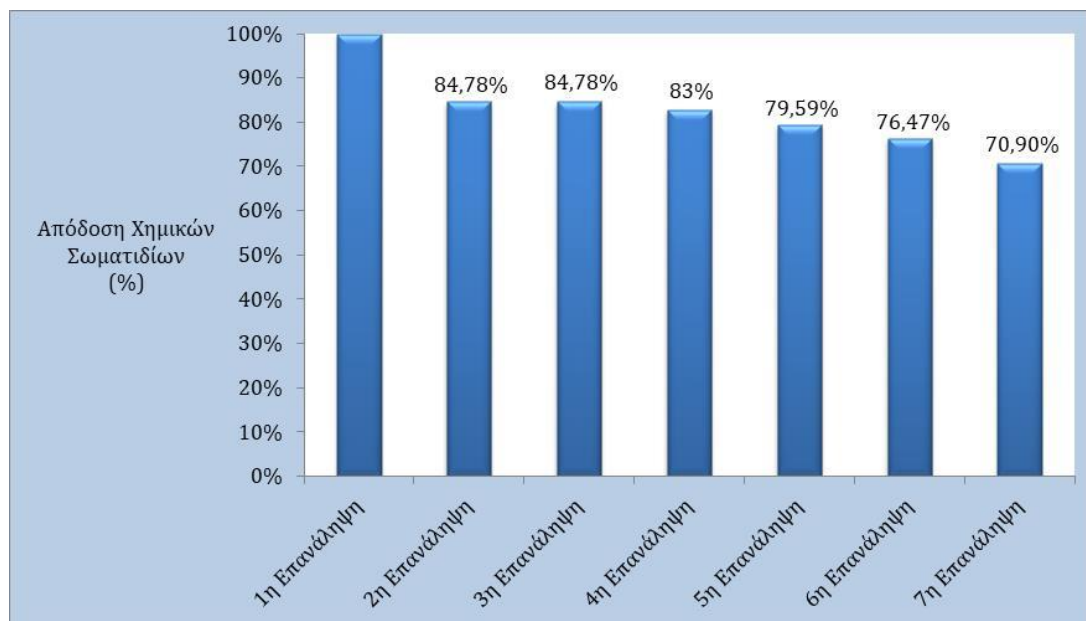


Σχήμα 12 – Φάσμα απορρόφησης μπλε του μεθυλενίου σε διαδοχικές δοκιμές φωτοκατάλυσης με χημικά παραγόμενα σωματίδια (0,025 g/L) μετά από 60 λεπτά

Αρχικά, είναι κρίσιμης σημασίας το γεγονός πως η καμπύλη της 7^{ης} επανάληψης, το διάλυμα της οποίας, εμφανώς, δεν είχε αποχρωματιστεί βρίσκεται πάνω από τη μαύρη καμπύλη. Ουσιαστικά, επαληθεύεται και σε αυτή τη περίπτωση, η ορθότητα του πρωτοκόλλου που ακολουθήθηκε. Οι 6 πρώτες επαναλήψεις, στις οποίες και οπτικά, ο ρύπος έδειχνε, να είχε αποικοδομηθεί, φαίνεται πως βρίσκονται κάτω από τη μαύρη καμπύλη στα 665nm. Ωστόσο, η απόδοση των χημικών σωματιδίων φαίνεται να πέφτει αισθητά μετά την 1^η επανάληψη. Αυτό, ίσως και να οφείλεται και στη διαδικασία που προηγήθηκε με την θέρμανση του διαλύματος στους 105 °C. Παράλληλα, όμως, τα ίδια τα σωματίδια κατά τη σύνθεσή τους, υποβλήθηκαν στην ίδια διαδικασία, κατά την εξάτμιση του μείγματος που προήλθε από το αυτόκλειστο. Σε κάθε περίπτωση, η απόδοση των σωματιδίων από τη 2^η μέχρι την 5^η επανάληψη φαίνεται να είναι σχετικά σταθερή. Στη συνέχεια, η απόδοση μειώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό μέχρι και την 7^η επανάληψη, όπου θα σταματήσει και το πείραμα.

Το Σχήμα 13 παρουσιάζει τη μείωση της απόδοσης των χημικών σωματιδίων σε κάθε επανάληψη. Τα δεδομένα του πίνακα, έχουν προκύψει με βάση την απορρόφηση που μετρήθηκε κατά την 1^η επανάληψη στα 665 nm.

Η φωτοκαταλυτική απόδοση των χημικών σωματιδίων από την 1^η μέχρι την 7^η επανάληψη, μειώνεται κατά 30,36%. Η μεταβολή αυτή, λογικά δεν οφείλεται σε μείωση της ποσότητας των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Μετά από κάθε επανάληψη, κατά τη ζύγιση του ποτηριού ζέσεως, προκύπτει πως η ποσότητα των σωματιδίων παραμένει ίδια με την αρχική. Ωστόσο, λόγω του ότι η ποσότητα των σωματιδίων είναι αρκετά μικρή, ενδέχεται να υπάρχει κάποιο σφάλμα στη συγκεκριμένη μέτρηση.



Σχήμα 13 – Απόδοση αποικοδόμησης μπλε του μεθυλενίου με επαναχρησιμοποιούμενα χημικά παραγόμενα σωματίδια (0,025 g/L)

5.6 Συμπεράσματα

Η πειραματική διαδικασία μπορεί να χαρακτηριστεί επιτυχημένη καθώς τα παραγόμενα σωματίδια επιδεικνύουν βελτιωμένη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με την τιτανία ως προς την αποικοδόμηση του μπλε του μεθυλενίου. Ωστόσο, τα χημικά σωματίδια είναι πιο αποδοτικά από τα αντίστοιχα βιολογικά παραγόμενα. Παράλληλα, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν πως τα μείγματα των χημικών σωματιδίων δεν είναι κατάλληλο για φωτοκαταλυτικές δοκιμές, ανεξάρτητα του χρόνου θερμικής επεξεργασίας στο αυτόκλειστο. Τέλος, η προτεινόμενη μέθοδος επαναχρησιμοποίησης των χημικών σωματιδίων μπορεί να χαρακτηριστεί λειτουργική, όμως σε κάθε νέα επιμέρους δοκιμή τα σωματίδια εμφανίζουν συνεχώς φθίνουσα φωτοκαταλυτική ικανότητα.

5.7 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η βελτιωμένη συμπεριφορά των παραγόμενων σωματιδίων σε σχέση με το TiO_2 , μπορούν να αναδείξουν μελλοντικές προτάσεις για περαιτέρω έρευνα, οι οποίες και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

- Αρχικά, θεωρείται επιβεβλημένη η διερεύνηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των σωματιδίων με διαφορετικούς ρύπους. Συγκεκριμένα, θα μπορούσαν να ελεγχθούν ανθεκτικότεροι οργανικοί ρύποι, φαινόλες καθώς και αέριοι οργανικοί ρύποι αστικού περιβάλλοντος BTX, VOCs. Ταυτόχρονα, εφόσον διευρυνθεί η εφαρμογή των σωματιδίων, θα μπορούσαν να γίνουν δοκιμές με πραγματικά υγρά απόβλητα.
- Οι δοκιμές που παρουσιάστηκαν στο πειραματικό μέρος, μπορούν να διευρυνθούν περαιτέρω. Συγκεκριμένα, δοκιμές με διαφορετική συγκέντρωση σωματιδίων θα μπορούσαν να βοηθήσουν στην μεγαλύτερη κατανόηση της φωτοκαταλυτικής τους ικανότητας και της κινητικής των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Ταυτόχρονα, πειραματικές δοκιμές με διαφορετική συγκέντρωση μπλε του μεθυλενίου μπορεί να οδηγήσει σε πιο ολοκληρωμένα συμπεράσματα.
- Η ανάπτυξη μιας διαφορετικής μεθόδου επαναχρησιμοποίησης ή ακόμα και ανάκτησης των χημικών σωματιδίων είναι ιδιαίτερα σημαντική, γενικότερα για τη βιωσιμότητα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Παράλληλα, με αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει και μια προσπάθεια μοντελοποίησης των φωτοκαταλυτικών συστημάτων και κατανόηση του μηχανισμού τους.

6 Αποτελέσματα δοκιμών φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου

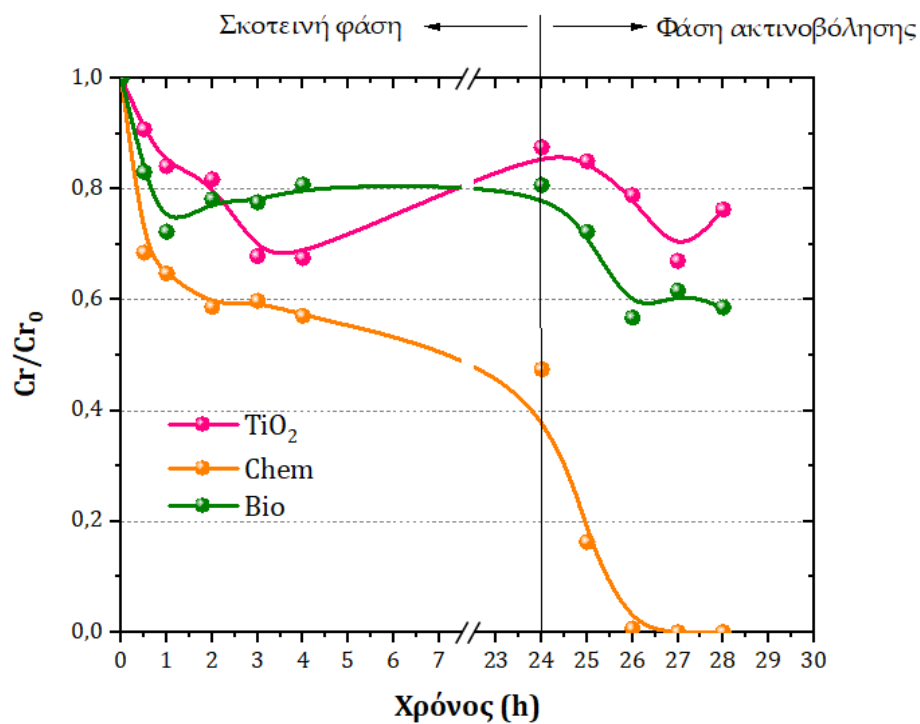
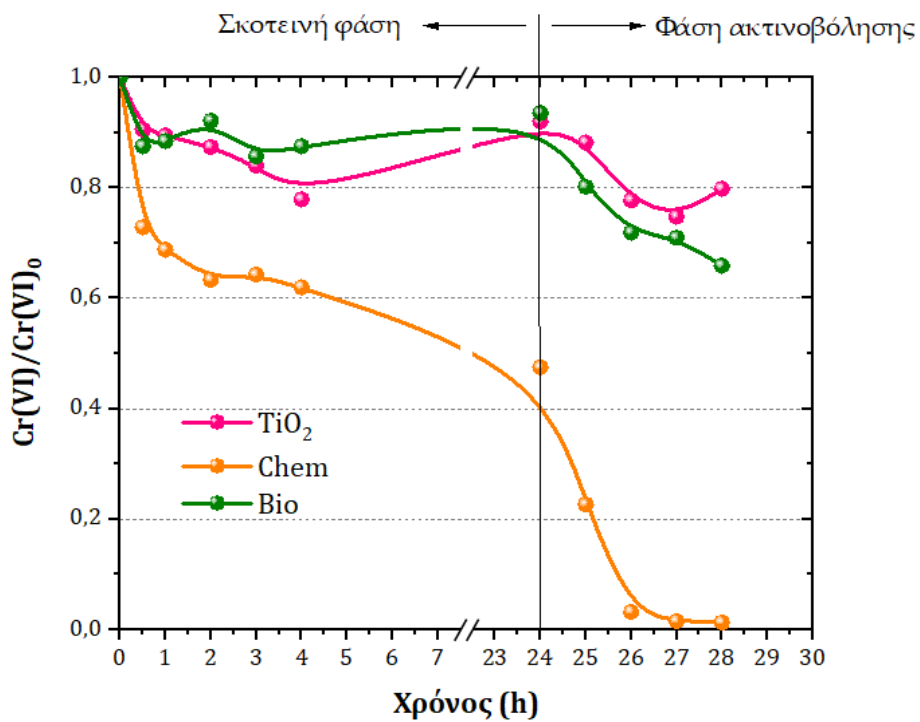
Τα αποτελέσματα των προσδιορισμών εξασθενούς και ολικού χρωμίου κατά την εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 14. Προκύπτει μείωση του εξασθενούς χρωμίου λόγω ρόφησης (κατά τη σκοτεινή φάση) και φωτοκατάλυσης (κατά τη φάση ακτινοβολήσης). Η συνεισφορά των δύο φαινομένων για τον κάθε φωτοκαταλύτη δίνεται στο Σχήμα 15.

Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων και την εξαγωγή συμπερασμάτων, είναι σημαντική η κατανόηση της χημικής κινητικής των δύο φάσεων της πειραματικής διαδικασίας, της ρόφησης και της φωτοκατάλυσης. Κατά τη διάρκεια της ρόφησης, όταν τα διαλύματα βρίσκονται υπό συνεχή ανάδευση απουσία φωτός, η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου θα πρέπει να ταυτίζεται με την ολική συγκέντρωση χρωμίου.

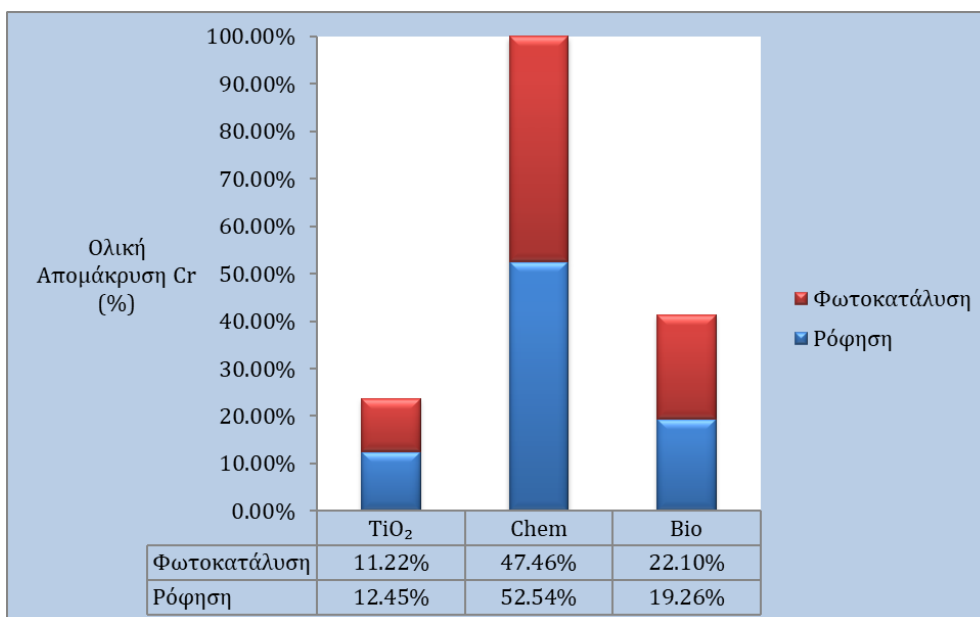
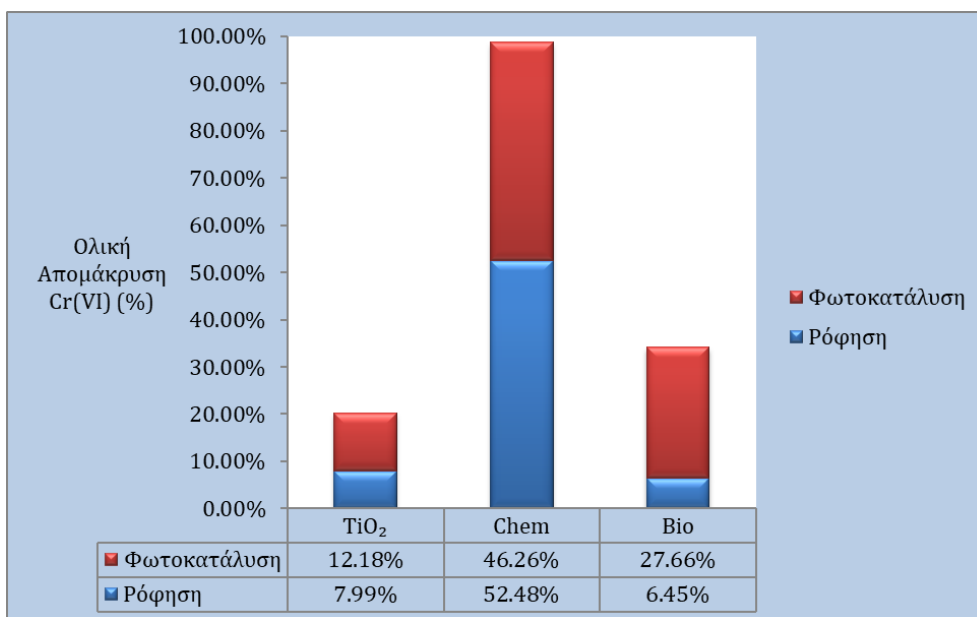
Κατά τη ρόφηση: $Cr_{ολ} = Cr(VI)$

Αντίστοιχα, στη φάση της φωτοκατάλυσης, όταν τα διαλύματα βρίσκονται υπό ακτινοβολήση θα πρέπει η ολική συγκέντρωση χρωμίου να είναι μεγαλύτερη ή τουλάχιστον ίση, με τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου καθώς το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) ενδέχεται να ανάγεται σε τρισθενές Cr(III). Στη περίπτωση που οι δύο αυτές συγκεντρώσεις είναι ίδιες και υπάρχει μείωση στη συγκέντρωση του χρωμίου, συμπεραίνεται πως κατά τη διαδικασία της φωτοκατάλυσης έχουμε απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, με τη μορφή τρισθενούς χρωμίου.

Κατά τη φωτοκατάλυση: $Cr_{ολ} \geq Cr(VI)$



Σχήμα 14 – Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου (πάνω) και του ολικού χρωμίου (κάτω) παρουσία φωτοκαταλύτη (Chem=χημικά παραγόμενα σωματίδια, Bio=βιολογικά παραγόμενα σωματίδια)



Σχήμα 15 – Συνεισφορά φαινομένων ρόφησης και φωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου (πάνω) και του ολικού χρωμίου (κάτω) παρουσία φωτοκαταλύτη (Chem=χημικά παραγόμενα σωματίδια, Bio=βιολογικά παραγόμενα σωματίδια)

6.1 Απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου μέσω ρόφησης

Από το Σχήμα 15 προκύπτει ότι, κατά το στάδιο της μη ακτινοβόλησης των διαλυμάτων (0-24h), η ολική απομάκρυνση του χρωμίου είναι 12,45% ενώ η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου ήταν 7,99%. Ωστόσο, αυτό που είναι φανερό και στις δύο γραφικές παραστάσεις, παρά τις μικρές αποκλίσεις στις τιμές, η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου μειώνεται σημαντικά λόγω της ρόφησης. Ήδη από τα πρώτα 30 λεπτά παρατηρείται σχετικά απότομη μείωση της συγκέντρωσης χρωμίου.

Σε αντίστοιχες μελέτες, παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο, ανεξάρτητα από τις συνθήκες των πειραμάτων ήτοι pH, συγκέντρωση TiO_2 και συγκέντρωση Cr (Al-Obaidi et al., 2023; Bian et al., 2012; Islam et al., 2019; Ismail, 2012; Kim et al., 2015; H. Li et al., 2007; Scrimieri et al., 2020). Στην εργασία των (Barrera Rendón et al., 2022) το φαινόμενο μελετάται με ίδιες συνθήκες πειράματος όπως η παρούσα εργασία ήτοι συγκέντρωση TiO_2 , συγκέντρωση χρωμίου, θερμοκρασία. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί, η διάρκεια της ρόφησης καθώς το πείραμα τους διαρκεί 3 ώρες. Ωστόσο, η μελέτη τους δείχνει, πως το TiO_2 (Degussa, P-25) εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά και τόσο η γραφική παράσταση όσο και το ποσοστό της μείωσης του χρωμίου συμφωνούν με τα παρόντα πειραματικά δεδομένα, των πρώτων 3 ωρών του πειράματος. Τα αποτελέσματα, δείχνουν πως η ρόφηση συνεχίζεται και κατά την 4^η ώρα διεξαγωγής του πειράματος. Με το πέρας των 24 ωρών, όμως, είναι έκδηλο πως επέρχεται ισορροπία και η συγκέντρωση χρωμίου τείνει να σταθεροποιηθεί.

Τα χημικά παραγόμενα σωματίδια φαίνεται να έχουν μια αρκετά διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με την τιτανία. Παρατηρείται σημαντική μείωση, πολύ μεγάλη στα πρώτα 30 λεπτά, ενώ και μετά από το σημείο αυτό φαίνεται η συγκέντρωση του χρωμίου να μειώνεται σταθερά. Σε αυτήν τη περίπτωση, το ποσοστό της ολικής απομάκρυνσης χρωμίου (περίπου 52,5%), ταυτίζεται με το ποσοστό της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου όπως αναμενόταν. Οι (Barrera Rendón et al., 2022) στην εργασία τους στις ίδιες συνθήκες, αναφέρουν σχετικά παρόμοια συμπεριφορά και κινητική παρά το ότι κατά τη σύνθεση των σωματιδίων τους ακολουθούν μια διαφορετική μέθοδο και διαδικασία. Ωστόσο, τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν, αντίστοιχα για χημικά σωματίδια TiO_2 που περιέχουν 1% CuS εμφανίζουν ρόφηση κοντά στο 70% σε 3 ώρες.

Για τα βιολογικά παραγόμενα σωματίδια παρατηρείται ότι η ολική απομάκρυνση χρωμίου (19.26%) είναι αρκετά μεγαλύτερη από την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου (6.45%) Φυσικά κάτι τέτοιο, δε μπορεί να ισχύει, καθώς όπως αναλύθηκε παραπάνω αν δεν υπάρχει αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου θα πρέπει $Cr(VI) = Cr_{ολ}$ καθ' όλη τη διάρκεια του πειραματικού μέρους όπου μελετάται η ρόφηση. Η διαφορά στα διαγράμματα είναι αρκετά σημαντική και ενδεχομένως υπάρχει κάποιο σφάλμα κατά τη μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου.

6.2 Απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου μέσω φωτοκατάλυσης

Με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν με το TiO_2 , η ολική απομάκρυνση χρωμίου κατά τη φωτοκατάλυση (0-4 ώρες) κυμαίνεται μεταξύ 11-12%. Επομένως, με βάση τα δεδομένα συμπεραίνεται πως ισχύει $Cr(VI) = Cr_{ολ}$, όπως και κατά τη ρόφηση. Η εργασία των (Barrera Rendón et al., 2022) που εξετάζει το ίδιο φαινόμενο, στις ίδιες συνθήκες αν και με

διαφορετική πηγή ακτινοβολίας και διαφορετική διάρκεια στη φωτοκατάλυση, καταλήγει σε περίπου ίδια αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα τους, δείχνουν ένα ποσοστό μείωσης του χρωμίου περίπου στο 6-7% για τις δύο ώρες που πραγματοποιήθηκε το πείραμα τους. Συγκρίνοντας τα δεδομένα και τις γραφικές παραστάσεις των δύο εργασιών για τις δύο πρώτες ώρες, φαίνεται πως τα κινητικά διαγράμματα έχουν παρόμοια συμπεριφορά.

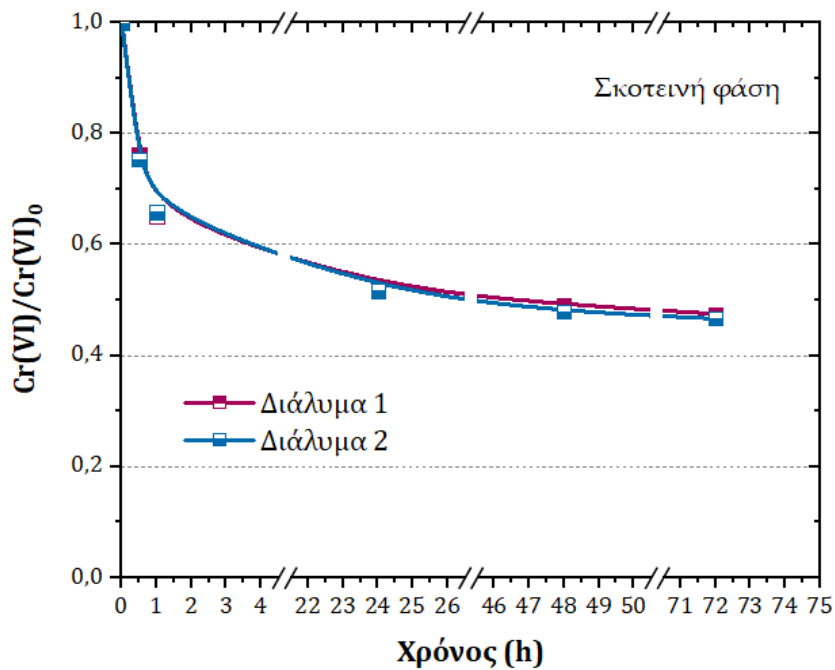
Τα χημικά παραγόμενα σωματίδια αποδεικνύονται άκρως αποτελεσματικά για την απομάκρυνση του χρωμίου από το διάλυμα. Μέσα στις πρώτες δύο ώρες η μείωση που παρατηρείται είναι αρκετά απότομη και η ολική απομάκρυνση χρωμίου, σε αυτό το διάστημα, πλησιάζει το 100%. Με βάση τα αποτελέσματα του ICP-OES η απομάκρυνση χρωμίου λόγω φωτοκατάλυσης φτάνει το 47,5%. Φαίνεται και σε αυτή τη περίπτωση, πως η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου είναι ίση με την ολική απομάκρυνση του χρωμίου. Ενδεχομένως, να υπάρχει μια αμφιβολία αν η αυτή η μείωση οφείλεται αποκλειστικά στη φωτοκατάλυση, καθώς τα χημικά σωματίδια ενδέχεται να συνεχίσουν να ροφούν και μετά την έναρξη της ακτινοβόλησης. Στην εργασία των (Barrera Rendón et al., 2022) τα αντίστοιχα σωματίδια στις ίδιες συνθήκες, χρησιμοποιώντας διαφορετική πηγή ακτινοβολίας, στο διάστημα των δύο ωρών, λόγω φωτοκατάλυσης αποφέρουν μία μείωση εξασθενούς χρωμίου κοντά στο 10%. Μία τέτοια σύγκριση, βέβαια, ενδέχεται να μην είναι ουσιαστική λόγω της διαφορετικής μεθόδου παραγωγής των σωματιδίων.

Στα βιολογικά παραγόμενα σωματίδια, κατά το στάδιο της φωτοκατάλυσης, η μείωση του εξασθενούς χρωμίου ανέρχεται σε 27,66 % ενώ του ολικού χρωμίου σε 22,10%.

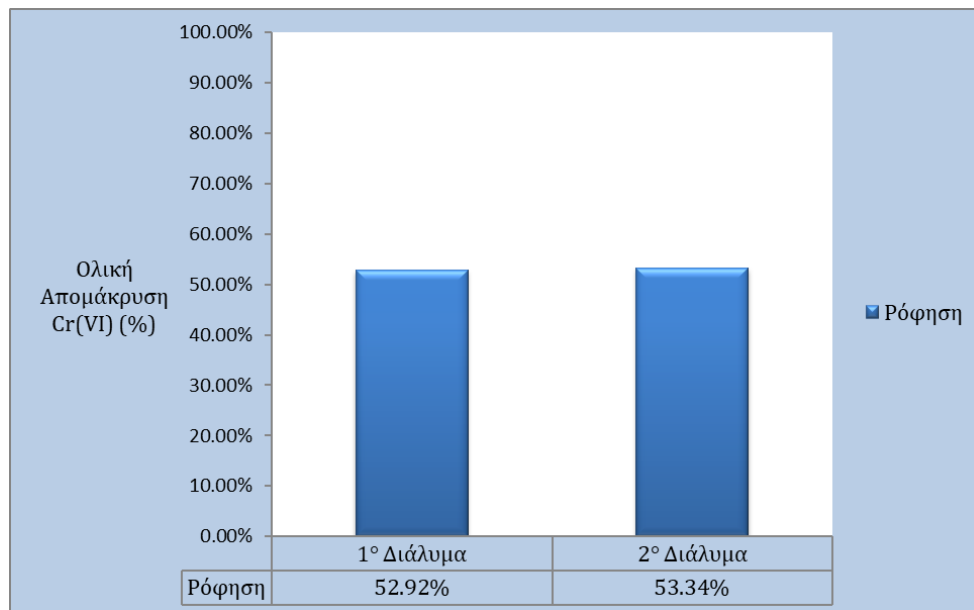
Καθώς στη ρόφηση υπάρχουν αρκετά μεγάλες διαφορές όσον αφορά τα αποτελέσματα του φασματοφωτόμετρου και του ICP, η μελέτη της φωτοκατάλυσης υπολογίζεται με διαφορετικές αρχικές τιμές στη κάθε μέθοδο. Όσον αφορά τη φωτοκατάλυση, οι τιμές στις δύο μεθόδους είναι πιο κοντά και δεν έχουν τις αποκλίσεις της ρόφησης, οπότε και εδώ αυτό που συμπεραίνεται είναι πως για την μείωση του χρωμίου να ισχύει $Cr(VI) = Cr_{ολ}$. Ενδεχομένως, καθώς σίγουρα υπήρχε σφάλμα μέτρησης κατά τη μελέτη της ρόφησης, αντιστοίχως ενέχει η πιθανότητα να υπάρχει σφάλμα και κατά τη μέτρηση της φωτοκατάλυσης. Ωστόσο, υπάρχει μια ξεκάθαρη μείωση στη συγκέντρωση του χρωμίου συνολικά, η οποία είναι αρκετά βελτιωμένη σε σχέση με την τιτανία.

6.3 Διερεύνηση της ρόφησης Cr(VI) στα χημικά παραγόμενα σωματίδια TiO₂-CuS

Προκειμένου να υπάρξει μεγαλύτερη κατανόηση της ροφητικής συμπεριφοράς των χημικά παραγόμενων σωματιδίων επιλέχθηκε να επαναληφθεί η δοκιμή της ρόφησης για 72 ώρες, με συνεχή ανάδευση απουσία φωτός. Με αυτόν τον τρόπο, ενδέχεται να διαπιστωθεί σε ποιο βαθμό συνεχίζεται η ρόφηση και σε τι ποσοστό συνέβαλε στην απομάκρυνση του χρωμίου κατά τη φωτοκατάλυση, στην προηγούμενη πειραματική διαδικασία. Τα αποτελέσματα, συνοψίζονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 16 – Μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου παρουσία χημικά παραγόμενου φωτοκαταλύτη χωρίς ακτινοβολία (απουσία φωτός)



Σχήμα 17 – Ποσοστιαία μεταβολή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου παρουσία χημικά παραγόμενου φωτοκαταλύτη χωρίς ακτινοβολία (απουσία φωτός)

Τα δύο διαλύματα έχουν παρόμοια συμπεριφορά και καταλήγουν, τελικά, να έχουν παραπλήσια ολική μείωση του εξασθενούς χρωμίου. Ακόμα, αξίζει να σημειωθεί πως οι τέσσερις πρώτες μετρήσεις, είναι ουσιαστικά μια επανάληψη της προηγούμενης

πειραματικής διαδικασίας. Συνεπώς, κάνοντας μια σύγκριση ανάμεσα σε αυτές τις μετρήσεις, φαίνεται, πως σε κάθε περίπτωση έχουμε παρόμοια κινητική και ο ρυθμός μείωσης του εξασθενούς χρωμίου λόγω ρόφησης είναι περίπου ο ίδιος. Ωστόσο, το ποσοστό απομάκρυνσης στις πρώτες 24 ώρες κυμαίνεται στο 48% σε σχέση με το 52% που υπολογίστηκε στο προηγούμενο πείραμα. Κάτι τέτοιο, θα μπορούσε να εξηγηθεί λόγω της ελάχιστα αυξημένης αρχικής συγκέντρωσης χρωμίου που έχουν τα συγκεκριμένα δύο διαλύματα. Επιπλέον, στα δυο διαλύματα, παρατηρείται πως το ποσοστό της μείωσης στις 48 ώρες είναι αυξημένο σε πολύ μικρό βαθμό, σε σχέση με τη μέτρηση των 24 ωρών. Συγκεκριμένα, το ποσοστό της ολικής μείωσης του εξασθενούς χρωμίου είναι, σε αυτό το χρονικό σημείο, περίπου στο 51%. Με το τέλος του πειράματος, το ποσοστό αυτό ανέρχεται και για τα δύο διαλύματα περίπου στο 53%. Έτσι, γίνεται αντιληπτό πως από τις 48 μέχρι τις 72 ώρες, υπάρχει μια πολύ μικρή αύξηση του ποσοστού της μείωσης περίπου κατά 2%. Συνολικά, από τις 24 στις 72 ώρες, το ποσοστό της μείωσης αυξάνεται περίπου κατά 5%. Επομένως, συμπεραίνεται πως κατά την προηγούμενη πειραματική διαδικασία, με την έναρξη της ακτινοβολήσης, μετά από 24 ώρες επαφής, το φαινόμενο της ρόφησης συνεχίζεται. Ωστόσο, η απομάκρυνση του χρωμίου οφείλεται κατά κύριο λόγο, στη φωτοκατάλυση καθώς, σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, η ροφητική δράση μετά τις 24 ώρες είναι αρκετά εξασθενημένη.

6.4 Πιθανά σφάλματα μέτρησης

Αναφορικά με τα διαλύματα καθώς αυτά δεν έχουν ακριβώς την ίδια αρχική συγκέντρωση χρωμίου, ενδεχομένως, αυτό να οδηγεί σε μικρές μεν αποκλίσεις και διαφορετικό βαθμό απόδοσης της κάθε διεργασίας (ρόφηση – φωτοκατάλυση). Το σφάλμα μέτρησης του ICP ανέρχεται σε $\pm 1,37\%$. Το ποσοστό, προέκυψε υπολογίζοντας το σφάλμα μέτρησης δοκιμαστικών πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης και λαμβάνοντας την μέση τιμή. Όσον αφορά το φασματοφωτόμετρο, η μέθοδος θεωρητικά έχει ένα σφάλμα μέτρησης της τάξης του 0,6%, το οποίο και αντιστοιχεί περίπου σε 0,005 mg/L Cr^{6+} για το εύρος μέτρησης του οργάνου. Παράλληλα, ενδέχεται κάποιο σφάλμα στην ακρίβεια της μέτρησης να υπάρχει, όταν προσεγγίζονται τα άκρα του εύρους αυτού, ακόμα και αν έχει προηγηθεί κάποια αραίωση του δείγματος.

Την ίδια στιγμή, λόγω της διαφορετικής κοκκομετρίας και του μικρού μεγέθους των σωματιδίων, ιδιαίτερα των βιολογικά παραγόμενων, υπάρχει η πιθανότητα κατά τη διήθηση τα σωματίδια αυτά, να μην συγκρατούνται στο φίλτρο των 0,2 μm και να περνάνε στο διήθημα στο οποίο τελικά γίνεται η μέτρηση. Στη περίπτωση που συνέβη κάτι τέτοιο, θα εξηγούσε τις μεγάλες αποκλίσεις στις τιμές εξασθενούς και ολικού χρωμίου, στα βιολογικά παραγόμενα σωματίδια. Παράλληλα, κάτι τέτοιο θα σήμαινε πως η πραγματική μείωση του ολικού χρωμίου, γενικότερα, λόγω των βιολογικών σωματιδίων είναι στη πραγματικότητα ακόμη μεγαλύτερη. Πρακτικά, στη περίπτωση που συμβαίνει αυτό, θα ισχύει, ιδιαίτερα στη φωτοκατάλυση, καθώς εάν έχουν περάσει ροφημένα με χρώμο σωματίδια από το φίλτρο κατά τη διήθηση, η μέτρηση της τιμής του χρωμίου θα προκύψει μεγαλύτερη της πραγματικής. Ενδεχομένως, λόγω αυτού να προκύπτει σφάλμα και κατά τη μέτρηση με ICP–OES και κατά τη μέτρηση με φασματοφωτόμετρο.

6.5 Συμπεράσματα

Κάνοντας μια ανασκόπηση και αξιολόγηση της πειραματικής διαδικασίας, αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί επιτυχημένη καθώς τόσο στη περίπτωση των χημικών όσο και των βιολογικών σωματιδίων, αυτά παρουσίασαν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τη τιτανία.

Ωστόσο, τα αποτελέσματα αρχικά δείχνουν πως τα χημικά σωματίδια μπορούν με επιτυχία συνεργιστικά με ροφητική-φωτοκαταλυτική δράση να απομακρύνουν το εξασθενές χρώμο από ένα ουδέτερο διάλυμα. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, στα διεθνή πρότυπα για το πόσιμο νερό, όπως αναφέρθηκε, συνιστά ένα μέγιστο επιτρεπόμενο όριο 0,05 mg/L. Αντίστοιχα, η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (USEPA) έχει θεσπίσει για το πόσιμο νερό όριο 0,1 mg/L, σε σχέση με το ολικό χρώμο, χωρίς κάποιο συγκεκριμένο όριο για το εξασθενές. Σύμφωνα με το φασματοφωτόμετρο το εξασθενές χρώμο φτάνει σε ένα κατώτατο όριο 0,28 mg/L μετά το τέλος της πειραματικής διαδικασίας. Σε κάθε περίπτωση, η συγκέντρωση χρωμίου είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα, όσον αφορά το όριο απόρριψης σε υδάτινους αποδέκτες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, το οποίο και είναι 1 mg/L για το εξασθενές χρώμο και 5 mg/L για το ολικό χρώμο.

Για τα βιολογικά σωματίδια, αξίζει να σημειωθεί η βελτιωμένη απόδοση τόσο της ρόφησης όσο και της φωτοκατάλυσης σε σχέση με τη τιτανία. Λόγω και της μεθόδου παραγωγής τους, τα σωματίδια είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα και έχουν μειωμένη απόδοση σε σχέση με τα χημικά παραγόμενα. Υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να υπήρξε σφάλμα κατά τη μέτρηση τους, λόγω της κοκκομετρίας τους. Ωστόσο, ακόμα και στη περίπτωση που κάτι τέτοιο δεν ισχύει και οι τιμές που λήφθηκαν είναι οι πραγματικές, αυτό δεν αναιρεί την αποτελεσματικότητα των σωματιδίων. Τα τελευταία χρόνια, έχει υπάρξει, μια στροφή της επιστημονικής κοινότητας στην ανάπτυξη βιολογικών μεθόδων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, ιδιαίτερα για την απομάκρυνση του χρωμίου. Τα βιολογικά σωματίδια $\text{TiO}_2\text{-CuS}$, ως καταλύτης φαίνεται να έχουν την προοπτική να υπηρετήσουν αυτό το σκοπό και ενδεχομένως μέσα από μια πιο εκτενής μελέτη να υπάρξει βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων και μεγαλύτερη κατανόηση της κινητικής «πράσινης» συμπεριφοράς τους.

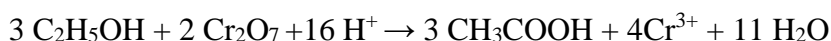
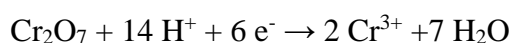
6.6 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η παρούσα εργασία, δεν αποτελεί, παρά ένα μόνο αρχικό βήμα στην αξιοποίηση βιολογικών σωματιδίων για την απομάκρυνση του χρωμίου, με ροφητική - φωτοκαταλυτική δράση. Παράλληλα, η ολοκλήρωση της, δημιουργεί όλο και περισσότερα ερωτήματα, αναδεικνύοντας μελλοντικές προοπτικές και κατευθύνσεις που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για περαιτέρω έρευνα.

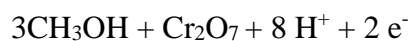
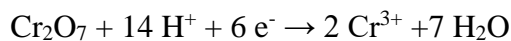
- Κρίνεται σκόπιμο να εξεταστεί η απόδοση της τιτανίας και των σωματιδίων χημικών και βιολογικών, σε διαφορετική συγκέντρωση από το 1 g/L που επιλέχθηκε στη συγκεκριμένη εργασία. Με αυτό το τρόπο, μπορεί να υπάρξει μια σύγκριση των αποτελεσμάτων και να υπάρξει μεγαλύτερη κατανόηση της κινητικής συμπεριφοράς ως προς την ποσότητα του καταλύτη. Επιπλέον, ενδιαφέρον παρουσιάζει το πως η δοσολογία επηρεάζει ξεχωριστά τη ρόφηση και τη φωτοκατάλυση. Παράλληλα, με αυτόν τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί μια βελτιστοποίηση του πρωτοκόλλου με γνώμονα την εξοικονόμηση και την οικονομία σε εργαστηριακά αναλώσιμα.

- Η συγκεκριμένη εργασία μελέτησε την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου σε ουδέτερο pH. Ωστόσο, ενδείκνυται η μελέτη της ροφητικής – φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς των σωματιδίων σε ένα ευρύ φάσμα pH και ιδιαίτερα στις αλκαλικές τιμές. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί πως η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου μετά τη ρόφηση, πριν από τη φωτοκατάλυση, αυξάνεται με την αύξηση του pH από όξινες σε αλκαλικές τιμές (Kim et al., 2015). Συνεπώς, το εξασθενές χρώμιο που ροφάται στην επιφάνεια της τιτανίας μειώνεται με την αύξηση του pH, το οποίο λογικά θα μπορούσε να επιβραδύνει την φωτοκατάλυση και την απόδοσή της.
- Παράλληλα, μπορεί να εξεταστεί η απόδοση των σωματιδίων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Αν και η ποσότητα των περίπου 20 mg/L, που εξετάστηκε είναι αρκετά μεγάλη, παρουσιάζει ενδιαφέρον το πως τα σωματίδια θα συμπεριφερθούν σε μεγαλύτερες αλλά και μικρότερες συγκεντρώσεις. Λογικά, όσο η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου αυξάνεται και η ποσότητα του καταλύτη μένει σταθερή, θα έχουμε μικρότερη απόδοση. Αντίστοιχα, θα ισχύει το αντίστροφο για μικρότερη συγκέντρωση Cr(VI). Τέλος, διαφαίνεται η δυνατότητα για τη δοκιμή πραγματικών, μη συνθετικών, βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν εξασθενές χρώμιο.
- Θα μπορούσε να μελετηθεί περαιτέρω, το πως σχετίζεται η απομάκρυνση του χρωμίου με την απόσταση του διαλύματος από την πηγή ακτινοβολίας. Αυξομειώνοντας την απόσταση από τη πηγή ακτινοβολίας, θα οδηγήσει στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη σχέση έντασης ακτινοβολίας με την ολική μείωση του χρωμίου, για τον αν υπάρχει γραμμικότητα ή μη. Αντίστοιχα, για τον ίδιο λόγο σκόπιμη κρίνεται, η επανάληψη της πειραματικής διαδικασίας με πηγή ακτινοβολίας μεγαλύτερης ή μικρότερης ισχύος.
- Ενδιαφέρον παρουσιάζει το κατά πόσο τα παραγόμενα σωματίδια μπορούν να επιταχύνουν την αντίδραση αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, παρουσία περίσσειας οργανικής ουσίας σε ουδέτερο pH, χωρίς τη χρήση οξέος, μέσω της φωτοκατάλυσης. Αναμένεται, ωστόσο, να υπάρχει και ρόφηση και η οργανική ουσία να δρα ως δέκτης οπών για το σύστημα και επομένως συνεργιστικά στην αναγωγή του μετάλλου. Επομένως, ενδείκνυται σε κάθε δείγμα να απομακρύνονται τα σωματίδια, για μεγαλύτερη ακρίβεια στη μέτρηση. Για να συμβεί αυτό, προτείνεται να προηγηθεί φυγοκέντρηση του δείγματος πριν τη μέτρηση, για να αποφευχθούν τυχόν σφάλματα και αποκλίσεις στις τιμές, όπως συνέβη στη παρούσα εργασία.
Οι αντιδράσεις που μπορεί να λάβουν χώρα στη περίπτωση χρήσης οργανικών ενώσεων είναι:

Αιθανόλη:



Μεθανόλη:



- Η χρήση ενός τέτοιου «ζωντανού» συστήματος, όπως είναι ο θειοαναγωγικός αντιδραστήρας και γενικότερα η αξιοποίηση της μεταβολικής δραστηριότητας των θειοαναγωγικών βακτηριών εμφανίζει μεγάλη προοπτική στην εξέλιξη της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα, η παραγόμενη ιλύς, περιέχει μια πληθώρα μικροκρυσταλλικών δομών τα οποία και μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή και δοκιμή διαφορετικών σωματιδίων συνδυαστικά με την τιτανία, με διάφορες προσμίξεις. Ταυτόχρονα, είναι εφικτή ενδεχόμενη βελτίωση των ιδιοτήτων των βιολογικών σωματιδίων που μελετήθηκαν, με προσθήκη κάποιου μετάλλου, σε κάποιο ποσοστό, μέσα από τις θειούχες ενώσεις που υπάρχουν στην ιλύ. Επιπλέον, όσον αφορά τα ίδια τα βιολογικά σωματίδια, παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον η μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δράσης και σε άλλες μορφές. Συγκεκριμένα, μπορεί να εξεταστούν σε μορφή περλών ή και σε μορφή υμενίου. Ακόμα, σαν πρόσθετο σε κάποια επιμετάλλωση ή ενσωμάτωση τους σε υλικά υψηλής αγωγιμότητας σε σύνθετες πολυμερικές δομές παραγόμενες μέσω τρισδιάστατης εκτύπωσης.
- Ενδεχομένως, τα συγκεκριμένα σωματίδια θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν σε πλήθος αντιμικροβιακών δοκιμών. Συγκεκριμένα, ενδιαφέρον παρουσιάζει το κατά πόσο αποτελεσματικά μπορούν να είναι τα παραγόμενα σωματίδια κατά τη θανάτωση ή και παρεμπόδιση ανάπτυξης μικροβίων ή και ιών. Λόγω και των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων, τα σωματίδια θα μπορούσαν να φανούν χρήσιμα ως αυτοκαθαριζόμενοι και αντιβακτηριακοί παράγοντες και κατά του υπεριώδους φωτός. Υποσχόμενες συνδυαστικές εφαρμογές των σωματιδίων ως αντιμικροβιακά, μπορεί να είναι η ελάττωση μικροοργανισμών που συνδέονται με βιοφίλμ σε επιφάνειες, οι οποίες έρχονται σε επαφή με τρόφιμα. Ακόμα, αντιμικροβιακές δοκιμές, μέσω και φωτοκατάλυσης, μπορούν να δοκιμαστούν σε αποικίες τροφιμογενών παθογόνων παραγόντων, όπως *Salmonella*, *Listeria* και *Escherichia coli*.
- Μία από τις μεγαλύτερες δυσκολίες που παρουσιάζει η φωτοκατάλυση και η χρήση νανοσωματιδίων είναι η ορθολογική μετάβαση από την εργαστηριακή κλίμακα, στο βιομηχανικό επίπεδο. Ιδιαίτερα, όταν πρόκειται για μια «πράσινη» τεχνολογία οι απαιτήσεις και προκλήσεις είναι σίγουρα μεγαλύτερες. Μία από αυτές είναι και η βιωσιμότητα και το κατά πόσο τα παραγόμενα σωματίδια μπορούν να ανακτηθούν. Γενικότερα, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των νανοσωματιδίων, αυτά εμφανίζουν καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση, αλλά ταυτόχρονα είναι και δυσκολότερη η ανάκτηση τους. Μια πιθανή λύση σε αυτό πρόβλημα, είναι είτε η μετατροπή σε άλλη μορφή όπως αναλύθηκε παραπάνω ή ίσως η χρήση κάποιας πλακέτας πάνω στην οποία θα

βρίσκονται τα νανοσωματίδια. Την ίδια στιγμή, εάν και εφόσον λυθεί το πρόβλημα της ανάκτησης, κρίνεται μείζονος σημασίας, να ελεγχθεί εάν τα νανοσωματίδια μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν και να έχουν σταθερή απόδοση.

- Η σύγχρονη προσέγγιση στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιτάσσει την ανάπτυξη συνδυαστικών συστημάτων. Υπό αυτό το πρίσμα, μια καινοτόμα προοπτική που διαφαίνεται είναι η αξιοποίηση των νανοσωματιδίων και η ανάπτυξη ενός μοντέλου το οποίο θα συνδυάζει την επεξεργασία εξασθενούς χρωμίου με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου, μέσω φωτοκατάλυσης. Παράλληλα, μπορεί να εξεταστεί η προσθήκη οργανικών ουσιών, όπως αιθανόλης ή μεθανόλης στο διάλυμα για τη βελτιστοποίηση της όλης διαδικασίας.

Βιβλιογραφία

- Ahmad, A., Mohd-Setapar, S. H., Chuong, C. S., Khatoun, A., Wani, W. A., Kumar, R., & Rafatullah, M. (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*, 5(39), 30801-30818. doi:10.1039/C4RA16959J
- Ahmad Farid, M. A., Hassan, M. A., Taufiq-Yap, Y. H., Ibrahim, M. L., Hasan, M. Y., Ali, A. A. M., . . . Shirai, Y. (2018). Kinetic and thermodynamic of heterogeneously K₃PO₄/AC-catalysed transesterification via pseudo-first order mechanism and Eyring-Polanyi equation. *Fuel*, 232, 653-658. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.029>
- Ahmad Farid, M. A., Hassan, M. A., Taufiq-Yap, Y. H., Ibrahim, M. L., Othman, M. R., Ali, A. A. M., & Shirai, Y. (2017). Production of methyl esters from waste cooking oil using a heterogeneous biomass-based catalyst. *Renewable Energy*, 114, 638-643. doi:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.064>
- Al-Obaidi, N., Mahmoud, Z., & Abd, A. (2023). Synthesis of Chitosan-TiO₂ Nanocomposite for Efficient Cr(VI) Removal from Contaminated Wastewater Sorption Kinetics, Thermodynamics and Mechanism. *Journal of Oleo Science*, 72, 337-346. doi:10.5650/jos.ess22335
- ali amhed, M., Elsir, A., Mohammed, F., Elbushra, H., Tawer, S., & Eassa, N. (2018). Photo-reduction of Chromium from water by TiO₂ nanoparticles. *MRS Advances*, 3, 1-8. doi:10.1557/adv.2018.313
- Alvarez, C. C., Bravo Gómez, M. E., & Hernández Zavala, A. (2021). Hexavalent chromium: Regulation and health effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 65, 126729. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2021.126729>
- Amrillah, T., Prasetio, A., Supandi, A. R., Sidiq, D. H., Putra, F. S., Nugroho, M. A., . . . Azmi, R. (2023). Environment-friendly copper-based chalcogenide thin film solar cells: status and perspectives. *Materials Horizons*, 10(2), 313-339. doi:10.1039/D2MH00983H
- Barrera Rendón, M., Obregón, S., & Glez, V. (2022). Synergetic adsorption-photocatalytic reduction of Cr(VI) ions by Cu/CuS-doped TiO₂. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33. doi:10.1007/s10854-022-08799-1
- Basavarajappa, P. S., Patil, S. B., Ganganagappa, N., Reddy, K. R., Raghu, A. V., & Reddy, C. V. (2020). Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(13), 7764-7778. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.241>
- Bian, Z., Tachikawa, T., & Majima, T. (2012). Superstructure of TiO₂ Crystalline Nanoparticles Yields Effective Conduction Pathways for Photogenerated Charges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(11), 1422-1427. doi:10.1021/jz3005128
- Chandra, M., Bhunia, K., & Pradhan, D. (2018). Controlled Synthesis of CuS/TiO₂ Heterostructured Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation through Water Splitting. *Inorganic Chemistry*, 57(8), 4524-4533. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b00283
- Chen, X., Yang, J., Katkus, T., Wu, T., Tao, J., Li, J., . . . Dai, W. (2020). Exploring Thermoelectric Property Improvement for Binary Copper Chalcogenides. *Frontiers in Materials*, 7.
- Cheng, J., Zhan, C., Wu, J., Cui, Z., Si, J., Wang, Q., . . . Turng, L.-S. (2020). Highly Efficient Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Solution Using Cellulose

- Acetate Nanofibrous Membranes Modified by Polydopamine. *ACS Omega*, 5(10), 5389-5400. doi:10.1021/acsomega.9b04425
- Coughlan, C., Ibáñez, M., Dobrozhan, O., Singh, A., Cabot, A., & Ryan, K. M. (2017). Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals. *Chemical Reviews*, 117(9), 5865-6109. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00376
- Dubey, R. S., Jadkar, S. R., & Bhorde, A. B. (2021). Synthesis and Characterization of Various Doped TiO₂ Nanocrystals for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Omega*, 6(5), 3470-3482. doi:10.1021/acsomega.0c01614
- El-Gendy, R. A., El-Bery, H. M., Farrag, M., & Fouad, D. M. (2023). Metal chalcogenides (CuS or MoS₂)-modified TiO₂ as highly efficient bifunctional photocatalyst nanocomposites for green H₂ generation and dye degradation. *Scientific Reports*, 13(1), 7994. doi:10.1038/s41598-023-34743-2
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38. doi:10.1038/238037a0
- GracePavithra, K., Jaikumar, V., Kumar, P. S., & SundarRajan, P. (2019). A review on cleaner strategies for chromium industrial wastewater: Present research and future perspective. *Journal of Cleaner Production*, 228, 580-593. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.117>
- Hou, G., Cheng, Z., Kang, L., Xu, X., Zhang, F., & Yang, H. (2015). Controllable synthesis of CuS decorated TiO₂ nanofibers for enhanced photocatalysis. *CrystEngComm*, 17(29), 5496-5501. doi:10.1039/C5CE00948K
- Ibrahim, S. F., Asikin-Mijan, N., Ibrahim, M. L., Abdulkareem-Alsultan, G., Izham, S. M., & Taufiq-Yap, Y. H. (2020). Sulfonated functionalization of carbon derived corncob residue via hydrothermal synthesis route for esterification of palm fatty acid distillate. *Energy Conversion and Management*, 210, 112698. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112698>
- Islam, J. B., Furukawa, M., Tateishi, I., Kawakami, S., Katsumata, H., & Kaneco, S. (2019). Enhanced photocatalytic reduction of toxic Cr(VI) with Cu modified ZnO nanoparticles in presence of EDTA under UV illumination. *SN Applied Sciences*, 1(10), 1240. doi:10.1007/s42452-019-1282-x
- Ismail, A. A. (2012). Mesoporous PdO–TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117-118, 67-72. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.006>
- Jimenez-Relinque, E., Lee, S. F., Plaza, L., & Castellote, M. (2022). Synergetic adsorption–photocatalysis process for water treatment using TiO₂ supported on waste stainless steel slag. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(26), 39712-39722. doi:10.1007/s11356-022-18728-8
- Kangralkar, M. V., Manjanna, J., Momin, N., Rane, K. S., Nayaka, G. P., & Kangralkar, V. A. (2021). Photocatalytic degradation of hexavalent chromium and different staining dyes by ZnO in aqueous medium under UV light. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100508. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100508>
- Khan, I., Khan, I., Usman, M., Imran, M., & Saeed, K. (2020). Nanoclay-mediated photocatalytic activity enhancement of copper oxide nanoparticles for enhanced methyl orange photodegradation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(11), 8971-8985. doi:10.1007/s10854-020-03431-6
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., . . . Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14(2). Retrieved from doi:10.3390/w14020242

- Khlyustova, A., Sirotkin, N., Kusova, T., Kraev, A., Titov, V., & Agafonov, A. (2020). Doped TiO₂: the effect of doping elements on photocatalytic activity. *Materials Advances*, 1(5), 1193-1201. doi:10.1039/D0MA00171F
- Kim, G., Lee, S.-H., & Choi, W. (2015). Glucose–TiO₂ charge transfer complex-mediated photocatalysis under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 463-469. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.027>
- Kumar, K., Chitkara, M., Sandhu, I. S., Mehta, D., & Kumar, S. (2014). Photocatalytic, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route. *Journal of Alloys and Compounds*, 588, 681-689. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.127>
- Li, H., Bian, Z., Zhu, J., Huo, Y., Li, H., & Lu, Y. (2007). Mesoporous Au/TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of the American Chemical Society*, 129(15), 4538-4539. doi:10.1021/ja069113u
- Li, Y., Bian, Y., Qin, H., Zhang, Y., & Bian, Z. (2017). Photocatalytic reduction behavior of hexavalent chromium on hydroxyl modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 293-299. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.044>
- Likodimos, V. (2018). Photonic crystal-assisted visible light activated TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 269-303. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.039>
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, 4(1), 4043. doi:10.1038/srep04043
- Mahlambi, M. M., Ngila, C. J., & Mamba, B. B. (2015). Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles—A Review. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 790173. doi:10.1155/2015/790173
- Makeswari, M., & Saraswathi, P. (2020). Photo catalytic degradation of methylene blue and methyl orange from aqueous solution using solar light onto chitosan bi-metal oxide composite. *SN Applied Sciences*, 2(3), 336. doi:10.1007/s42452-020-1980-4
- Malakootian, M., & Mansuri, F. (2015). Hexavalent chromium removal by titanium dioxide photocatalytic reduction and the effect of phenol and humic acid on its removal efficiency. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 4. doi:10.4103/2277-9183.157720
- Mertah, O., Gómez-Avilés, A., Slassi, A., Kherbeche, A., Belver, C., & Bedia, J. (2023). Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole with Co-CuS@TiO₂ heterostructures under solar light irradiation. *Catalysis Communications*, 175, 106611. doi:<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106611>
- Mishra, S., & Sundaram, B. (2023). A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. *Materials Today: Proceedings*. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.147>
- Munonde, T. S., & Nomngongo, P. N. (2023). Review on Metal Chalcogenides and Metal Chalcogenide-Based Nanocomposites in Photocatalytic Applications. *Chemistry Africa*, 6(3), 1127-1143. doi:10.1007/s42250-022-00577-0
- Navakoteswara Rao, V., Lakshmana Reddy, N., Mamatha Kumari, M., Ravi, P., Sathish, M., Kuruvilla, K. M., . . . Shankar, M. V. (2019). Photocatalytic recovery of H₂ from H₂S containing wastewater: Surface and interface control of photo-excited in Cu₂S@TiO₂ core-shell nanostructures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 254, 174-185. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.090>
- Nezar, S., Cherifi, Y., Barras, A., Addad, A., Dogheche, E., Saoula, N., . . . Boukherroub, R. (2019). Efficient reduction of Cr(VI) under visible light irradiation using CuS

- nanostructures. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(2), 215-224. doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.01.002>
- Okpara, E., Olalekan, O., Wojuola, O., & Onwudiwe, D. (2023). Applications of Transition Metal Oxides and Chalcogenides and their Composites in Water Treatment: a review. *Environmental Advances*, 11, 100341. doi:10.1016/j.envadv.2023.100341
- Park, J. H., Ramasamy, P., Kim, S., Kim, Y. K., Ahilan, V., Shanmugam, S., & Lee, J. S. (2017). Hybrid metal-Cu(2)S nanostructures as efficient co-catalysts for photocatalytic hydrogen generation. *Chem Commun (Camb)*, 53(22), 3277-3280. doi:10.1039/c7cc00071e
- Piątkowska, A., Janus, M., Szymański, K., & Mozia, S. (2021). C-,N- and S-Doped TiO₂ Photocatalysts: A Review. *Catalysts*, 11(1). Retrieved from doi:10.3390/catal11010144
- Pomicpic, J., Dancel, G. C., Cabalar, P. J., & Madrid, J. (2020). Methylene blue removal by poly(acrylic acid)-grafted pineapple leaf fiber/polyester nonwoven fabric adsorbent and its comparison with removal by gamma or electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 172, 108737. doi:<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108737>
- Qian, W., Xu, S., Zhang, X., Li, C., Yang, W., Bowen, C. R., & Yang, Y. Differences and Similarities of Photocatalysis and Electrocatalysis in Two-Dimensional Nanomaterials: Strategies, Traps, Applications and Challenges. (2150-5551 (Electronic)).
- Ratanatawanate, C., Bui, A., Vu, K., & Balkus, K. J., Jr. (2011). Low-Temperature Synthesis of Copper(II) Sulfide Quantum Dot Decorated TiO₂ Nanotubes and Their Photocatalytic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(14), 6175-6180. doi:10.1021/jp109716q
- Regulacio, M. D., & Han, M.-Y. (2016). Multinary I-III-VI₂ and I₂-II-IV-VI₄ Semiconductor Nanostructures for Photocatalytic Applications. *Accounts of Chemical Research*, 49(3), 511-519. doi:10.1021/acs.accounts.5b00535
- Reiss, P., Carrière, M., Lincheneau, C., Vaure, L., & Tamang, S. (2016). Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials. *Chemical Reviews*, 116(18), 10731-10819. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00116
- Rozman, U., Klun, B., Marolt, G., Imperl, J., & Kalčíková, G. (2023). A study of the adsorption of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles on polyethylene microplastics and their desorption in aquatic media. *Science of The Total Environment*, 888, 164163. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164163>
- Sabar, S., Abdul Aziz, H., Yusof, N. H., Subramaniam, S., Foo, K. Y., Wilson, L. D., & Lee, H. K. (2020). Preparation of sulfonated chitosan for enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution. *Reactive and Functional Polymers*, 151, 104584. doi:<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104584>
- Scrimieri, L., Velardi, L., Serra, A., Manno, D., Ferrari, F., Cantarella, M., & Calcagnile, L. (2020). Enhanced adsorption capacity of porous titanium dioxide nanoparticles synthesized in alkaline sol. *Applied Physics A*, 126(12), 926. doi:10.1007/s00339-020-04103-2
- Selinsky, R. S., Ding, Q., Faber, M. S., Wright, J. C., & Jin, S. (2013). Quantum dot nanoscale heterostructures for solar energy conversion. *Chemical Society Reviews*, 42(7), 2963-2985. doi:10.1039/C2CS35374A
- Shah, M. Z. U., Sajjad, M., Hou, H., Rahman, S. u., & Shah, A. (2022). Copper sulfide nanoparticles on titanium dioxide (TiO₂) nanoflakes: A new hybrid asymmetrical Faradaic supercapacitors with high energy density and superior lifespan. *Journal of Energy Storage*, 55, 105651. doi:<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105651>

- Shenoy, R. U. K., Rama, A., Govindan, I., & Naha, A. (2022). The purview of doped nanoparticles: Insights into their biomedical applications. *OpenNano*, 8, 100070. doi:<https://doi.org/10.1016/j.onano.2022.100070>
- Sinar Mashuri, S. I., Ibrahim, M. L., Kasim, M. F., Mastuli, M. S., Rashid, U., Abdullah, A. H., . . . Yun Hin, T.-Y. (2020). Photocatalysis for Organic Wastewater Treatment: From the Basis to Current Challenges for Society. *Catalysts*, 10(11). Retrieved from doi:10.3390/catal10111260
- Soleimani, M., Ghasemi, J. B., Mohammadi Ziarani, G., Karimi-Maleh, H., & Badiei, A. (2021). Photocatalytic degradation of organic pollutants, viral and bacterial pathogens using titania nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications*, 130, 108688. doi:<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108688>
- Sudhaik, A., Raizada, P., Rangabhashiyam, S., Singh, A., Nguyen, V.-H., Van Le, Q., . . . Singh, P. (2022). Copper sulfides based photocatalysts for degradation of environmental pollution hazards: A review on the recent catalyst design concepts and future perspectives. *Surfaces and Interfaces*, 33, 102182. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102182>
- Ungureanu, N., Biris, S.-S., Vladut, V., & Zăbavă, B.-Ş. (2019). *TiO2 photocatalyst in wastewater treatment – review*.
- Vaiopoulou, E., & Gikas, P. (2020). Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. *Chemosphere*, 254, 126876. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126876>
- Valadez-Renteria, E., Barrera-Rendon, E., Oliva, J., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2021). Flexible CuS/TiO2 based composites made with recycled bags and polystyrene for the efficient removal of the 4-CP pesticide from drinking water. *Separation and Purification Technology*, 270, 118821. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118821>
- Wang, Q., An, N., Bai, Y., Hang, H., Li, J., Lu, X., . . . Lei, Z. (2013). High photocatalytic hydrogen production from methanol aqueous solution using the photocatalysts CuS/TiO2. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 10739-10745. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.131>
- Wei, X., Wang, Y., Feng, Y., Xie, X., Li, X., & Yang, S. (2019). Different adsorption-degradation behavior of methylene blue and Congo red in nanoceria/H2O2 system under alkaline conditions. *Scientific Reports*, 9(1), 4964. doi:10.1038/s41598-018-36794-2
- Yun, B., Zhu, H., Yuan, J., Sun, Q., & Li, Z. (2020). Synthesis, modification and bioapplications of nanoscale copper chalcogenides. *Journal of Materials Chemistry B*, 8(22), 4778-4812. doi:10.1039/D0TB00182A
- Zhou, F., Zhang, Z., Wang, Q., Yu, G., & Yuan, S. (2022). CuS nanoparticle–decorated TiO2 nanobelts with enhanced electrocatalytic and photocatalytic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 24(11), 217. doi:10.1007/s11051-022-05602-4
- Zhou, Y., Lei, Y., Wang, D., Chen, C., Peng, Q., & Li, Y. (2015). Ultra-thin CuS nanosheets: effective cocatalysts for photocatalytic hydrogen production. *Chem Commun (Camb)*, 51(68), 13305-13308. doi:10.1039/c5cc05156h