



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ  
ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ  
 $\text{SiO}_2$  ΚΑΙ  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
Ευάγγελος Φιορεντής

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:  
Ε.Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ  
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ  
Ιούνιος, 2023



**NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS**  
**SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING**  
**DEPARTMENT OF CHEMICAL SCIENCES (I)**  
**GENERAL CHEMISTRY LABORATORY**



**STUDY OF THE PHOTOCATALYTIC  
DEGRADATION OF PHENOLS USING  $\text{SiO}_2$  AND  
 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  NANOPARTICLES**

**DIPLOMA THESIS**

**Evangelos Fiorentis**

**SUPERVISED BY:**

**E.A. PAVLATOU,**

**Professor NTUA**

**ATHENS**

**June, 2023**

## Περίληψη

Οι οργανικοί ρύποι, που εντοπίζονται στα βιομηχανικά λύματα, εγείρουν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα και θεωρούνται δυνητικοί κίνδυνοι τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον άνθρωπο. Η αποδόμηση αυτών των ρύπων, ιδιαίτερα μέσω της φωτοκατάλυσης, αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για την απομάκρυνσή τους από τα λύματα, αλλά και από το νερό.

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, κύριο αντικείμενο διερεύνησης, αποτέλεσε η φωτοαποδόμηση της Ροδαμίνης Β (RhB) και της φαινόλης, χρησιμοποιώντας σύνθετα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  με ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού. Τα σύνθετα νανοσωματίδια συντέθηκαν μέσω της μεθόδου υγρού εμποτισμού και χαρακτηρίστηκαν διεξοδικά. Τα ληφθέντα αποτελέσματα απέδειξαν την ύπαρξη καθαρής φάσης ανατάση ( $\text{TiO}_2$ ) στο σύνθετο  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , σε συνδυασμό με αυξημένη κρυσταλλικότητα (85.22%) και ένα σχετικά μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (1.82 nm), μικρότερο μέσο μέγεθος (~27nm με σχεδόν μονοδιασπορά σε υδατικό διάλυμα  $\text{PdI}=0.1$ ) σε σχέση τόσο με το καθαρό  $\text{TiO}_2$  όσο και το  $\text{SiO}_2$ , καθώς και ενισχυμένη ειδική επιφάνεια ( $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) και μειωμένο ενεργειακό διάκενο ( $E_g = 3.18 \text{ eV}$ ). Η φωτοκαταλυτική μελέτη για την αποδόμηση της RhB υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, έδειξε ότι το σύνθετο  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  σημείωσε συνολική (100%) αποδόμηση του ρύπου σε 210 min, σε σύγκριση με τα καθαρά ανάλογα  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$ , τα οποία οδήγησαν σε ποσοστά αποδόμησης της τάξης του  $\approx 45\%$  και  $\approx 43\%$ , αντίστοιχα. Ομοίως, ο σύνθετος καταλύτης παρουσίασε βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση, υπό τις ίδιες συνθήκες ακτινοβολίας, ως προς την αποδόμηση της φαινόλης, οδηγώντας σε αποδόμηση ίση με 65% μέσα σε 270 min, σε αντίθεση με τα ποσοστά της τάξης του  $\approx 42\%$  και  $\approx 40\%$  που σημείωσαν οι καθαροί καταλύτες  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$  αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ταυτόχρονα την επιλεκτικότητα του σύνθετου καταλύτη ως προς την αποδόμηση του ρύπου RhB. Πραγματοποιήθηκε μελέτη επαναχρησιμοποίησης του νανο-φωτοκαταλύτη, η οποία ανέδειξε τη φωτοσταθερότητα μετά από 5 κύκλους χρήσης και για τους 2 μελετώμενους ρύπους.

Τέλος, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι ρίζες  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\text{h}^+$  και  $\text{e}^-$  βρέθηκαν να αποτελούν τα κύρια είδη ROS (Δραστικές Μορφές Οξυγόνου), που εμπλέκονται στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB, ενώ οι ρίζες  $\bullet\text{OH}$  διαδραμάτισαν θεμελιώδη ρόλο κατά την αποδόμηση της φαινόλης υπό την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας. Με βάση τα συνολικά αποτελέσματα προτάθηκαν δυο πιθανοί μηχανισμοί αποδόμησης της Ροδαμίνης Β και της φαινόλης από τα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

**Λέξεις κλειδιά:**  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , σύνθετα νανοϋλικά, φωτοκατάλυση, Ροδαμίνη Β, φαινόλη, καταναλωτές δραστικών ριζών οξυγόνου, μηχανισμός φωτοκατάλυσης, εκλεκτικότητα, επαναχρησιμοποίηση

## Abstract

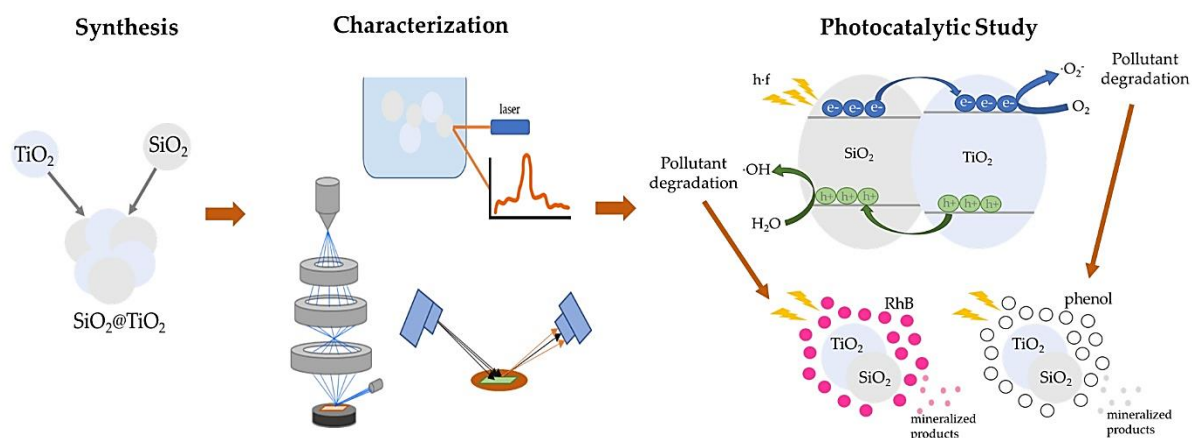
Organic pollutants found in industrial effluents contribute to significant environmental risks. Degradation of these pollutants, particularly through photocatalysis, is a promising strategy, ensuring water purification and supporting wastewater treatment, removing these compounds.

Thus, photodegradation of Rhodamine B (RhB) and phenol using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite nanoparticles was the main scope of this study. The nano-composites were synthesized utilizing a wet impregnation method and were fully characterized. The obtained results indicated a pure anatase phase, coupled with increased crystallinity (85.22%) and a relative smaller crystallite size (1.82 nm), in relation to pure TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, as well as a larger specific surface area (SSA) (50 m<sup>2</sup>/g) and a reduced energy band gap ( $E_g = 3.18$  eV). Photocatalytic degradation of RhB under visible light irradiation was studied, showing that TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite reached total (100%) degradation within 210 min, compared to pure TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> analogues that achieved a  $\approx 45\%$  and  $\approx 43\%$  degradation rate, respectively. Similarly, the composite catalyst presented enhanced photocatalytic performance, under the same irradiation conditions, towards degradation of phenol, leading to 65% degradation within 270 min, contrary to the  $\approx 42\%$  and  $\approx 40\%$  rates of the TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> pure catalysts, verifying the composite catalyst's selectivity towards degradation of RhB dye.

Finally, based on the acquired experimental results,  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\text{h}^+$  and  $\text{e}^-$  were found to be the major ROS (Reactive Oxygen Species) species involved in RhB's photocatalytic degradation, while  $\bullet\text{OH}$  radicals played a fundamental role in the visible-light photodegradation of phenol.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, composite nanomaterials, photocatalysis, Rhodamine B, phenol, scavengers, photocatalysis mechanism, selectivity, reusability

# Graphical abstract



## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023, υπό την επίβλεψη της Καθ. Ευαγγελίας Παυλάτου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθ. Ε. Παυλάτου, που μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα.

Ακολουθώντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Μαρία-Άννα Γάτου για τη συνεργασία και τη βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές που μου προσέφερε.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθ. Α. Δέτση και την ομάδα της για τη βοήθειά τους κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων HPLC.

Τέλος, ευχαριστώ ολόψυχα την οικογένειά μου και τα φιλικά μου πρόσωπα για τη στήριξη, την αγάπη και εμπιστοσύνη που μου έδειξαν, και συνεχίζουν να δείχνουν, σε όλες τις δυσκολίες και αντιξοότητες της φοιτητικής και μη ζωής μου.

## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	iii
Abstract .....	v
Graphical abstract.....	vi
Ευχαριστίες.....	vii
Κατάλογος εικόνων .....	xi
Κατάλογος πινάκων.....	xiv
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : .....	15
Φωτοκατάλυση - Μηχανισμός και βασικές αρχές.....	15
1.1. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης.....	15
1.2 Φωτοκαταλύτες .....	16
1.3 Πηγές ακτινοβολίας.....	17
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> ).....	20
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : .....	25
Φαινόλες.....	25
2.1 Εισαγωγή.....	25
2.2 Κατανομή φαινόλης και περιβαλλοντικό μέλλον.....	26
2.3 Επιπτώσεις στο περιβάλλον και την υγεία .....	27
2.4 Πηγές φαινόλης στο περιβάλλον .....	30
2.4.1 Παραγόμενο νερό .....	30
2.5 Κυρίαρχοι βιομηχανικοί φαινολικοί ρύποι.....	31
2.5.1. Νιτροφαινόλη .....	33
2.5.2 Ανάλογα δυσφαινόλης (BPs).....	33
2.5.3 Χλωροφαινόλες .....	34
2.5.4 Εννεύλοφαινόλες.....	35
2.6 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση φαινολικών ενώσεων.....	35
2.6.1 Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός.....	36
2.6.2 Επίδραση λειτουργικών παραμέτρων.....	38
2.7 Τροποποίηση επιφάνειας καταλύτη για επιλεκτική αποικοδόμηση .....	39
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> ).....	41
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : .....	50
3.1 Εισαγωγή.....	50
3.2 Μορφολογίες SiO <sub>2</sub> .....	50
3.2.1 Ινώδες νανοπυριτία.....	51
3.2.2 Νανοσφαιρίδια διοξειδίου του πυριτίου .....	52
3.2.3 Νανοκαλώδια διοξειδίου του πυριτίου .....	52



3.2.4 Νανοσωλήνες πυριτίας .....	53
3.2.5 Νανοκύβιοι διοξειδίου του πυριτίου .....	54
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3°).....	55
Κεφάλαιο 4°: .....	60
Case studies (Μελέτες Περιπτώσεων) .....	60
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4°).....	64
Κεφάλαιο 5°: .....	65
Πειραματικό μέρος.....	65
5.1. Μέθοδοι και υλικά.....	65
5.1.1. Σύνθεση SiO <sub>2</sub> .....	65
5.1.2. Σύνθεση σκόνης TiO <sub>2</sub> .....	65
5.1.3. Σύνθεση σύνθετης σκόνης TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	66
5.2. Χαρακτηρισμός σύνθετης σκόνης TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	66
5.3. Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας σύνθετης σκόνης TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	67
5.4. Αποτελέσματα .....	68
5.4.1. Χαρακτηρισμός σύνθετης σκόνης TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	68
5.4.1.1. Ανάλυση XRD .....	68
5.4.1.2. Ανάλυση Micro-Raman.....	73
5.4.1.3. Ανάλυση FTIR .....	76
5.4.1.4. Ανάλυση BET.....	77
5.4.1.5. Ανάλυση DLS.....	78
5.4.1.6. Ανάλυση φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης UV-Vis (DRS).....	80
5.4.1.7. Ανάλυση FESEM.....	81
5.4.2. Φωτοκαταλυτική μελέτη σύνθετης σκόνης TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	82
5.4.2.1. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ως προς την αποδόμηση της RhB .....	82
5.4.2.1.1. Μελέτη κινητικού μοντέλου .....	84
5.4.2.1.2. Μελέτη φωτοκαταλυτικού μηχανισμού.....	86
5.4.2.1.3. Μελέτη επανααχρησιμοποίησης .....	88
5.4.2.2. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ως προς την αποδόμηση της φαινόλης .....	89
5.4.2.2.1. Μελέτη κινητικού μοντέλου .....	92
5.4.2.2.2. Μελέτη φωτοκαταλυτικού μηχανισμού.....	93
5.4.2.2.3. Μελέτη επανααχρησιμοποίησης .....	96
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5°).....	98
Κεφάλαιο 6°: .....	102
Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	102
6.1. Συμπεράσματα .....	102

<b>6.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα .....</b>	<b>103</b>
--	------------

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. 1. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης <sup>[9]</sup> .....	16
Εικόνα 2. 1. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση φαινόλης όπως προτάθηκε από τους Liu et al. <sup>[103]</sup> . .....	37
Εικόνα 2. 2. Μηχανισμός Φωτοκαταλυτικής Αποδόμησης της νιτροφαινόλης σε H-TiO <sub>2</sub> NTs όπως προτάθηκε από τους Tang et al. <sup>[26]</sup> .....	37
Εικόνα 3. 1. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των νανοσφαιριδίων, νανοσωλήνων, νανοκαλωδίων και νανοκύβων πυριτίας. <sup>[11-13,17-18]</sup> .....	51
Εικόνα 3. 2. Διαφορετικοί μηχανισμοί ανάπτυξης νανοκαλωδίων διοξειδίου του πυριτίου: α) Κάθετη ανάπτυξη υποβοηθούμενη από υδρόλυση και συμπύκνωση- β) πυρηνογένεση υδροξυλιωμένων επιφανειών μέσω αντίδρασης χημειορόφησης- γ) διασύνδεση προσροφημένων ενδιάμεσων προϊόντων υποβοηθούμενη από υδρόλυση και αφυδρογόνωση για πλευρική ανάπτυξη- δ) σχηματική ανάπτυξη νανοκαλωδίων κωνικούτητας (σε χαμηλή πίεση) και κυλινδρικού σχήματος (σε υψηλή πίεση). .....	53
Εικόνα 3. 3. Λεπτομερείς αναπαραστάσεις για την κατασκευή (α) στερεών νανοκύβων SiO <sub>2</sub> και (β) κοίλων νανοκύβων SiO <sub>2</sub> .....	54
Εικόνα 4. 1. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση φαινόλης σε SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> <sup>[1]</sup> .....	60
Εικόνα 4. 2. Φωτοκαταλυτική διάσπαση φαινόλης σε σύνθετο καταλύτη TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> υπό UV ακτινοβολία <sup>[2]</sup> .....	61
Εικόνα 4. 3. Προσρόφηση και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της φαινόλης υπό υπεριώδη ακτινοβολία και ορατή ακτινοβολία με τη σειρά σύνθετων υλικών TiO <sub>2</sub> NP@SiO <sub>2</sub> και P25 TiO <sub>2</sub> . Συνθήκες: 5 mg φωτοκαταλύτη (1 mg/mL), 200 ppm (200 mg/L) φαινόλης. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στους 35°C σε αερόβιες συνθήκες <sup>[3]</sup> .....	62
Εικόνα 4. 4. Φάσματα απορρόφησης φωτοκαταλυτικής αποδόμησης (a, b) σαφρανίνης, (c, d) Μπλε του Μεθυλενίου και (e, f) χρωστικών ηωσίνης, σε SiO <sub>2</sub> και TiO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub> , αντίστοιχα <sup>[4]</sup> . .....	63
Εικόνα 5. 1. Διάγραμμα XRD για τη σύνθετη σκόνη TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (7:1). Τα κρυσταλλικά επίπεδα που παρουσιάζονται με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στη φάση ανατάση TiO <sub>2</sub> , ενώ τα κρυσταλλικά επίπεδα που παρουσιάζονται με κόκκινο χρώμα αντιστοιχούν στη φάση του ρουτιλίου TiO <sub>2</sub> . Το διάγραμμα XRD του καθαρού TiO <sub>2</sub> παρουσιάζεται ως αναφορά. ....	69
Εικόνα 5. 2. Διάγραμμα Williamson-Hall της σύνθετης σκόνης TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> . Το διάγραμμα του καθαρού TiO <sub>2</sub> παρουσιάζεται ως αναφορά. ....	72
Εικόνα 5. 3. Φάσμα Raman της υπό μελέτης σκόνης TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> . Ως αναφορά χρησιμοποιείται το φάσμα Raman του καθαρού TiO <sub>2</sub> . ....	74
Εικόνα 5. 4. Μεγέθυνση του ενεργού Raman mode E <sub>g(1)</sub> της φάσης ανατάσης TiO <sub>2</sub> της υπό μελέτης σύνθετης σκόνης TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	74

Εικόνα 5. 5. Μεγέθυνση της περιοχής 350-700 $\text{cm}^{-1}$ του φάσματος Raman της υπό μελέτης σύνθετης σκόνης $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .	75
Εικόνα 5. 6. Φάσμα FTIR της σύνθετης σκόνης $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Ως αναφορά χρησιμοποιείται το φάσμα FTIR του καθαρού $\text{TiO}_2$ .	76
Εικόνα 5. 7. Διαγράμματα προσρόφησης $\text{N}_2$ (α) καθαρής σκόνης $\text{TiO}_2$ και (β) σύνθετης σκόνης $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , όπως υποδεικνύεται (προσρόφηση: μαύρη γραμμή και εκρόφηση: κόκκινη γραμμή). Τα ένθετα δείχνουν την κατανομή του μεγέθους των πόρων με τη μέθοδο BJH...	78
Εικόνα 5. 8. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υδατικών διαλυμάτων διασποράς: (α) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ και (β) καθαρού $\text{TiO}_2$ .	79
Εικόνα 5. 9. (α) Ανάκλαση $F(R)$ ως συνάρτηση του μήκους κύματος για τη σύνθετη σκόνη και (β) ενεργειακό διάκενο ζωνών ( $E_g$ ) της ίδιας σκόνης.....	81
Εικόνα 5. 10. FESEM απεικονίσεις των (α) $\text{TiO}_2$ , (β) $\text{SiO}_2$ και (γ) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .	81
Εικόνα 5. 11. Καμπύλη αποδόμησης της RhB για τη σύνθετη σκόνη $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ σε σχέση με τον χρόνο, υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Οι καμπύλες αποδόμησης του καθαρού $\text{TiO}_2$ και $\text{SiO}_2$ περιλαμβάνονται ως αναφορά. Περιλαμβάνεται επίσης η φωτόλυση της RhB και η αποδόμησή της στο σκοτάδι.....	82
Εικόνα 5. 12. Ανοργανοποίηση (%) της RhB για τη σύνθετη σκόνη, που ελήφθη μέσω ανάλυσης TOC, μετά τη φωτοκαταλυτική πειραματική μελέτη υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.....	83
Εικόνα 5. 13. Μελέτες φωτοκαταλυτικού κινητικού μοντέλου για το εξεταζόμενο σύνθετο υλικό, καθώς και τις σκόνες αναφοράς, ακολουθώντας ένα ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο μετά από φωτοκαταλυτικά πειράματα ακτινοβολίας ορατού φωτός. ....	85
Εικόνα 5. 14. Μελέτη κινητικού μοντέλου φωτοκατάλυσης για το εξεταζόμενο σύνθετο υλικό, καθώς και για τις σκόνες αναφοράς, ακολουθώντας ένα μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης σε φωτοκαταλυτικά πειράματα υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. ....	86
Εικόνα 5. 15. Πειράματα ανίχνευσης ριζών για την αποδόμηση της RhB παρουσία της σύνθετης σκόνης $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. ....	88
Εικόνα 5. 16. Ο προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός της σύνθετης σκόνης $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ προς την αποικοδόμηση της RhB υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. ....	88
Εικόνα 5. 17. Αποδοτικότητα επαναχρησιμοποίησης της σύνθετης σκόνης $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ μετά από 5 πειραματικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους.....	89
Εικόνα 5. 18. Καμπύλη αποδόμησης φαινόλης για τη σύνθετη σκόνη $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ σε σχέση με το χρόνο, υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Οι καμπύλες αποδόμησης του καθαρού $\text{TiO}_2$ και $\text{SiO}_2$ περιλαμβάνονται ως αναφορά. Περιλαμβάνεται επίσης η φωτόλυση της φαινόλης και η αποδόμησή της στο σκοτάδι.....	90
Εικόνα 5. 19. Επιλεκτικότητα του παρασκευασμένου σύνθετου φωτοκαταλύτη. ....	91

Εικόνα 5. 20. Ανοργανοποίηση (%) φαινόλης για τη σύνθετη σκόνη, που λήφθηκε μέσω ανάλυσης TOC, μετά τη φωτοκαταλυτική πειραματική μελέτη υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.....	91
Εικόνα 5. 21. Μελέτη φωτοκαταλυτικού κινητικού μοντέλου για την αποδόμηση της φαινόλης από τη σύνθετη νανοσκόνη, καθώς από τις σκόνες αναφοράς, ακολουθώντας μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, μετά από φωτοκαταλυτικά πειράματα υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. ....	92
Εικόνα 5. 22. Μελέτη φωτοκαταλυτικού κινητικού μοντέλου για την αποδόμηση της φαινόλης από τη σύνθετη νανοσκόνη, καθώς και από τις σκόνες αναφοράς, ακολουθώντας ένα μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης σε φωτοκαταλυτικά πειράματα υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. ....	93
Εικόνα 5. 23. Αποτελέσματα ανάλυσης HPLC και TOC σχετικά με τα προϊόντα αποσύνθεσης της φαινόλης κατά τη φωτοενεργοποίηση της σύνθετης σκόνης $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ με ακτινοβολίας ορατού φωτός. ....	94
Εικόνα 5. 24. Πειράματα αντίχενωσης δραστικών ριζών για την αποδόμηση της φαινόλης από τη σύνθετη σκόνη $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.....	95
Εικόνα 5. 25. Ο προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός της σύνθετης σκόνης $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ προς την αποδόμηση της φαινόλης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. ....	96
Εικόνα 5. 26. Αποδοτικότητα επαναχρησιμοποίησης της σύνθετης σκόνης $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ μετά από 5 πειραματικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους.....	97

## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. 1. Πηγές φωτός σε φωτοκαταλυτικές προηγμένες οξειδωτικές διεργασίες για αποικοδόμηση ανθεκτικών ρύπων <sup>[9]</sup> . .....	18
Πίνακας 2. 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες φαινόλης <sup>[2]</sup> . .....	25
Πίνακας 2. 2. Τοξικότητα Φαινόλης σε Υδατικούς Οργανισμούς <sup>[13]</sup> . .....	28
Πίνακας 2. 3. Σημαντικότερα φαινολικά παράγωγα: δομή και πηγές μόλυνσης υδάτων <sup>[33]</sup> . ..	32
Πίνακας 2. 4. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση φαινολικών ενώσεων <sup>[33]</sup> . .....	35
Πίνακας 5. 1. Κρυσταλλογραφικές ιδιότητες του παρασκευασμένου σύνθετου TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> . ..	69
Πίνακας 5. 2. Δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, FWHM (πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο) και κρυσταλλικότητα σύνθετης σκόνης TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> . .....	69
Πίνακας 5. 3. Υπολογισμοί d-spacing για τη σκόνη TiO <sub>2</sub> . .....	70
Πίνακας 5. 4. Υπολογισμοί d-spacing για τη σκόνη TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> . .....	70
Πίνακας 5. 5. Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (D), τιμή FWHM και μέση μικρο-παραμόρφωση (ε) της μελετώμενης σκόνης TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> . .....	72
Πίνακας 5. 6. Υπολογισμοί σύστασης κρυσταλλικών φάσεων που ελήφθησαν μέσω της ανάλυσης Raman. .....	76
Πίνακας 5. 7. Αποτελέσματα της μεθόδου BET. (α) Επιφάνεια μικροπόρων μέσω ανάλυσης t-plot, σύμφωνα με το μοντέλο Harkins και Jura. (β) Αθροιστικός όγκος πόρων μεταξύ 1.7 και 300 nm από δεδομένα απορρόφησης N <sub>2</sub> και τη μέθοδο εκρόφησης BJH. (γ) Μέση διάμετρος πόρων, υπολογισμένη με τη μέθοδο 4 V/σ. Το V ορίστηκε ίσο με τον μέγιστο όγκο του N <sub>2</sub> που προσροφήθηκε κατά μήκος της ισόθερμης ως P/P <sub>0</sub> → 1.0. .....	78
Πίνακας 5. 8. Τα αποτελέσματα κατανομής μεγέθους από μετρήσεις DLS στα υδατικά διαλύματα της σύνθετης σκόνης TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> . .....	79
Πίνακας 5. 9. Κινητικές παράμετροι των εξεταζόμενων σκονών κατά τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. ....	86
Πίνακας 5. 10. Κινητικές παράμετροι των εξεταζόμενων σκονών υπό φωτοκαταλυτικές δοκιμές ορατής ακτινοβολίας. ....	93

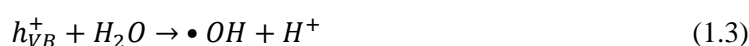
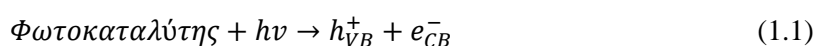
## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>:

### Φωτοκατάλυση - Μηχανισμός και βασικές αρχές

#### 1.1. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

Οι θεμελιώδεις αρχές της φωτοκατάλυσης έχουν διερευνηθεί διεξοδικά στη βιβλιογραφία<sup>[1-3]</sup>. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ξεκινούν όταν οι φωτοκαταλύτες απορροφούν ενέργεια φωτονίων ( $h\nu$ ) ίση ή υψηλότερη από το ενεργειακό τους διάκενο (bandgap energy). Αυτό συνεπάγεται τη διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους (valence band) στη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band), οδηγώντας στη δημιουργία μιας θετικά φορτισμένης οπής ( $h\nu_B^+$ ) στη ζώνη σθένους και ηλεκτρονίων ( $e_{CB}^-$ ) στη ζώνη αγωγιμότητας (ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής).

Τα φωτο-παραγόμενα ηλεκτρόνια και οι οπές είναι αναγωγικά και οξειδωτικά είδη, αντίστοιχα. Η αντίδραση μεταξύ φωτο-διεγερμένων ηλεκτρονίων και διαλυμένου οξυγόνου παράγει ρίζες υπεροξειδίου. Ομοίως, η αντίδραση των παραγόμενων οπών με μόρια νερού στο υδάτινο περιβάλλον παράγει ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά<sup>[3-6]</sup>. Τα παραγόμενα οξειδωτικά είδη στην επιφάνεια του εκάστοτε καταλύτη είναι εξαιρετικά δραστικά. Ως εκ τούτου, μπορούν να αποδομήσουν επιβλαβείς ρύπους και να τους μετατρέψουν σε αβλαβείς ενώσεις. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις περιγράφονται στις Εξισώσεις 1.1-1.4:



όπου:

- $h\nu$  είναι η ενέργεια του φωτονίου που απαιτείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων.
- $e_{CB}^-$  και το  $h\nu_B^+$  είναι οι αναγωγικοί και οξειδωτικοί παράγοντες, αντίστοιχα.

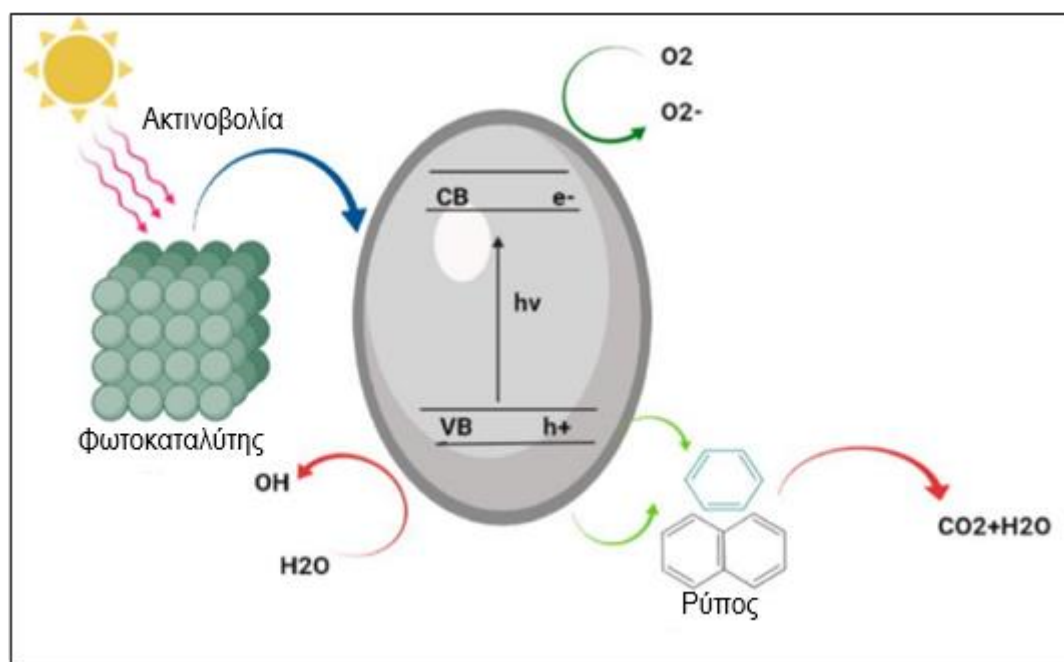
Όπως φαίνεται στις εξισώσεις 1.1-1.4, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα παρουσία μορίων νερού και διαλυμένου οξυγόνου. Ελλείπει μορίων νερού, ενδέχεται να μην δημιουργηθούν ρίζες υδροξυλίου υψηλής δραστηριότητας. Στη φωτοκατάλυση, η παρεχόμενη ενέργεια φωτονίων ( $h\nu$ ) θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια του ενεργειακού διακένου του καταλύτη. Για παράδειγμα, η επαρκής ενέργεια φωτονίων, προκειμένου να ξεπεραστεί η ενέργεια διακένου ζώνης του φωτοκαταλύτη  $TiO_2$  αντιστοιχεί σε μήκη κύματος ακτινοβολίας μικρότερα από 400 nm<sup>[7]</sup>. Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζεται σχηματικά το

διάγραμμα της δημιουργίας ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών, όταν ένας φωτοκαταλύτης ακτινοβολείται με ηλιακό φως με επαρκή ενέργεια φωτονίων για την οξείδωση των ρύπων.

Γενικά, τα **θεμελιώδη στάδια στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες** μπορούν να περιγραφούν ως εξής:

1. μεταφορά μάζας ρύπων από τα υδατικά μέσα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη,
2. ενεργοποίηση της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη από ενέργεια φωτονίων, με αποτέλεσμα τη διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας
3. προσρόφηση ρύπων στην ενεργοποιημένη με φωτόνια επιφάνεια του φωτοκαταλύτη,
4. αντίδραση φωτοκατάλυσης στην επιφάνεια του καταλύτη και τέλος,
5. εκρόφηση ενδιάμεσων ενώσεων από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και μεταφορά τους στο χύδην διάλυμα <sup>[8]</sup>.

Ο συνολικός ρυθμός αντίδρασης ελέγχεται από το πιο αργό βήμα.



Εικόνα 1. 1. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης <sup>[9]</sup>.

## 1.2 Φωτοκαταλύτες

Τα σωματίδια που παρουσιάζουν φωτοκαταλυτικές ιδιότητες έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά τα οποία περιλαμβάνουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη επιφάνεια, υψηλή αντοχή (robustness) και ευρύ φάσμα απορρόφησης ακτινοβολίας <sup>[10-12]</sup>. Μέχρι σήμερα έχουν προταθεί και διερευνηθεί υλικά όπως οξειδία μετάλλων <sup>[13]</sup>, σύνθετα υλικά <sup>[14]</sup>, σουλφίδια μετάλλων <sup>[15]</sup>, οξυ-σουλφίδια <sup>[16]</sup>, οργανομεταλλικά <sup>[17]</sup>, νανο-βιομαγνητικά σύνθετα <sup>[18]</sup>, υδρογέλες (hydrogels) <sup>[19]</sup> και αερογέλες (aerogels) <sup>[6,20]</sup>.



Οι συμβατικοί φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται συχνότερα για τον φωτοκαταλυτικό καθαρισμό του νερού είναι ενώσεις όπως  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$  και  $\text{ZrO}_2$ , οι οποίες διαθέτουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως μη τοξικότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια, φυσική και χημική σταθερότητα. Ορισμένα μειονεκτήματα έχουν αναφερθεί όσον αφορά τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης και αναγέννησής τους ώστε να ικανοποιούν τις οικονομικές διαστάσεις, καθώς και τις ανησυχίες για την ασφάλεια που σχετίζονται με τη δυσκολία που παρουσιάζεται στην απομάκρυνση των υλικών μετά το πέρας της διεργασίας καθαρισμού του νερού. Μία ακόμη θεμελιώδη πρόκληση αποτελεί η χαμηλή αποδοτικότητα ορισμένων υλικών όπως το  $\text{ZnO}$  που οφείλεται στο ευρύ ενεργειακό τους χάσμα καθώς και στον υψηλό ρυθμό επανένωσης του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής <sup>[21-22]</sup>. Επιπλέον, η συσσωμάτωση νανοσωματιδίων των ημιαγωγών μειώνει τη συνολική επιφάνεια και αναστέλλει την απορρόφηση του φωτός, μειώνοντας έτσι η φωτοκαταλυτική ενεργότητα.

### 1.3 Πηγές ακτινοβολίας

Οι συνθήκες φωτισμού έχουν δείξει μια σημαντική επίδραση στον ρυθμό και στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης <sup>[23]</sup>. Πολλές μελέτες έχουν διερευνήσει την απόδοση της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας κάτω από μια ποικιλία πηγών φωτός, συμπεριλαμβανομένων των λαμπτήρων UV <sup>[24-26]</sup>, λαμπτήρων ξένου <sup>[27-28]</sup>, LED <sup>[29-30]</sup>, ηλιακής ακτινοβολίας <sup>[31-33]</sup> και συνδυασμού τους <sup>[34-35]</sup>. Η επιλογή πηγής φωτός εξαρτάται έντονα από τον τύπο και τα χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη, ιδιαίτερα το κατώφλι διακένου ζώνης και τη φάση του. Οι κοινές πηγές φωτός σε φωτοκαταλυτικές προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (photocatalytic AOPs) έχουν συγκριθεί στον Πίνακα 1.1.

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση που προκαλείται από το φως του ήλιου έχει αναφερθεί ως μια βιώσιμη, καθαρή, χαμηλής ενέργειας και χαμηλού κόστους διαδικασία. Η εκμετάλλευση του ηλιακού φωτός για την απορρύπανση του νερού από καταλύτες που ενεργοποιούνται από το φως του ήλιου, έχει παρουσιαστεί ως απάντηση στην ανάγκη εξοικονόμησης ενέργειας και στην ρύπανση που σχετίζεται με ορισμένες πηγές φωτός, όπως η ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από τους ατμούς υδραργύρου που εκπέμπονται από τους λαμπτήρες υδραργύρου <sup>[36-37]</sup>.

Όσον αφορά την υπεριώδη ακτινοβολία, οι Puga et al. <sup>[38]</sup> παρασκεύασαν ένα σύνθετο  $\text{AgBr}/\text{SnO}_2$  για την οξειδωση της ροδαμίνης B και του καφεϊκού οξέος υπό υπεριώδη ακτινοβολία και ορατό φως. Μετά από 45 min, και οι δύο ρύποι αποδομήθηκαν κατά ~95% υπό ακτινοβολία UV, ενώ αποδομήθηκαν μόνο κατά 85% όταν εκτέθηκαν στο ορατό φως.

Άλλες πηγές φωτός έχουν χρησιμοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες όπως αναφέρθηκε προηγουμένως <sup>[13,39-40]</sup>. Για παράδειγμα, το  $\text{TiO}_2$  με πρόσμιξη φωσφόρου φωτίστηκε κάτω από μια δίοδο εκπομπής μπλε φωτός και μιας λάμπας ξένου για την

αποδόμηση βενζυλαμινών και την οξειδωση φαινόλων. Μετά από 3 ώρες, η φαινόλη αποδομήθηκε κατά 100% υπό ακτινοβολία με λάμπα ξένου. Ακόμη και μέσα στην πρώτη ώρα όπου είχε αποδομηθεί μόνο το 75% της φαινόλης, οι παραγόμενες ενδιάμεσες ενώσεις όπως η υδροκινόνη, η κατεχόλη και η βενζοκινόνη αποσυντέθηκαν πλήρως υπό την έκθεση σε λάμπα ξένου [41].

*Πίνακας 1. 1. Πηγές φωτός σε φωτοκαταλυτικές προηγμένες οξειδωτικές διεργασίες για αποικοδόμηση ανθεκτικών ρύπων [9].*

Φωτοκαταλύτης	Πηγή ακτινοβολίας	Ρύπος -στόχος	Συνθήκες λειτουργίας	Φωτοκαταλυτική διάσπαση (%)
ZRO <sub>2</sub> /MWCNT Νανოსύνθετο	Ηλιακή	Ινδικοκαρμίνη	t = 180 min αλκαλικό pH 3 mg καταλύτη/L	9
TiO <sub>2</sub>	UV-LEDs	Μικροκουστίνη-LR (MC-LR) Ανατοξίνη-α (ANTX)	t = 30 min [TiO <sub>2</sub> ] = 0.05 g/L pH=9	100 (MC-LR) 100 (ANTX)
Χιτοζάνη - ZnS	UV	Acid Black 234 Acid Brown 98	λάμπα = 254 nm A234: t = 100 min A98: t = 165 min	96.7 (A234) 92.6 (A98)
GO@B-TiO <sub>2</sub> νανοσύνθετο	Ηλιακή	Δισφαινόλη Α	t = 240 min GO: 2 wt%	47.66
PES/CCTO HF μεμβράνη	UV	Ροδαμίνη Β (RhB)	Ισχύς λάμπας = 360 W λάμπα = 544 nm t = 40 min [RhB] = 5 mg/L	74.66
GO/TiO <sub>2</sub> σύνθετο	Ηλιακή	Σαλικυλικό οξύ	t = 60 min [COD] <sub>0</sub> = 63 mg/L	57
Φερίτης Βισμούθιου (BFO)	LED	Σωματιδιακή ύλη	t = 120 min [BFO] <sub>0</sub> = 10 mg/L	80
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /BiOBr/BC	LED	Δικλοφαινόλη	t = 40 min pH = 5 0.6 g καταλύτη/L	93.65
Νανοιφάδες ZnO με αποθέσεις CuO	Ηλιακή	Μπλε του μεθυλενίου (MB) Πορτοκαλί μεθυλίου (MO)	5 mg καταλύτη/L [MB] <sub>0</sub> = [MO] <sub>0</sub> = 10 μM t <sub>MB</sub> = 40 min t <sub>MO</sub> = 60 min	100 (MB) 100 (MO)
TiO <sub>2</sub> - rGO	Ηλιακή	Φορμαλδεΰδη	Καταλύτης = 0.5 wt% t = 90 min	93.8
Ca/TiO <sub>2</sub> /NH <sub>2</sub> -MIL-125	Ηλιακή (ορατή)	Πορτοκαλί μεθυλίου (MO) Ροδαμίνη Β (RhB)	pH = 5 0.4 g καταλύτη/L	86.22 (MO) 82.87 (RhB)
Ρουτίλιο TiO <sub>2</sub>	Ηλιακή	Μπλε του μεθυλενίου (MB)	[MB] <sub>0</sub> = 5 mg/L t = 180 min	98.95

<b>Νανοσωλήνες TiO<sub>2</sub></b>	UV	Πορτοκαλί II (OII)	[OII] <sub>0</sub> = 70 mg/L t = 2000 min	89.46
<b>ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	LED	Ροδαμίνη Β (RhB)	pH = 9 [RhB] <sub>0</sub> = 20 mg/L	95
<b>Νανοςύνθετα Hg</b>	UV, Ηλιακή	Βαφή Cristal Violet	t <sub>UV</sub> = 180 min t <sub>sunlight</sub> = 120 min	100

Ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των ρύπων υπό την επίδραση ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας είναι διαφορετικός. Υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, λαμβάνει χώρα διέγερση των μορίων των ρύπων και οι ρύποι μετατρέπονται στην κατιονική τους μορφή.

Ως εκ τούτου, τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας των καταλυτών παρέχονται από τους διεγερμένους ρύπους, ενώ ακολουθεί η παραγωγή οξειδωτικών ειδών για την αποδόμησή τους.

Οι Zhao et al. <sup>[42]</sup> απέδειξαν ότι η αποδόμηση χρωστικών χρησιμοποιώντας TiO<sub>2</sub> υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, δεν σχετίζεται με τις οπές της ζώνης σθένους, ενώ τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO<sub>2</sub> παρέχονται από τη διεγερμένη χρωστική. Ωστόσο, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, η διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας αποδίδει οξειδωτικές ενώσεις για την ανοργανοποίηση (mineralization) των ρύπων.

## Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>)

1. Din, M.I., Khalid, R., Najeeb, J., Hussain, Z., 2021. Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. *J. Clean Prod.* 298, 126567. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126567>.
2. Priya, A.K., Suresh, R., Kumar, P.S., Rajendran, S., Vo, D.-V.N., Soto-Moscoso, M., 2021. A review on recent advancements in photocatalytic remediation for harmful inorganic and organic gases. *Chemosphere* 284, 131344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131344>.
3. Serra, A., Philippe, L., Perreault, F., Garcia-Segura, S., 2021. Photocatalytic treatment of natural waters. Reality or hype? The case of cyanotoxins remediation. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116543>.
4. Belver, C., Bedia, J., Gomez-Aviles, A., Penas-Garzon, M., Rodriguez, J.J., 2018. Semiconductor photocatalysis for water purification. In: *Nanoscale Materials in Water Purification*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>.
5. Ganguly, P., Panneri, S., Hareesh, U.S., Breen, A., Pillai, S.C., 2018. Recent advances in photocatalytic detoxification of water. In: *Nanoscale Materials in Water Purification*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00029-X>.
6. Hasanpour, M., Hatami, M., 2020. Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: review study. *J. Mol. Liq.* <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113094>.
7. Niaraki, A.R., Saraei, M.R., Kazemi, F., Kaboudin, B., 2020. Chemoselective photocatalytic oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by nitromethane on titanium dioxide under violet 400 nm LED light irradiation. *Org. Biomol. Chem.* 18, 2326–2330. <https://doi.org/10.1039/C9OB02183C>.
8. Lum, P.T., Foo, K.Y., Zakaria, N.A., Palaniandy, P., 2020. Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: a review. *Mater. Chem. Phys.* 241, 122405. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122405>.
9. Motamedi, Yerushalmi, Haghghat, Chen, 2022. Recent developments in photocatalysis of industrial effluents : A review and example of phenolic compounds degradation. *Chemosphere* 296. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133688>.
10. El-Yazeed, W.S.A., Ahmed, A.I., 2019. Photocatalytic activity of mesoporous WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for the photodegradation of methylene blue. *Inorg. Chem. Commun.* 105, 102-111. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.04.034>.
11. Mandal, S., Adhikari, S., Pu, S., Wang, X., Kim, D.H., Patel, R.K., 2019. Interactive Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/porous SiO<sub>2</sub> nanospheres for photocatalytic degradation of organic pollutants:

- kinetic and mechanistic approach. *Chemosphere*.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.092>.
12. Singh, J., Arora, A., Basu, S., 2019. Synthesis of coral like WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites for the removal of hazardous dyes under visible light. *J. Alloys Compd.*  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151734>.
  13. Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., Ruan, R., 2020a. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: a review. *J. Clean. Prod.*  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>.
  14. Barakat, M.A., Anjum, M., Kumar, R., Alafif, Z.O, Oves, M., Ansari, M.O., 2020a. Design of ternary Ni(OH)<sub>2</sub>/graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of organic, microbial contaminants, and aerobic digestion of dairy wastewater. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120588>.
  15. Khan, S., Choi, H., Kim, D., Lee, S.Y., Zhu, Q., Zhang, J., Kim, S., Cho, S.H., 2020. Self-assembled heterojunction of metal sulfides for improved photocatalysis. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125092>.
  16. Tadesse, S.F., Kuo, D.H., Kebede, W.L., Duresa, L.W., 2020. Synthesis and characterization of vanadium-doped Mo(O,S)<sub>2</sub>oxysulfide for efficient photocatalytic degradation of organic dyes. *New J. Chem.* <https://doi.org/10.1039/d0nj02565h>.
  17. Lv, K., Guo, X., Wu, X., Li, Q., Ho, W., Li, M., Ye, H., Du, D., 2016. Photocatalytic selective oxidation of phenol to produce dihydroxybenzenes in a TiO<sub>2</sub>/UV system: hydroxyl radical versus hole. *Appl. Catal. B Environ.* 199, 405–411.  
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.06.049>.
  18. Tamaddon, F., Mosslemin, M.H., Asadipour, A., Gharaghani, M.A., Nasiri, A., 2020. Microwave-assisted preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@methyl cellulose as a new nanobiomagnetic photocatalyst for photodegradation of metronidazole. *Int. J. Biol. Macromol.* <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.069>.
  19. Duan, C., Liu, C., Meng, X., Gao, K., Lu, W., Zhang, Y., Dai, L., Zhao, W., Xiong, C., Wang, W., Liu, Y., Ni, Y., 2020. Facile synthesis of Ag NPs@ MIL-100(Fe)/guar gum hybrid hydrogel as a versatile photocatalyst for wastewater remediation: photocatalytic degradation, water/oil separation and bacterial inactivation. *Carbohydr. Polym.* <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115642>.
  20. Qiu, J., Zheng, W., Yuan, R., Yue, C., Li, D., Liu, F., Zhu, J., 2020. A novel 3D nanofibrous aerogel-based MoS<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst for water remediation and hydrogen evolution under simulated solar irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118514>.

21. Pang, X., Skillen, N., Gunaratne, N., Rooney, D.W., Robertson, P.K.J., 2021. Removal of phthalates from aqueous solution by semiconductor photocatalysis: a review. *J. Hazard Mater.* 402, 123461. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.123461>.
22. Parul, Kaur, K., Badru, R., Singh, P.P., Kaushal, S., 2020. Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: a review. *J. Environ. Chem. Eng.* 8, 103666. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.103666>.
23. Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010a. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
24. Geng, C., Liang, Z., Cui, F., Zhao, Z., Yuan, C., Du, J., Wang, C., 2020. Energy-saving photo-degradation of three fluoroquinolone antibiotics under VUV/UV irradiation: kinetics, mechanism, and antibacterial activity reduction. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123145>.
25. Ramírez, J.I.D.L., Villegas, V.A.R., Sicairos, S.P., Guevara, E.H., Perea, M.D.C.B., Sánchez, B.L., 2020. Synthesis and Characterization of Zinc Peroxide Nanoparticles for the Photodegradation of Nitrobenzene Assisted by UV-Light. *Catalysts.* <https://doi.org/10.3390/catal10091041>.
26. Zhong, R., Zhong, Q., Huo, M., Yang, B., Li, H., 2020. Preparation of biocompatible nanoZnO/chitosan microspheres with multi-functions of antibacterial, UV-shielding and dye photodegradation. *Int. J. Biol. Macromol.* <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.217>.
27. Tang, C., Huang, X., Wang, H., Shi, H., Zhao, G., 2020a. Mechanism investigation on the enhanced photocatalytic oxidation of nonylphenol on hydrophobic TiO<sub>2</sub> nanotubes. *J. Hazard Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121017>.
28. Zhang, X., Wang, J., Dong, X.X., Lv, Y.K., 2020d. Functionalized metal-organic frameworks for photocatalytic degradation of organic pollutants in environment. *Chemosphere.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125144>.
29. Abdelhaleem, A., Chu, W., Farzana, S., 2020. Diphenamid photodegradation using Fe(III) impregnated N-doped TiO<sub>2</sub>/sulfite/visible LED process: influence of wastewater matrix, kinetic modeling, and toxicity evaluation. *Chemosphere.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127094>.
30. Tolosana-Moranchel, A., Faraldos, M., Bahamonde, A., 2020. Assessment of an intrinsic kinetic model for TiO<sub>2</sub>-formic acid photodegradation using LEDs as a radiation source. *Catal. Sci. Technol.* 10, 6198-6211. <https://doi.org/10.1039/D0CY01081B>.

31. Tolosana-Moranchel, A., Faraldos, M., Bahamonde, A., 2020. Assessment of an intrinsic kinetic model for TiO<sub>2</sub>-formic acid photodegradation using LEDs as a radiation source. *Catal. Sci. Technol.* 10, 6198-6211. <https://doi.org/10.1039/D0CY01081B>.
32. Revathi, J., Abel, M.J., Archana, V., Sumithra, T., Thiruneelakandan, R., Joseph prince, J., 2020. Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ni-doped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by chemical Co-precipitation technique for photo-degradation of organic dyestuffs under direct sunlight. *Phys. B Condens. Matter.* <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412136>.
33. Singh, J., Kumar, S., Rishikesh, Manna A.K., Soni, R.K., 2020. Fabrication of ZnO-TiO<sub>2</sub> nanohybrids for rapid sunlight driven photodegradation of textile dyes and antibiotic residue molecules. *Opt. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110138>.
34. Jerlin Jose, Y., Manjunathan, M., Joseph Selvaraj, S., 2017. Highly photocatalyst efficient in LEDs/solar active and reusable: Sm-ZnO-Ag nanoparticles for methylene blue degradation. *J. Nanostructure Chem.* <https://doi.org/10.1007/s40097-017-0236-3>.
35. Sergejevs, A., Clarke, C.T., Allsopp, D.W.E., Marugan, J., Jaroenworuluck, A., Singhapong, W., Manpetch, P., Timmers, R., Casado, C., Bowen, C.R., 2017. A calibrated UV-LED based light source for water purification and characterisation of photocatalysis. *Photochem. Photobiol. Sci.* <https://doi.org/10.1039/c7pp00269f>.
36. Nath, I., Chakraborty, J., Heynderickx, P.M., Verpoort, F., 2018. Engineered synthesis of hierarchical porous organic polymers for visible light and natural sunlight induced rapid degradation of azo, thiazine and fluorescein based dyes in a unique mechanistic pathway. *Appl. Catal. B Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.032>.
37. Neelgund, G.M., Oki, A., 2020. ZnO conjugated graphene: an efficient sunlight driven photocatalyst for degradation of organic dyes. *Mater. Res. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110911>.
38. Puga, F., Navío, J.A., Hidalgo, M.C., 2021. Enhanced UV and visible light photocatalytic properties of synthesized AgBr/SnO<sub>2</sub> composites. *Separ. Purif. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117948>.
39. Vijayaraghavan, T., Bradha, M., Babu, P., Parida, K.M., Ramadoss, G., Vadivel, S., Selvakumar, R., Ashok, A., 2020. Influence of secondary oxide phases in enhancing the photocatalytic properties of alkaline earth elements doped LaFeO<sub>3</sub> nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solid.* <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109377>.
40. Wei, X., Wang, P., Fu, H., Zhao, C., Wang, C.C., 2020. Boosted photocatalytic elimination toward Cr(VI) and organic pollutants over BUC-21/Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S under

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110903>.

41. Zhang, B., Yang, D., Qian, Y., Pang, Y., Li, Q., Qiu, X., 2020a. Engineering a lignin-based hollow carbon with opening structure for highly improving the photocatalytic activity and recyclability of ZnO. *Ind. Crop. Prod.* 155, 112773. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2020.112773>.
42. Zhao, J., Chen, C., Ma, W., n.d. Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3834-0>.



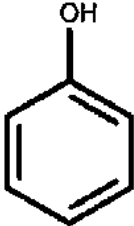
## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>:

### Φαινόλες

#### 2.1 Εισαγωγή

Η φαινόλη είναι μια αρωματική οργανική ένωση, γνωστή και ως καρβολικό οξύ, υδροξυβενζόλιο, φαινικό οξύ ή βενζοφαινόλη, η οποία μπορεί να έχει είτε φυσική είτε συνθετική προέλευση. Είναι μια λευκή κρυσταλλική και πτητική στερεή ένωση, η οποία επηρεάζει έντονα την οσμή και τη γεύση του νερού ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις <sup>[1]</sup>. Ο Πίνακας 2.1 παρουσιάζει ορισμένες σημαντικές ιδιότητες της φαινόλης.

Πίνακας 2. 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες φαινόλης <sup>[2]</sup>.

<b>Όνομασία:</b>	Φαινόλη
<b>Μοριακός τύπος:</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
<b>Μοριακό βάρος (g/mol):</b>	94.11
<b>Μοριακή δομή:</b>	
<b>Σημείο βρασμού (°C):</b>	181.8
<b>Σημείο τήξεως (°C):</b>	40.9
<b>Σημείο ανάφλεξης (°C):</b>	78.9
<b>Τάση ατμών (mmHg στους 20°C):</b>	0.36
<b>Διαλυτότητα (g/mL στους 20°C):</b>	8.3
<b>LogK<sub>ow</sub>:</b>	1.46

Στη φύση, η φαινόλη μπορεί να βρεθεί στο πεπτικό σύστημα των θηλαστικών, ως προϊόν μετασχηματισμού της τυροσίνης, στη λιθανθρακόπισσα και στο κρεόζωτο. Μπορεί επίσης να παραχθεί μέσω της αποδόμησης του βενζολίου όταν βρίσκεται υπό την επίδραση του φωτός ή κατά τη διάρκεια μεγάλων δασικών πυρκαγιών <sup>[3]</sup>. Επιπλέον, η φαινόλη είναι ένα από τα πιο σημαντικά και ευρέως χρησιμοποιούμενα χημικά στη βιομηχανία. Μπορεί να συντεθεί είτε με την οξείδωση κουμενίου ή τολουολίου είτε με υδρόλυση χλωροβενζόλιου. Έχει καθοριστική σημασία σε μια μεγάλη ποικιλία βιομηχανιών, όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, ο οπτάνθρακας, οι βαφές, η κλωστοϋφαντουργία, τα εκρηκτικά, τα φυτοφάρμακα και τα

ζιζανιοκτόνα, τα φαρμακευτικά προϊόντα και τις ρητίνες. Εκτός από την κύρια μορφή της, η χημική βιομηχανία εξαρτάται από τη φαινόλη για την παραγωγή πολυάριθμων παραγώγων της όπως κρεζόλες, ανιλίνη, ρητίνες, δισφαινόλες και καπρολακτάμη <sup>[4]</sup>. Επιπλέον, μεγάλες ποσότητες αυτής της ένωσης παράγονται ως ενδιάμεσο προϊόν κατά την παρασκευή άλλων χημικών ουσιών, για παράδειγμα, η καθαρή φαινόλη είναι ένα από τα υποπροϊόντα της απόσταξης πετρελαίου <sup>[2]</sup>.

Η φαινόλη και οι παράγωγές της ενώσεις είναι σημαντικές πηγές περιβαλλοντικής ρύπανσης, οι οποίες έχουν προκαλέσει μεγάλη ανησυχία, καθώς είναι εξαιρετικά τοξικές ουσίες που ευθύνονται για πολυάριθμες οξείες και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στον άνθρωπο και την άγρια ζωή <sup>[5]</sup>.

## 2.2 Κατανομή φαινόλης και περιβαλλοντικό μέλλον

Λόγω της εύκολης εξάτμισής της, η φαινόλη είναι ευρέως παρούσα στην ατμόσφαιρα. Μπορεί να αντιδράσει με ρίζες υδροξυλίου και νιτρικών και να περάσει από φωτοχημικές αντιδράσεις για να παράγει διυδροξυ-βενζόλια και νιτροφαινόλες, που είναι πιθανό να είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσής της από τον αέρα <sup>[6]</sup>. Ο χρόνος ημιζωής της υπόκειται στην επίδραση ορισμένων ατμοσφαιρικών συνθηκών, όπως η θερμοκρασία και η εποχή του χρόνου. Για παράδειγμα, τμήματα της βιβλιογραφίας αναφέρουν τιμές ημιζωής φαινόλης που κυμαίνονται μεταξύ 2.28 και 22.8 ωρών για αντιδράσεις με ρίζες υδροξυλίου. Λόγω του μικρού χρόνου ημιζωής της, η φαινόλη τείνει να μην μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις και να συγκεντρώνεται σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές <sup>[7]</sup>.

Η απορρόφηση φαινόλης στα εδάφη και τα ιζήματα είναι συνήθως χαμηλή, λόγω των μικρών συντελεστών κατανομής νερού/οργανικού άνθρακα και νερού/οκτανόλης. Ως εκ τούτου, η φαινόλη τείνει να διοχετεύεται στα υπόγεια ύδατα και η ανίχνευσή της είναι συνηθισμένη μόνο κοντά σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις και στους χώρους απορριμμάτων, λόγω πιθανών διαρροών. Αυτή η ένωση τείνει να βιοδιασπάται γρήγορα, λόγω της δράσης τόσο αερόβιων όσο και αναερόβιων βακτηρίων, τα οποία χρησιμοποιούν τη φαινόλη ως υπόστρωμα <sup>[49]</sup>. Όσον αφορά τη βιο-αποδόμηση της φαινόλης σε εδάφη, οι χρόνοι ημιζωής έχουν ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία <sup>[7]</sup> και κυμαίνονται μεταξύ 2.7 και 552 ωρών. Αυτές οι τιμές εξαρτώνται από τα εγγενή χαρακτηριστικά των εδαφών και των ιζημάτων, όπως το pH, την οργανική ύλη, την περιεκτικότητα σε άργιλο, κλπ. Εκτός από τη βιο-αποδόμηση, η φαινόλη μπορεί να υποστεί προσρόφηση, εξάτμιση και οξειδωση <sup>[8]</sup>.

Η ανθεκτικότητα της φαινόλης στα νερά είναι μεγαλύτερη από ό,τι στον αέρα και στο έδαφος/ιζήματα. Ωστόσο, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, εξακολουθεί να παρουσιάζει ταχεία αποικοδόμηση. Η φαινόλη σε υδάτινα περιβάλλοντα μπορεί να υποβληθεί σε διάφορες διεργασίες, όπως εξάτμιση, φωτοαποδόμηση και βιοαποδόμηση, με την τελευταία να είναι ο

πιο συνηθισμένος μηχανισμός απομάκρυνσης. Σε ηλιόλουστες περιοχές επιφανειακών υδάτων, ο ρύπος συνήθως αντιδρά με ρίζες υδροξυλίου (μέσος χρόνος ημιζωής 100 ώρες) και με ρίζες υπεροξυλίου (μέσος χρόνος ημιζωής 19 ώρες). Ενώ, η απομάκρυνσή της μέσω εξαέρωσης διαρκεί γενικά πάνω από τρεις μήνες. Παρόλα αυτά, η αυξανόμενη και απερίσκεπτη παρουσία αυτής της ένωσης στο περιβάλλον είναι ανησυχητική <sup>[8]</sup>.

## 2.3 Επιπτώσεις στο περιβάλλον και την υγεία

Παρόλο που ο χρόνος ημιζωής της φαινόλης είναι σχετικά σύντομος, η συνεχής απελευθέρωσή της στο περιβάλλον δημιουργεί τεράστιο αντίκτυπο στους ανθρώπους και στους ζωντανούς οργανισμούς. Ως εκ τούτου, η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA) και η Εθνική Απογραφή Ρύπων (NPRI) του Καναδά την έχουν κατηγοριοποιήσει ως ρύπο προτεραιότητας, λόγω της δυνατότητάς της να προκαλεί οξείες και μακροχρόνιες επιπτώσεις, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις <sup>[9]</sup>.

Η μόλυνση από φαινόλη μπορεί να συμβεί μέσω εισπνοής, κατάποσης μολυσμένων προϊόντων ή επαφής με το δέρμα. Όταν απορροφάται από τον οργανισμό, αυτός ο ρύπος κατανέμεται εκτενώς στο σώμα μέσα σε λίγα λεπτά. Χάρη στις υδρόφιλες και λιπόφιλες ιδιότητές της, όταν η φαινόλη βρίσκεται σε ανθρώπινους ή ζωικούς οργανισμούς, μπορεί να περάσει από τις κυτταρικές μεμβράνες, να μεταβολιστεί, δημιουργώντας δραστικά ενδιάμεσα, όπως τμήματα κινόνης. Αυτά τα ενδιάμεσα μπορούν να έρθουν σε επαφή με πρωτεΐνες και να τις μετουσιώσουν, γεγονός που οδηγεί σε κυτταρική νέκρωση <sup>[4]</sup>. Η οξεία μόλυνση από φαινόλη περιλαμβάνει ως βασικά συμπτώματα τους ερεθισμούς του δέρματος, των ματιών και των βλεννογόνων, ωστόσο, ανάλογα με το επίπεδο της έκθεσης, η δυσκολία στην αναπνοή, η μυϊκή αδυναμία, ο γαστρεντερικός ερεθισμός, η μειωμένη θερμοκρασία σώματος, οι σπασμοί, το κόμα και ο θάνατος είναι επίσης χαρακτηριστικά της μόλυνσης με φαινόλη <sup>[10]</sup>. Η ανορεξία, η απώλεια βάρους, ο ίλιγγος, τα σκουρόχρωμα ούρα και η διαταραχή του κεντρικού νευρικού και καρδιαγγειακού συστήματος είναι μερικές από τις χρόνιες επιπτώσεις της μόλυνσης από φαινόλη. Στα ζώα, παρατηρήθηκε επίσης ανώμαλη ανάπτυξη και συμπεριφορά των απογόνων, χαμηλότερη γονιμότητα και σοβαρή μείωση του σωματικού βάρους του εμβρύου <sup>[2]</sup>.

Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία <sup>[11]</sup> ότι 10-24 και 9-25 mg/L ήταν τα επίπεδα έκθεσης σε φαινόλη, που μπορεί να οδηγήσουν σε επιβλαβείς επιπτώσεις στους ανθρώπους και στα υδρόβια ζώα, αντίστοιχα. Ο Πίνακας 2.2 εμφανίζεται περαιτέρω πληροφορίες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία σχετικά με την τοξικότητα της φαινόλης για τους υδρόβιους οργανισμούς, όπως τα φύκια, τα βακτήρια, τα ψάρια και τα καρκινοειδή. Οι τιμές του καταληκτικού σημείου των δοκιμών (EC<sub>50</sub>, LC<sub>50</sub>, LD<sub>50</sub> και IC<sub>25</sub>) για τους αξιολογούμενους οργανισμούς κυμαίνονταν από 1.1 έως 5151 mg/L για τη φαινόλη. Αυτό το εκτεταμένο εύρος δείχνει ότι η τοξικότητά της ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με το είδος του οργανισμού <sup>[12]</sup>. Επιπλέον, παράγοντες όπως η

αλατότητα, η θερμοκρασία, η περιεκτικότητα σε διαλυμένο οξυγόνο και η σκληρότητα του νερού, αλλά και οι πιθανές συνεργικές αλληλεπιδράσεις με άλλες χημικές ουσίες, μπορεί να αλλάξουν τη βιοδιαθεσιμότητα της φαινόλης και να επηρεάσουν την επίδρασή της σε διαφορετικούς οργανισμούς, μερικές φορές ακόμη και στο ίδιο είδος [12].

Πίνακας 2. 2. Τοξικότητα Φαινόλης σε Υδατικούς Οργανισμούς [13].

Ομάδα ειδών	Είδος	Υδατικό μέσο	Επίδραση	Τελικό σημείο δοκιμής	Τοξική συγκέντρωση φαινόλης [mg/L]
Αλγη	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Γλυκό νερό	Ανάπτυξη άλγης	72 h EC <sub>50</sub>	197
	<i>Platymonas subcordiformis</i>	Θαλάσσιο νερό	Αναστολή ανάπτυξης	96 h EC <sub>50</sub>	92.97
	<i>Phaeodactylum tricornutum bohlin</i>	Θαλάσσιο νερό	Αναστολή ανάπτυξης	96 h EC <sub>50</sub>	27.32
	<i>Skeletonema costatum</i>	Θαλάσσιο νερό	Αναστολή ανάπτυξης	96 h EC <sub>50</sub>	27.32
	<i>Dunaliella salina</i>	Θαλάσσιο νερό	Αναστολή ανάπτυξης	96 h EC <sub>50</sub>	72.32
	<i>Hormosira banksii (Turner) desicaine</i>	Θαλάσσιο νερό	Αναστολή βλάστησης	48 h EC <sub>50</sub>	195-1270
	<i>Hormosira banksii (Turner) desicaine</i>	Θαλάσσιο νερό	Αναστολή ανάπτυξης	48 h EC <sub>50</sub>	21-100
	<i>Hormosira banksii (Turner) desicaine</i>	Θαλάσσιο νερό	Αναστολή βλάστησης	72 h EC <sub>50</sub>	134-5151
	<i>Hormosira banksii (Turner) desicaine</i>	Θαλάσσιο νερό	Αναστολή ανάπτυξης	72 h EC <sub>50</sub>	19-47
	<i>Desmodesmus quadricauda</i>	Γλυκό νερό	Αναστολή ανάπτυξης	72 h LC <sub>50</sub>	33.6
Βακτήρια	<i>Vibrio fischeri</i>	Θαλάσσιο νερό	Αναστολή βιοφωταύγειας	15 min EC <sub>50</sub>	165
	<i>Vibrio fischeri</i>	Θαλάσσιο νερό	Αναστολή βιοφωταύγειας	30 min EC <sub>50</sub>	28.5
Ψάρια	<i>Oreochromis mossambicus</i>	Γλυκό νερό	Θνησιμότητα	96 h LC <sub>50</sub>	28.49

	<i>Oreochromis mossambicus</i>	Γλυκό νερό	Θνησιμότητα	96 h LC <sub>50</sub>	35
	<i>Clarias gariepinus</i>	Γλυκό νερό	Θνησιμότητα	72 h LD <sub>50</sub>	150
	<i>Lebistes reticulatus</i>	Γλυκό νερό	Ακίνητοποίηση	96 h LC <sub>50</sub>	21.3
	<i>Danio rerio</i>	Γλυκό νερό	Ακίνητοποίηση	96 h LC <sub>50</sub>	10.7
<b>Οστρακόδερμα</b>	<i>Daphnia magna straus</i>	Γλυκό νερό	Θνησιμότητα	48 h LC <sub>50</sub>	19.6
	<i>Daphnia magna</i>	Γλυκό νερό	Θνησιμότητα	4 days LC <sub>50</sub>	5.4-6.8
	<i>Daphnia magna</i>	Γλυκό νερό	Αναστολή ανάπτυξης	4 days IC <sub>25</sub>	1.1-2.7
	<i>Daphnia magna</i>	Γλυκό νερό	Θνησιμότητα	48 h LC <sub>50</sub>	11.64
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>LC<sub>50</sub></b>: συγκέντρωση μιας ένωσης στο μέσο που είναι απαραίτητη για να προκαλέσει θάνατο στο 50% του πληθυσμού (θανατηφόρα συγκέντρωση).</li> <li>▪ <b>LD<sub>50</sub></b>: ποσότητα μιας ουσίας, που χορηγείται στιγμιαία, που προκαλεί το θάνατο του 50% ενός δείγματος δοκιμής (θανατηφόρα δόση).</li> <li>▪ <b>IC<sub>25</sub></b>: συγκέντρωση μιας ένωσης στο μέσο που είναι απαραίτητη για την πρόκληση 25% μείωσης στην ανάπτυξη και την αναπαραγωγή ενός οργανισμού.</li> <li>▪ <b>ED<sub>50</sub></b>: συγκέντρωση μιας ένωσης στο μέσο που είναι απαραίτητη για να προκαλέσει ορισμένη επίδραση στο 50% του πληθυσμού.</li> </ul>					

Αυτά τα επίπεδα τοξικότητας που έχουν καθοριστεί για τον άνθρωπο και τα ζώα είναι σημαντικά υψηλότερα από εκείνα που προσδιορίζονται για τη μόλυνση των φυσικών υδάτων και των λυμάτων. Η USEPA (United States Environmental Protection Agency) καθόρισε το 1 μg/L ως οριακή συγκέντρωση για τα επιφανειακά ύδατα και οι κατευθυντήριες οδηγίες για την ποιότητα του νερού της Αυστραλίας καθιέρωσαν ως μέγιστο τα 50 μg/L σε γλυκά και θαλάσσια ύδατα <sup>[2]</sup>. Στη Βραζιλία, το Εθνικό Περιβαλλοντικό Συμβούλιο καθόρισε μέγιστο όριο συγκέντρωσης φαινόλης 2-3 μg/L για τα υπόγεια ύδατα, 60 μg/L για θαλάσσιο νερό, 33-100 μg/L σε ύδατα ποταμών και 500 μg/L για επεξεργασμένα λύματα <sup>[14]</sup>. Αυτοί οι αυστηρότεροι κανονισμοί για την ποιότητα του νερού είναι διαπιστευμένοι για την υψηλή αντιδραστικότητα της φαινόλης με ανόργανες ενώσεις και μικροοργανισμούς, που υπάρχουν σε υδατικά μέσα <sup>[15]</sup>.

Η φαινόλη μπορεί να αποδομηθεί σε πιο τοξικές ενώσεις μέσω ορισμένων διαφορετικών οδών, όπως η βακτηριακή δράση υπό αναερόβιες συνθήκες και οι αλληλεπιδράσεις με

ανόργανα ιόντα υπό υπερϊώδη ακτινοβολία <sup>[3]</sup>. Η φαινόλη μπορεί να αντιδράσει και με μεταλλικά κατιόντα, ενισχύοντας την υδατοδιαλυτότητά τους και καθιστώντας έτσι την απομάκρυνσή τους πιο δύσκολη <sup>[15]</sup>.

## 2.4 Πηγές φαινόλης στο περιβάλλον

Η φαινόλη έχει ανιχνευθεί σε επιφανειακά, πόσιμα και υπόγεια ύδατα, βιομηχανικές και γεωργικές απορροές, ιζήματα εδάφους και στον αέρα. Όπως προαναφέρθηκε, η φαινόλη μπορεί να εισέλθει στο περιβάλλον φυσικά, μέσω της αποσύνθεσης οργανικής ύλης, των πυρκαγιών και της αποδόμησης του βενζολίου. Ωστόσο, η μόλυνση των περιβαλλοντικών πόρων που προέρχονται από τη φαινόλη είναι κατά κύριο λόγο αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Καθώς η φαινόλη αποτελεί συστατικό των προϊόντων καθημερινής χρήσης οικιακής χρήσης, όπως απολυμαντικά, σαπούνια, χρώματα, φαρμακευτικά προϊόντα και καλλυντικά, τα *οικιακά λύματα* είναι μία από τις πηγές μόλυνσης του νερού. Ομοίως, τα *δημοτικά λύματα* και τα *στραγγίσματα* από τους χώρους υγειονομικής ταφής μπορούν να φτάσουν σε υδάτινα σώματα και να μολύνουν τα εδαφικά ιζήματα. Το μεγαλύτερο φορτίο φαινολικής μόλυνσης προέρχεται από μη επεξεργασμένα ή κακώς *διαχειριζόμενα βιομηχανικά απόβλητα*. Οι γεωργικές διαρροές, η χημική βιομηχανία, τα εργοστάσια χαρτιού, η βυρσοδεψία, τα φυτοφάρμακα, η εξόρυξη πετρελαίου και οι διεργασίες διυλιστηρίων είναι παραδείγματα τεράστιων ανθρωπογενών πηγών φαινολικής ρύπανσης <sup>[3,16]</sup>.

Παρά την αδιαμφισβήτητη σημασία της, η βιομηχανία πετρελαίου συνδέεται με σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις στο έδαφος, τον αέρα, το νερό και τα οικοσυστήματα στο σύνολό τους. Αυτές οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις προέρχονται κυρίως από τυχαίες διαρροές υδρογονανθράκων, εγκαταλελειμμένες πετρελαιοπηγές και λανθασμένη διάθεση του παραγόμενου νερού, ενός υποπροϊόντος που περιέχει πολυάριθμες οργανικές και ανόργανες τοξικές ενώσεις <sup>[17]</sup>.

### 2.4.1 Παραγόμενο νερό

Το παραγόμενο νερό (Π.Ν.) είναι το φυσικό νερό που βρίσκεται σε μια υπόγεια δεξαμενή και βγαίνει στην επιφάνεια κατά την εξόρυξη πετρελαίου ή φυσικού αερίου. Συνήθως, καθ' όλη τη διάρκεια της εξόρυξης, η αναλογία όγκου νερού προς έλαιο είναι 3:1, γεγονός που οδηγεί το Π.Ν. να είναι το μεγαλύτερο απόβλητο που παράγεται από τη βιομηχανία πετρελαίου. Αντιπροσωπεύει περίπου το 80% των συνολικών υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας πετρελαίου και φυσικού αερίου και θα μπορούσε να φτάσει έως και 98% σε γηρασμένα ή σχεδόν εξαντλημένα κοιτάσματα <sup>[18-19]</sup>. Παρά τη βελτίωση αυτής της αναλογίας ελαίου προς νερό, περίπου 39.5 Mm<sup>3</sup> Π.Ν. εξακολουθούν να παράγονται καθημερινά. Ο

μεγάλος όγκος παραγωγής αυτού του υποπροϊόντος έχει θεωρηθεί πηγή μεγάλης περιβαλλοντικής ανησυχίας <sup>[18]</sup>.

Υπό αυτή την έννοια, αυτό το ρεύμα λυμάτων μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στην ίδια τη βιομηχανία πετρελαίου (επανεγγυση στις πετρελαιοπηγές για την ενίσχυση της διαδικασίας εξόρυξης) ή να χρησιμοποιηθεί για άλλους ωφέλιμους σκοπούς, όπως δημοτικές χρήσεις, άρδευση, ζωικό νερό και άλλες βιομηχανικές χρήσεις <sup>[20]</sup>. Ωστόσο, το Π.Ν. έχει μια πολύ περίπλοκη σύνθεση, που ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με τον γεωλογικό μηχανισμό παραγωγής, τη γεωγραφική θέση της δεξαμενής, τον τύπο των προϊόντων υδρογονανθράκων και τη μέθοδο της εξόρυξης. Επιπλέον, οι ιδιότητες, η ποιότητα και ο όγκος του μπορούν να αλλάξουν κατά τη διάρκεια ζωής της δεξαμενής <sup>[21]</sup>. Γενικά, τα κύρια συστατικά του παραγόμενου νερού περιλαμβάνουν άλατα, μετρούμενα ως *αλατότητα*, ολικά διαλυμένα στερεά ή ηλεκτρική αγωγιμότητα-, λάδι και γράσο, πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες, βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλιο (BTEX), οργανικά οξέα, φυσικές ανόργανες και οργανικές ενώσεις, όπως ασβέστιο, μαγνήσιο, βάριο και θειικά άλατα, πρόσθετα, που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία εκχύλισης (βιοκτόνα και αναστολείς διάβρωσης), και φαινόλη <sup>[18,20]</sup>. Έχει βρεθεί ότι η φαινόλη στο παραγόμενο νερό βρίσκεται σε τιμές συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 0.001 έως 10.000 mg/L <sup>[18]</sup>. Παρόλο που η φαινόλη δεν είναι μεταξύ των διαδεδομένων ομάδων ρύπων στο Π.Ν., η υψηλή τοξικότητά της που σχετίζεται με τον μεγάλο όγκο αυτών των λυμάτων, τα οποία παράγονται καθημερινά, μπορεί να επιφέρει σημαντικές βλάβες στο οικοσύστημα <sup>[18]</sup>.

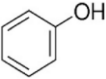
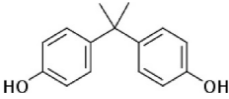
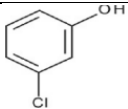
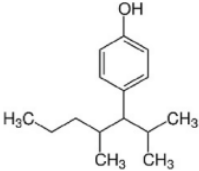
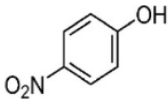
## 2.5 Κυρίαρχοι βιομηχανικοί φαινολικοί ρύποι

Η ταχεία επέκταση του βιομηχανικού τομέα και η επακόλουθη παραγωγή βιομηχανικών αποβλήτων έχουν επηρεάσει την ποιότητα του υδάτινου περιβάλλοντος. Μια μεγάλη ποικιλία βιομηχανιών, συμπεριλαμβανομένων αυτών των πολυμερών ρητινών, χρωμάτων, δερμάτων, πλαστικών, φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικών προϊόντων, κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, αλουμινίου, κλπ., συχνά απορρίπτουν μη επεξεργασμένα λύματα σε υδατικά συστήματα, εισάγοντας φαινολικές ενώσεις στον φυσικό κύκλο του νερού <sup>[22, 23]</sup>. Αυτοί οι επικίνδυνοι οργανικοί ρύποι με χαμηλή βιοαποδομησιμότητα, υψηλή γονοτοξικότητα, δυνατότητα ενδοκρινικής διαταραχής και καρκινογένεσης, προκαλούν ποικίλες δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία και αποτελούν σοβαρή απειλή για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς που έρχονται σε επαφή με μολυσμένο νερό που περιέχει φαινολικές ενώσεις, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις <sup>[24]</sup>.

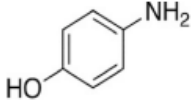
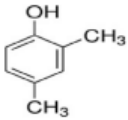
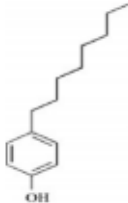
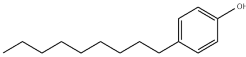
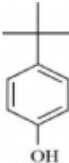
Για να μειωθεί ο κίνδυνος ρύπανσης που σχετίζεται με αυτές τις τοξικές ενώσεις και να μετατραπεί το μολυσμένο νερό σε νερό υψηλής ποιότητας για επαναχρησιμοποίηση σε άλλους τομείς, θα πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή στην ανάπτυξη κατάλληλων μεθόδων

επεξεργασίας. Οι κύριες βιομηχανικές πηγές των πανταχού παρόντων φαινολικών παραγώγων και οι δομές τους έχουν παρουσιαστεί στον Πίνακα 2.3. Οι ανησυχίες για την υγεία, οι κύριες βιομηχανικές πηγές και οι εφαρμοσμένες προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης για την αποκατάσταση των περισσότερων ερευνημένων φαινολικών ενώσεων παρουσιάζονται στις ακόλουθες παραγράφους.

*Πίνακας 2. 3. Σημαντικότερα φαινολικά παράγωγα: δομή και πηγές μόλυνσης υδάτων <sup>[33]</sup>.*

Όνομασία	Αριθμός CAS	Χημικός Τύπος	Χημική Δομή	Μοριακή Μάζα (g/mol)	Συνηθισμένες πηγές εισαγωγής τους στο περιβάλλον
Φαινόλη	108-95-2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O		94.11	Ρητίνες φαινόλης φορμαλδεΐδης, καουτσούκ, βαφή υφασμάτων, αυτοκινητοβιομηχανίες και δερμάτινες βιομηχανίες
Δισφαινόλη Α	80-05-7	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>		228.29	Κατασκευαστές εποξειδικών ρητινών/κατασκευαστές πλαστικών επιστρώσεων και λεκέδων/διασκορπιστικά βαφής, πρόσθετα ινών κλπ.
3-Χλωροφαινόλη	108-43-0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO		128.55	Συντηρητικά ξύλου, κατασκευές βαφών
Νονυλφαινόλη	104-40-5	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O		220.35	Βιομηχανίες χαρτοπολτού και χαρτιού, κλωστούφαντουργίας και πλαστικών
4-Νιτροφαινόλη	100-02-7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>		139.11	Φαρμακευτικά προϊόντα, βαφές, φυτοφάρμακα, κλπ.



<b>4-Αμινοφαινόλη</b>	123-30-8	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO		109.13	Βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας και δέρματος
<b>2,4-Διμεθυλοφαινόλη</b>	105-67-9	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O		122.16	Πετροχημικά, πλαστικά, φαρμακευτικά προϊόντα και χημικά από καουτσούκ
<b>4-Οκτωφαινόλη</b>	1806-26-4	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O		206.33	Κατασκευές πλαστικών και χρωμάτων λατέξ
<b>1-νουνυλ-4-φαινόλη</b>	104-40-5	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O		220.36	Κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες, κατασκευαστές επιφανειοδραστικών παραγόντων
<b>Αλκυλοφαινόλες</b>	98-54-4	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O		150.22	Επιφανειοδραστικές ουσίες αλκυλοφαινολών και κατασκευές απορρυπαντικών

### 2.5.1. Νιτροφαινόλη

Η 4-νιτροφαινόλη είναι μια ένωση που χρησιμοποιείται κυρίως ως αντιδραστήριο στη φαρμακοβιομηχανία και ως φυτοφάρμακο στη γεωργική βιομηχανία. Αυτή η ένωση είναι εξαιρετικά επικίνδυνη και προκαλεί καταστροφικές βλάβες στο ανθρώπινο κεντρικό νευρικό σύστημα, στα νεφρά και στο ήπαρ, ακόμη και σε συγκεντρώσεις της τάξης των 100 μg/mL [25]. Η αποδόμηση της 4-νιτροφαινόλης έχει διερευνηθεί με φωτοκαταλυτικές διεργασίες [26], καταλυτικό οζονισμό [27] και Fenton-φωτοκαταλυτικές διεργασίες [28]. Η ανοργανοποίηση 4-νιτροφαινόλης με αντίδραση Fenton σε βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας αναφέρθηκε ότι έχει απόδοση ~93.6%, που είναι υψηλότερη από τις τιμές που καταγράφονται από συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας, όπως η προσρόφηση, η διήθηση και η βιολογική επεξεργασία [29].

### 2.5.2 Ανάλογα δισφαινόλης (BPs)

Τα ανάλογα δισφαινόλης (BPs), ιδιαίτερα η δισφαινόλη Α, είναι τυπικές χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε πολυανθρακικά πλαστικά, πρόσθετα ινών και εποξειδικές ρητίνες και

προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές. Εκτός από τις δισφαινόλες F, E και S που είναι λιγότερο τοξικές από τη δισφαινόλη A, πολλά ανάλογα δισφαινόλης, συμπεριλαμβανομένης της δισφαινόλης M, της δισφαινόλης B και της δισφαινόλης AF είναι εξαιρετικά τοξικά, ακόμη περισσότερο από τη δισφαινόλη A. Η έκθεση σε αυτές έχει ως αποτέλεσμα κυτταρική δυσλειτουργία, γονιδιακή βλάβη, κυτταροτοξικότητα, επιδράσεις ενδοκρινικής διαταραχής και αδράνεια ενζύμων [30-32]. Η αποτελεσματικότητα των προηγμένων οξειδωτικών διεργασιών (AOPs) για την αποικοδόμηση της δισφαινόλης A έχει υποστηριχθεί από πλήθος ερευνών, που εστιάζονται στις διαδικασίες Fenton [34-35], φωτοκαταλυτικές AOPs [36-37], σε UV και οζονισμό [38], σε H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [39], σε ηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες οξείδωσης υγρού αέρα [40], σε AOPs που βασίζονται σε υπερήχους [41-42], σε AOPs με βάση το πλάσμα [43], σε ετερογενή συστήματα φωτο-Fenton [44], στο υπεροξείδιο του υδρογόνου και το υπερθεϊκό [45] καθώς και σε ηλεκτροχημικές AOPs [46-47].

### 2.5.3 Χλωροφαινόλες

Οι χλωροφαινόλες είναι μεταξύ των ρύπων προτεραιότητας, με βάση την ταξινόμηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης [24]. Αυτές οι ενώσεις εισέρχονται κυρίως στα υδάτινα περιβάλλοντα μέσω φαρμακευτικών και κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, μικροβιοκτόνων και ζιζανιοκτόνων. Μεταξύ πολλών αποτελεσματικών μεθόδων που προτείνονται για την εξάλειψη των χλωροφαινολών, η αποτελεσματικότητα του οζονισμού έχει αμφισβητηθεί, λόγω της παραγωγής παραπροϊόντων με οξεία τοξικότητα [48]. Για παράδειγμα, κατά την οξείδωση της 3-χλωροφαινόλης από όζον σε όξινη κατάσταση, με συγκέντρωση 3-χλωροφαινόλης >60 mg/L και συγκέντρωση όζοντος <14 mg/L, είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενδιάμεσων ενώσεων, όπως το ελεύθερο ενεργό χλώριο και το χλωρίδιο από π-χλωροφαινόλη με οξεία τοξικότητα [48].

Η 2-χλωροφαινόλη (2-CP) είναι μια άλλη τοξική ένωση με κυτταροτοξικές και γονοτοξικές επιδράσεις στον άνθρωπο, καθώς και επιβλαβή επίδραση στα ψάρια, τα φύκια και πολλούς άλλους οργανισμούς. Το όριο μακροχρόνιας έκθεσης για τη συγκέντρωση 2-CP στο πόσιμο νερό είναι 2 mg/L [49]. Η τοξικότητα και η γονοτοξικότητα της 2-CP έχουν διερευνηθεί σε προηγούμενη μελέτη [49] και προτάθηκαν διάφορα συστήματα επεξεργασίας (οξείδωσης) για την αποκατάστασή τους [50-52].

Η αποσύνθεση της φαινόλης και της 4 χλωροφαινόλης με συζευγμένη ηλεκτρο-οξείδωση/οζόνωση, διεργασία παρόμοια με την ηλεκτρο-Fenton, τη φωτο-Fenton και την ετερογενή φωτοκατάλυση, έχουν συγκριθεί. Μεταξύ των διερευνημένων AOP, η διαδικασία συζευγμένης ηλεκτρο-οξείδωσης/οζόνωσης πέτυχε συνολική ανοργανοποίηση της φαινόλης και της 4-χλωροφαινόλης μέσα σε 60 λεπτά [53].

## 2.5.4 Εννεύλοφαινόλες

Η εννεύλοφαινόλη είναι μια χημική ουσία που διαταράσσει το ενδοκρινικό σύστημα με επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία, που συχνά βρίσκεται στο νερό, στο έδαφος και στα ιζήματα [54-55]. Η εννεύλοφαινόλη χρησιμοποιείται σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς, όπως η κλωστοϋφαντουργία, ο χαρτοπολτός, το χαρτί και τα πλαστικά, καθώς και σε γεωργικές εργασίες. Οι ΗΠΑ και η Ευρώπη παράγουν ετησίως 154.200 και 73.600 τόνους εννεύλοφαινόλης αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για την Κίνα και την Ινδία είναι ακόμη υψηλότερες [56]. Σχεδόν το 60% της παραγόμενης εννεύλοφαινόλης απορρίπτεται στα υδάτινα σώματα [57]. Κατά συνέπεια, έχει εμφανιστεί σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, τονώνοντας την έρευνα και την ανάπτυξη μεθόδων αποκατάστασης για την απομάκρυνσή της. Η διερεύνηση [58] της αποδόμησης της εννεύλοφαινόλης από το σύστημα UV/υπερθεικού έδειξε ότι η προηγμένη αυτή διαδικασία οξειδωσης θα μπορούσε να ανοργανοποιήσει περισσότερο από το 90% της εννεύλοφαινόλης σε υπερκίθαρο νερό σε 3 ώρες και σε μοριακή αναλογία εννεύλοφαινόλης /υπερθεικού άλατος ίση με 1:4.

## 2.6 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση φαινολικών ενώσεων

Οι μέθοδοι φωτοκαταλυτικής οξειδωσης έχουν αναφερθεί ως ελπιδοφόρες για την αποτελεσματική απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων. Ο Πίνακας 2.4 παρουσιάζει πρόσφατα δημοσιευμένες εργασίες σχετικά με τη φωτοαποικοδόμηση φαινολικών ενώσεων.

Πίνακας 2. 4. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση φαινολικών ενώσεων [33].

Φαινολική ένωση	Καταλύτης	Πηγή ενέργειας	Συνθήκες λειτουργίας	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση (%)
Δισφαινόλη Α	Διμίδιο του περυλενίου/Υπερθεικό	Ορατό φως ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )	[BPA] <sub>0</sub> = 50 mL t= 15 min καταλύτης: 0,5 g/L [PS] <sub>0</sub> = 1.5 mM	RhB: 100
Δισφαινόλη Α	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	UV ακτινοβολία	t= 45 min [TiO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 10 mg/L	100
Φαινόλη	Pt@BiOI/ZnO	UV ακτινοβολία	t= 30 min T= 25 °C	99.9
4-οκτυλοφαινόλη	Ενεργός άνθρακας/ZrO <sub>2</sub>	Ορατό φως	t = 120 min καταλύτης: 1 g/L pH 8	95

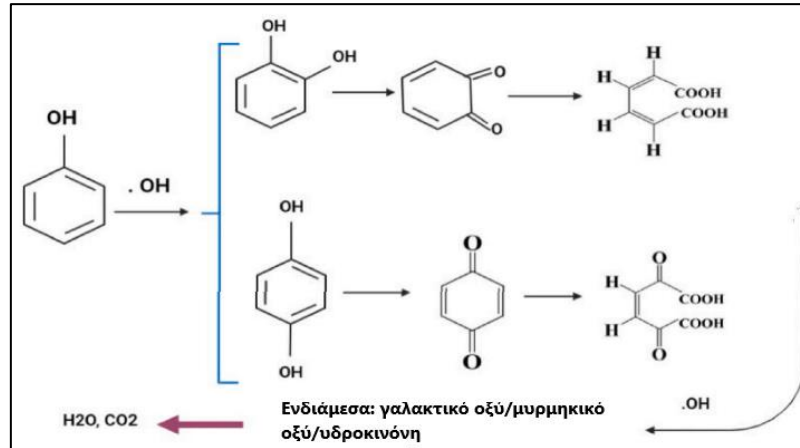
<b>Φαινόλη</b>	BiOCl–TiO <sub>2</sub>	Ορατή ακτινοβολία	[Φαινόλη] <sub>0</sub> = 50 mg/L t = 360 min 75 wt% TiO <sub>2</sub>	40
<b>Φαινόλη</b>	ZnO/ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	UV ακτινοβολία	t = 210 min καταλύτης: 0.1 g/L [φαινόλη] <sub>0</sub> = 0.05 g/L	98
<b>3-αμινοφαινόλη</b>	FeO/ZnO	Ορατή ακτινοβολία	t = 120 min καταλύτης: 80 mg/L	92
<b>Δισφαινόλη Α</b>	PAni/TiO <sub>2</sub>	UV ακτινοβολία	t = 80 min [BPA] <sub>0</sub> = 5 ppm Καταλύτης: 0.2 g/L pH 10	99.7
<b>Φαινόλη</b>	TiO <sub>2</sub> /rGO-4%	Ορατή ακτινοβολία	t = 720 min [φαινόλη] <sub>0</sub> = 20 mg/L	97.9
<b>Δισφαινόλη Α</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	UV ακτινοβολία	καταλύτης: 0.75 g/L [BFA] <sub>0</sub> = 10 mg/L t = 97.5 min pH 9	BPA: 90.33

### 2.6.1 Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός

Πιθανές οδοί φωτοαποδόμησης για τις φαινολικές ενώσεις έχουν αναφερθεί σε πολλές μελέτες [24, 60-62]. Έχει αναφερθεί [59] ότι η ανοργανοποίηση της φαινόλης με χρήση TiO<sub>2</sub> υπό ακτινοβολία UVC περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, λαμβάνει χώρα η οξείδωση της φαινόλης σε υδροξυλιωμένα ενδιάμεσα, συμπεριλαμβανομένης της κατεχόλης, της βενζοκινόνης και άλλων ενώσεων βραχείας αλυσίδας. Στο δεύτερο στάδιο, οι παραγόμενες ενδιάμεσες ενώσεις αποσυντίθενται περαιτέρω σε H<sub>2</sub>O και CO<sub>2</sub>. Ομοίως, έχει προταθεί [62] η οδός φωτοαποδόμησης της φαινόλης με χρήση σύνθετου TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Η Εικόνα 2.1 δείχνει το προτεινόμενο σχηματικό διάγραμμα για την πιθανή οδό φωτο-οξείδωσης της φαινόλης. Αρχικά, οι παραγόμενες ρίζες •OH αποδομούν τη φαινόλη σε κατεχόλη και υδροκινόνη. Στη συνέχεια, περαιτέρω οξείδωση έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ειδών βενζοκινόνης. Τα είδη βενζοκινόνης στη συνέχεια οξειδώνονται σε οργανικά οξέα και ακολουθεί η ανοργανοποίηση των οξέων σε ενδιάμεσα προϊόντα και τελικά σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O.

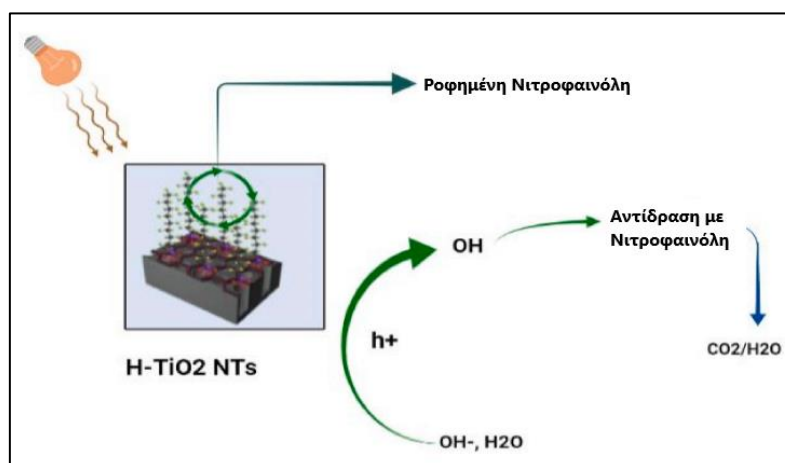
Μια άλλη μελέτη [63] πρότεινε έναν μηχανισμό για την αποικοδόμηση της φαινόλης από χημικά τροποποιημένο N-TiO<sub>2</sub> υπό UV/ηλιακή ακτινοβολία, με βάση τις ανιχνευθείσες ενδιάμεσες ενώσεις. Σε αυτό το μονοπάτι, το δι-υδροξυβενζόλιο αρχικά παρήχθη όταν η

φαινόλη αποδομήθηκε από ρίζες υδροξυλίου. Στη συνέχεια, σχηματίστηκε οξαλικό οξύ από τον μετασχηματισμό της υδροκινόνης και του μηλεϊνικού οξέος (ανιχνευμένα ενδιάμεσα), ακολουθούμενο από τον σχηματισμό μορίων διοξειδίου του άνθρακα και νερού από την αποκαρβοξυλίωση του οξαλικού οξέος.



Εικόνα 2. 1. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση φαινόλης όπως προτάθηκε από τους Liu et al. [103].

Αναφέρεται επίσης [64] η μελέτη του μηχανισμού φωτοδιάσπασης της νιτροφαινόλης με χρήση H-TiO<sub>2</sub>NTs. Υπό την επίδραση ακτινοβολίας, ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών παρήχθησαν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Η αντίδραση των ενεργοποιημένων ηλεκτρονίων με το διαλυμένο οξυγόνο παρήγαγε ρίζες  $\bullet\text{O}_2^-$  και η αντίδραση των οπών με το H<sub>2</sub>O παρήγαγε ρίζες  $\bullet\text{OH}$ . Οι παραγόμενες ρίζες  $\bullet\text{OH}$  αντέδρασαν περαιτέρω με τη νιτροφαινόλη. Η Εικόνα 2.2 απεικονίζει τον προτεινόμενο μηχανισμό οξείδωσης νιτροφαινόλης σε H-TiO<sub>2</sub>NTs από τους Tang et al. [64].



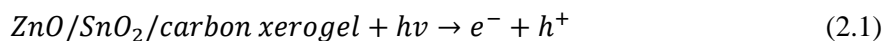
Εικόνα 2. 2. Μηχανισμός Φωτοκαταλυτικής Αποδόμησης της νιτροφαινόλης σε H-TiO<sub>2</sub>NTs όπως προτάθηκε από τους Tang et al. [26].

## 2.6.2 Επίδραση λειτουργικών παραμέτρων

Προηγούμενη έρευνα έχει δείξει την εξάρτηση της ανοργανοποίησης των παραγώγων της φαινόλης από λειτουργικές παραμέτρους, συμπεριλαμβανομένης της δοσολογίας του καταλύτη, της έντασης της ακτινοβολίας, του pH, της αρχικής συγκέντρωσης των ρύπων και των χαρακτηριστικών του νερού (pH νερού, αγωγιμότητα, TOC, κλπ.) [64]. Οι Lee et al. [65] μελέτησαν την επίδραση του pH στην αποδόμηση της δισφαινόλης A χρησιμοποιώντας νανοσύνθετο BiVO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> με προσθήκη Cu υπό ηλιακή ακτινοβολία. Ανέφεραν διαφορετικές αποδόσεις οξειδωσης της δισφαινόλης A, γεγονός που αποδόθηκε στο επιφανειακό της φορτίο σε διαφορετικές τιμές pH. Σε ένα βασικό περιβάλλον, η δισφαινόλη A είναι αρνητικά φορτισμένη (pK<sub>a</sub> περίπου 10), ενώ το νανοσύνθετο BiVO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> με προσθήκη Cu είναι θετικά φορτισμένο. Επομένως, η υψηλότερη αποτελεσματικότητα αποδόμησης της δισφαινόλης A επιτυγχάνεται σε pH=10. Μια άλλη εξήγηση είναι ότι διαφορετικές τιμές pH οδήγησαν σε πρωτονιωμένες και αποπρωτονιωμένες μορφές φαινόλης. Σε τιμές pH<9.9, η φαινόλη είναι θετικά φορτισμένη, αντίθετα η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη φορτίζεται αρνητικά σε τιμές pH>6.1, με αποτέλεσμα την υψηλότερη αποδόμηση φαινόλης στην περιοχή pH 6.1-9.9. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη τον τύπο του καταλύτη και τα παράγωγα φαινόλης, το αποτελεσματικό εύρος pH για κάθε φωτοκαταλυτικό σύστημα θα πρέπει να διερευνηθεί και να προσδιορίζεται ξεχωριστά [64].

Τα τελευταία χρόνια, διάφορα φωτοκαταλυτικά υλικά με κατάλληλη φωτοδραστικότητα έχουν παρασκευαστεί και προταθεί για την οξείδωση παραγώγων φαινόλης [61, 66-69]. Για παράδειγμα, ο φωτοκαταλύτης Cu<sub>2</sub>O NCs/TiO<sub>2</sub> PC με μέση διάμετρο 10 nm συντέθηκε με τεχνική υδροθερμικής αντίδρασης για την αποικοδόμηση της π-νιτροφαινόλης [70]. Η σύζευξη Cu<sub>2</sub>O NCs με TiO<sub>2</sub> αύξησε σημαντικά την απορρόφηση ακτινοβολίας UV-vis, η οποία με τη σειρά της, ενίσχυσε την αποτελεσματικότητα της αποικοδόμησης των παραγώγων της φαινόλης. Το παρασκευασμένο σύνθετο υπό ακτινοβολία υπεριώδους φωτός για 4 ώρες οξειδώνει το 60% της π-νιτροφαινόλης σε pH=6.

Επίσης, έχει προταθεί η ετερογενής φωτοκαταλυτική τεχνική για την πλήρη αποικοδόμηση των χλωροφαινολών [71-74]. Η δυνατότητα εφαρμογής του επαναχρησιμοποιήσιμου καταλύτη ξηρογέλης ZnO/SnO<sub>2</sub>/άνθρακα αξιολογήθηκε για την οξείδωση της 4-χλωροφαινόλης υπό ηλιακή και ορατή ακτινοβολία. Κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, οι ρίζες •OH ήταν τα κύρια δραστικά είδη που βοήθησαν την αποδόμηση της 4-χλωροφαινόλης [66]. Η προτεινόμενη οδός αντίδρασης σύμφωνα με τους Moraes et al. [66] για την ανοργανοποίηση της 4-χλωροφαινόλης από τον παρασκευασμένο καταλύτη παρουσιάζεται στις Εξισώσεις (2.1-2.7):





Η αποδόμηση της εννεύλοφαινόλης, μιας χημικής ουσίας που προκαλεί ενδοκρινικές διαταραχές, από MIL-100 (Fe)/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PCN υπό ορατή ακτινοβολία πραγματοποιήθηκε και αναφέρθηκε από τους Xu et al.<sup>[45]</sup>. Το σύνθετο υλικό που αναπτύχθηκε επέδειξε εξαιρετική απόδοση οξειδωσης της εννεύλοφαινόλης έως και κατά 99.84%, λόγω του περιορισμένου ενεργειακού διακένου, της μεγάλης επιφάνειας Langmuir και των κοιλοτήτων του. Είναι ενδιαφέρον ότι μετά την επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη για 5 διαδοχικούς κύκλους, η αποτελεσματικότητα της ανοργανοποίησης της εννεύλοφαινόλης μειώθηκε ελαφρά από 99.84 σε 91.47%, παρουσιάζοντας τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη <sup>[45]</sup>.

## 2.7 Τροποποίηση επιφάνειας καταλύτη για επιλεκτική αποικοδόμηση

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση των φαινολικών ενώσεων από έναν αριθμό φωτοκαταλυτών έχει διερευνηθεί καλά <sup>[64, 75-76]</sup>. Πολλοί φωτοκαταλύτες όπως το TiO<sub>2</sub> έδειξαν κακή εκλεκτικότητα προς τη φαινόλη όταν υπάρχουν λιγότερο επιβλαβείς ενώσεις στο διάλυμα <sup>[77]</sup>. Η τροποποίηση επιφάνειας είναι μια τεχνική που ενισχύει την ειδική επιφάνεια, την πορώδη δομή, την απόδοση της μεταφοράς φορτίου και τον διαχωρισμό ζευγών ηλεκτρονίων-οπών <sup>[78]</sup>. Η τροποποίηση της επιφάνειας βασίζεται στην προσθήκη εξωτερικών συστατικών στη μήτρα του καταλύτη για την αντιμετώπιση των υφιστάμενων περιορισμών του καταλυτικού υλικού <sup>[65]</sup>. Αυτή η τεχνική θα μπορούσε να προάγει την αποδόμηση είτε ενισχύοντας την προσρόφηση είτε μετατοπίζοντας τα μήκη κύματος απορρόφησης του ενεργειακού διακένου. Για τη βελτίωση της επιλεκτικότητας των φωτοκαταλυτών προς τους ρύπους-στόχους, η τροποποίηση της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη έχει υιοθετηθεί συχνά <sup>[77,79-80]</sup>. Για παράδειγμα, η τροποποίηση της επιφάνειας του TiO<sub>2</sub> με πολυνοταμίνη (polydopamine-modified TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>@PDA)) επέδειξε υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση προς τη γλυκόζη αυξάνοντας την προσρόφηση γλυκόζης, ενώ αναστέλλει την προσρόφηση οργανικών οξέων <sup>[81]</sup>.

Η μοριακή αποτύπωση (MIP) είναι μια τεχνική που ενίσχυσε την εκλεκτικότητα του φωτοκαταλύτη στον ρύπο-στόχο καθώς και στον ρόλο του εκμαγείου κατά τον πολυμερισμό. Όταν οι θέσεις των λειτουργικών ομάδων σταθεροποιούνται, μέσω εκχύλισης με διαλύτη ή χημικής διάσπασης, το εκμαγείο αφαιρείται από τις πολυμερείς μήτρες <sup>[82]</sup>. Αυτό ευνοεί την απορρόφηση του ρύπου-στόχου γεγονός που με τη σειρά του ενισχύει την επιλεκτικότητα του

καταλύτη <sup>[77]</sup>. Σε μια μελέτη, ένας μοριακά αποτυπωμένος φωτοκαταλύτης  $\text{TiO}_2$  ντοπαρισμένος με N παρασκευάστηκε μέσω της μεθόδου sol-gel για εκλεκτική οξείδωση ορθοφαινυλοφαινόλης. Ένα συνεργιστικό αποτέλεσμα της μοριακής αποτύπωσης που αυξάνει την επιλεκτικότητα και η πρόσμιξη N, ευνοώντας έτσι τη δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη, οδηγεί σε υψηλότερη αποδόμηση της ορθοφαινυλοφαινόλης. Με τη χρήση φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2$  με πρόσμιξη N υπό προσομοίωση ακτινοβολίας ηλιακού φωτός, η φαινόλη αποικοδομήθηκε πλήρως μέσα σε 240 λεπτά <sup>[83]</sup>. Έχει επίσης παρασκευαστεί πολυμεθακρυλικό οξύ διφαινόλης (PMAA) με μέση διάμετρο 70-110  $\mu\text{m}$ . Μετά την εξαγωγή των μορίων του εκμαγείου, οι μοριακά αποτυπωμένες θέσεις ενίσχυσαν την προσρόφηση της διφαινόλης A, ενώ κατέστειλαν την προσρόφηση συνυπαρχόντων ειδών <sup>[84]</sup>. Παρά τις πολλές προσπάθειες και έρευνες σχετικά με τη φωτοκατάλυση που βασίζεται σε MIP, ορισμένα ζητήματα θα πρέπει να ληφθούν υπόψη για μελλοντικές προσπάθειες. Ένα παράδειγμα είναι η απομάκρυνση των μορίων του εκμαγείου είτε με εκχύλιση με διαλύτη είτε μέσω πύρωσης σε υψηλή θερμοκρασία, το οποίο είναι λειτουργικά δύσκολο και οικονομικά μη αποδοτικό. Επιπλέον, τα φωτοκαταλυτικά συστήματα που βασίζονται σε MIP δεν έχουν σταθερότητα και συμβατότητα. Επομένως, ο σχεδιασμός συστημάτων υψηλής απόδοσης με μακροπρόθεσμη σταθερότητα για ταυτόχρονη προσρόφηση και αποικοδόμηση οργανικών ρύπων είναι μια πιθανή ερευνητική κατεύθυνση <sup>[85]</sup>.

Μια μελέτη <sup>[86]</sup> διερεύνησε την επίδραση των *δραστικών οξειδωτικών ειδών* (ROS) στο σύστημα  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  για επιλεκτική αποδόμηση φαινόλης. Το  $\text{TiO}_2$  μόνο του σημείωσε διάσπαση φαινόλης κατά 20.1% σε  $\text{pH}=6$ , ενώ η εισαγωγή 10% τριτ-βουτυλικής αλκοόλης (TBA) στο σύστημα  $\text{TiO}_2/\text{TBA}$  για την οξείδωση, είχε ως αποτέλεσμα την ανοργανοποίηση της φαινόλης κατά 78.6% στις ίδιες συνθήκες. Περαιτέρω, έχει προταθεί η ενεργοποίηση υπεροξυμονοθειικού (PMC) με σύστημα  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  με πρόσμιξη Fe(III) για επιλεκτική οξείδωση της  $\pi$ -χλωροφαινόλης και της 4-χλωροφαινόλης <sup>[87]</sup>.

Αν και έχουν παρατηρηθεί συχνά μέθοδοι τροποποίησης της επιφάνειας για την ενίσχυση της εκλεκτικότητας των φαινολικών ειδών, οι περισσότερες μέθοδοι δεν είναι εμπορικά εφαρμόσιμες. Η πολυπλοκότητα και το υψηλό κόστος που συνδέονται με τις τεχνικές τροποποίησης της επιφάνειας, ενδέχεται να εμποδίσουν την επέκτασή τους και την εμπορική βιωσιμότητά τους. Για μελλοντικές μελέτες, προτείνεται η διερεύνηση πιο απλών και οικονομικά αποδοτικών τεχνικών τροποποίησης της επιφάνειας <sup>[65, 80]</sup>. Μέχρι τώρα, μελέτες που στοχεύουν στην τροποποίηση της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη επιτυγχάνουν αυτόν τον στόχο με την ενίσχυση της προσρόφησης ή με την παραγωγή ειδών υψηλής δραστηριότητας για την αύξηση της επιλεκτικότητας ή της απόδοσης αποδόμησης <sup>[88]</sup>. Η διερεύνηση πιο αποτελεσματικών μέσων τροποποίησης ή ο συνδυασμός διαφορετικών μεθόδων για επιλεκτική αποδόμηση θα πρέπει να εξεταστεί στις μελλοντικές έρευνες.



## Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>)

1. Zhao, J., Chen, C., Ma, W., (2005). Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Topics in Catalysis*, 35, 269-278. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3834-0>.
2. Phenol [WWW Document], 2019. Natl. Pollut. Invent. URL. <http://www.npi.gov.au/resource/phenol>.
3. Anku, W.W., Mamo, M.A., Govender, P.P., 2017a. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. *Phenolic Compd. - Nat. Sources, Importance Appl.* <https://doi.org/10.5772/66927>.
4. Anku, W.W., Mamo, M.A., Govender, P.P., 2017b. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. *Phenolic Compd. - Nat. Sources, Importance Appl.* <https://doi.org/10.5772/66927>.
5. Knop, A., Bohmer, V., Pilato, L.A., 1989. Phenol–formaldehyde polymers. *Compr. Polym. Sci. Suppl.* 611-647. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00176-2>.
6. Abd Gami, A., Abd Shukor, M., Abdul Khalil, K., Dahalan, F., Khalid, A., Ahmad, S., 2014. Phenol and its toxicity. *J. Environ. Microbiol. Toxicol.* 2, 11–23. <https://doi.org/10.54987/jemat.v2i1.89>.
7. Møller, L.M., Larsen, P.B., Fotel, F.L., Slothuus, T., Boyd, H.B., 2014. Survey of Phenol.
8. Summary Risk Assessment Report, 2006 [WWW Document] Inst. Heal. Consum. Prot. URL <http://www.jrc.ec.eu.int>.
9. Villegas, L.G.C., Mashhadi, N., Chen, M., Mukherjee, D., Taylor, K.E., Biswas, N., 2016. A short review of techniques for phenol removal from wastewater, 2016 *Curr. Pollut. Reports* 23 (2), 157–167. <https://doi.org/10.1007/S40726-016-0035-3>.
10. Downs, J.W., Wills, B.K., 2021. Phenol toxicity. *J. Coll. Physicians Surg. Pakistan* 10, 344–345.
11. Kulkarni, Sunil J., Kaware, J.P., 2013. Review on research for removal of phenol from wastewater. *Int. J. Sci. Res. Publ.* 3, 1-5.
12. Duan, W., Meng, F., Cui, H., Lin, Y., Wang, G., Wu, J., 2018. Ecotoxicity of phenol and cresols to aquatic organisms: a review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 157, 441–456. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2018.03.089>.
13. Barbosade, Farias, Prediger, Gurgel Adeodato Vieira, 2022. Conventional and green-synthesized nanomaterials applied for the adsorption and/or degradation of phenol: A recent overview. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132980>
14. CETESB, 2020. Fenol. <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Fenol.pdf>.

15. Mohamad Said, K.A., Ismail, A.F., Abdul Karim, Z., Abdullah, M.S., Hafeez, A., 2021. A review of technologies for the phenolic compounds recovery and phenol removal from wastewater. *Process Saf. Environ. Protect.* 151, 257-289. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2021.05.015>.
16. Sridevi, V., Lakshmi, M.V.V.C., 2015. A review on biodegradation of phenol from industrial effluents. *I Control Pollut* 25, 1-15. Staudenmaier, L., 1898.
17. Ite, A.E., Ufot, U.F., Ite, M.U., Isaac, I.O., Ibok, U.J., 2016. Petroleum industry in Nigeria: environmental issues, national environmental legislation and implementation of international environmental law, 2016 *Am. J. Environ. Protect.* 4, 21-37.
18. Al-Ghouti, M.A., Al-Kaabi, M.A., Ashfaq, M.Y., Da'na, D.A., 2019. Produced water characteristics, treatment and reuse: a review. *J. Water Proc. Eng.* 28, 222-239. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2019.02.001>
19. Igunnu, E.T., Chen, G.Z., 2014. Produced water treatment technologies. *Int. J. Low Carbon Technol.* 9, 157-177. <https://doi.org/10.1093/IJLCT/CTS049>.
20. Jim'enez, S., Mico, M.M., Arnaldos, M., Medina, F., Contreras, S., 2018. State of the art of produced water treatment. *Chemosphere* 192, 186-208. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.10.139>.
21. Motta, A.R.P. da, Borges, C.P., Kiperstok, A., Esquerre, K.P., Araujo, P.M., Branco, L., da, P.N., 2013. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. *Eng. Sanitaria Ambient.* 18, 15-26. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000100003>.
22. Garg, S., Kumar, P., Singh, S., Yadav, A., Dum'ee, L.F., Sharma, R.S., Mishra, V., 2020. *Prosopis juliflora* peroxidases for phenol remediation from industrial wastewater-an innovative practice for environmental sustainability. *Environ. Technol. Innovat.* <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100865>.
23. Zada, A., Khan, M., Khan, M.A., Khan, Q., Habibi-Yangjeh, A., Dang, A., Maqbool, M., 2021. Review on the hazardous applications and photodegradation mechanisms of chlorophenols over different photocatalysts. *Environ. Res.* <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110742>.
24. Grabowska, E., Reszczyńska, J., Zaleska, A., 2012. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO<sub>2</sub>: a review. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.048>.
25. Majewska, M., Khan, F., Pieta, I.S., Wroblewska, A., Szmigielski, R., Pieta, P., 2021. Toxicity of selected airborne nitrophenols on eukaryotic cell membrane models.

- Chemosphere 266, 128996. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128996>.
26. Zhang, Yuxiao, Kuwahara, Y., Mori, K., Yamashita, H., 2020e. Construction of hybrid MoS<sub>2</sub> phase coupled with SiC heterojunctions with promoted photocatalytic activity for 4-nitrophenol degradation. *Langmuir* 36, 1174-1182. <https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.9B03760>.
  27. Nawaz, F., Cao, H., Xie, Y., Xiao, J., Chen, Y., Ghazi, Z.A., 2017. Selection of active phase of MnO<sub>2</sub> for catalytic ozonation of 4-nitrophenol. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.138>.
  28. Eshaq, G., Wang, S., Sun, H., Sillanpaa, M., 2020. Superior performance of FeVO<sub>4</sub>@CeO<sub>2</sub> uniform core-shell nanostructures in heterogeneous Fenton-sonophotocatalytic degradation of 4-nitrophenol. *J. Hazard Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121059>.
  29. Sudha, M., Renu, G., Sangeeta, G., 2020. Mineralization and degradation of 4-Nitrophenol using homogeneous Fenton oxidation process. *Environ. Eng. –es.* <https://Doi.org/10.4491/eer.2019.145>.
  30. Chen, D., Kannan, K., Tan, H., Zheng, Z., Feng, Y.L., Wu, Y., Widelka, M., 2016. Bisphenol analogues other than BPA: environmental occurrence, human exposure, and toxicity - a review. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05387>.
  31. Liu, J., Zhang, L., Lu, G., Jiang, R., Yan, Z., Li, Y., 2021. Occurrence, toxicity and ecological risk of Bisphenol A analogues in aquatic environment – a review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111481>.
  32. Russo, G., Capuozzo, A., Barbato, F., Irace, C., Santamaria, R., Grumetto, L., 2018. Cytotoxicity of seven bisphenol analogues compared to bisphenol A and relationships with membrane affinity data. *Chemosphere* 201, 432-440. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.03.014>.
  33. Motamedi, Yerushalmi, Haghigat, Chen, 2022. Recent developments in photocatalysis of industrial effluents: A review and example of phenolic compounds degradation. *Chemosphere*, 296. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133688>
  34. da Silveira Salla, J., da Boit Martinello, K., Dotto, G.L., García-Díaz, E., Javed, H., Alvarez, P.J.J., Foletto, E.L., 2020. Synthesis of citrate–modified CuFeS<sub>2</sub> catalyst with significant effect on the photo–Fenton degradation efficiency of bisphenol a under visible light and near–neutral pH. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124679>.

35. Zhang, Yimei, Chen, Z., Wu, P., Duan, Y., Zhou, L., Lai, Y., Wang, F., Li, S., 2020f. Threedimensional heterogeneous Electro-Fenton system with a novel catalytic particle electrode for Bisphenol A removal. *J. Hazard Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.067>.
36. Hunge, Y.M., Yadav, A.A., Khan, S., Takagi, K., Suzuki, N., Teshima, K., Terashima, C., Fujishima, A., 2021. Photocatalytic degradation of bisphenol A using titanium dioxide@nanodiamond composites under UV light illumination. *J. Colloid Interface Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.102>.
37. Zerjav, G., Scandura, G., Garlisi, C., Palmisano, G., Pintar, A., 2020. Sputtered vs. sol-gel TiO<sub>2</sub>-doped films: characterization and assessment of aqueous bisphenol A oxidation under UV and visible light radiation. *Catal. Today.* <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.027>.
38. Dudziak, M., Burdzik, E., 2016. Oxidation of bisphenol A from simulated and real urban wastewater effluents by UV, O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub>. *Desalination Water Treat.* 57, 1075-1083. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.988409>.
39. Gonçalves, N.P.F., Minella, M., Mailhot, G., Brigante, M., Bianco Prevot, A., 2021. Photoactivation of persulfate and hydrogen peroxide by humic acid coated magnetic particles for Bisphenol A degradation. *Catal. Today.* <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.028>.
40. Sun, M., Liu, H.H., Zhang, Y., Zhai, L.F., 2020. Degradation of bisphenol A by electrocatalytic wet air oxidation process: kinetic modeling, degradation pathway and performance assessment. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124124>.
41. Diao, Z.H., Dong, F.X., Yan, L., Chen, Z.L., Qian, W., Kong, L.J., Zhang, Z.W., Zhang, T., Tao, X.Q., Du, J.J., Jiang, D., Chu, W., 2020. Synergistic oxidation of Bisphenol A in a heterogeneous ultrasound-enhanced sludge biochar catalyst/persulfate process: reactivity and mechanism. *J. Hazard Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121385>.
42. Nikfar, E., Dehghani, M.H., Mahvi, A.H., Rastkari, N., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V.K., 2016. Removal of Bisphenol A from aqueous solutions using ultrasonic waves and hydrogen peroxide. *J. Mol. Liq.* <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.053>.
43. Wardenier, N., Liu, Z., Nikiforov, A., Van Hulle, S.W.H., Leys, C., 2019. Micropollutant elimination by O<sub>3</sub>, UV and plasma-based AOPs: an evaluation of treatment and energy costs. *Chemosphere.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.033>.

44. Liu, Y., Mao, Y., Tang, X., Xu, Y., Li, C., Li, F., 2017. Synthesis of Ag/AgCl/Fe-S plasmonic catalyst for bisphenol A degradation in heterogeneous photo-Fenton system under visible light irradiation. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62902-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62902-4).
45. Xu, X., Zong, S., Chen, W., Liu, D., 2019. Comparative study of Bisphenol A degradation via heterogeneously catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and persulfate: reactivity, products, stability and mechanism. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.099>.
46. Burgos-Castillo, R.C., Sir'es, I., Sillanpää, M., Brillas, E., 2018. Application of electrochemical advanced oxidation to bisphenol A degradation in water. Effect of sulfate and chloride ions. *Chemosphere.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.014>.
47. Mohammadzadeh Jahani, P., Beitollahi, H., Tajik, S., Tashakkorian, H., 2020. Selective electrochemical determination of bisphenol A via a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs derivative-modified graphite screen-printed electrode. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1651299>.
48. Sheng, Q., Sun, X., Li, J., Liu, X., Shen, J., Zheng, M., Wang, L., 2021. New insight into increased toxicity during ozonation of chlorophenol: the significant contribution of oxidizing intermediates. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144569>.
49. Vlastos, D., Antonopoulou, M., Konstantinou, I., 2016. Evaluation of toxicity and genotoxicity of 2-chlorophenol on bacteria, fish and human cells. *Sci. Total Environ.* 551–552, 649–655. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.02.043>.
50. Chaliha, S., Bhattacharyya, K.G., 2008. Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41. *Chem. Eng. J.* 139, 575–588. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2007.09.006>
51. Lin, J.-G., Ma, Y.-S., 2000. Oxidation of 2-chlorophenol in water by UltrasoundFenton method. *J. Environ. Eng.* 126, 130–137. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2000\)126:2\(130\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:2(130)).
52. Lu, M.C., Chen, J.N., Huang, H.H., 2002. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. *Chemosphere* 46, 131–136. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00076-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00076-5).
53. Hurtado, L., Amado-Pina, D., Roa-Morales, G., Peralta-Reyes, E., Martin Del Campo, E., Natividad, R., 2016. Comparison of AOPs efficiencies on phenolic compounds degradation. *J. Chem.* <https://doi.org/10.1155/2016/4108587>.

54. Bhandari, G., Bagheri, A.R., Bhatt, P., Bilal, M., 2021. Occurrence, potential ecological risks, and degradation of endocrine disrupter, nonylphenol, from the aqueous environment. *Chemosphere* 275, 130013. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130013>.
55. Tang, Q., Niu, R., Gong, J., 2020b. Salt-templated synthesis of 3D porous foam-like C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> towards high-performance photodegradation of tetracyclines. *New J. Chem.* <https://doi.org/10.1039/d0nj03346d>.
56. de Bruin, W., Kritzing, Q., Bornman, R., Korsten, L., 2019. Occurrence, fate and toxic effects of the industrial endocrine disrupter, nonylphenol, on plants - a review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.06.009>.
57. Hong, Y., Feng, C., Yan, Z., Wang, Y., Liu, D., Liao, W., Bai, Y., 2020. Nonylphenol occurrence, distribution, toxicity and analytical methods in freshwater. *Environ. Chem. Lett.* <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01060-3>.
58. Kaur, B., Kattel, E., Dulova, N., 2020. Insights into nonylphenol degradation by UV-activated persulfate and persulfate/hydrogen peroxide systems in aqueous matrices: a comparative study. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08886-y>.
59. Dang, T.T.T., Le, S.T.T., Channei, D., Khanitchaidecha, W., Nakaruk, A., 2016. Photodegradation mechanisms of phenol in the photocatalytic process. *Res. Chem. Intermed.* 42, 5961-5974. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2417-3>.
60. Jing, L., He, M., Xie, M., Song, Y., Wei, W., Xu, Y., Xu, H., Li, H., 2021. Realizing the synergistic effect of electronic modulation over graphitic carbon nitride for highly efficient photodegradation of bisphenol A and 2-mercaptobenzothiazole: mechanism, degradation pathway and density functional theory calculation. *J. Colloid Interface Sci.* 583, 113-127. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.124>.
61. Ruan, X., Hu, Y., 2020. Effectively enhanced photodegradation of Bisphenol A by in-situ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Zn/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunctions and mechanism study. *Chemosphere* 246, 125782. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125782>.
62. Liu, Y., Wang, W., Si, M., Yu, Y., Zhang, H., 2019. (Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) co-doped TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> hybrid photocatalyst with enhanced activity for photodegradation of phenol. *Appl. Surf. Sci.*, 463, 159-168. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.188>.
63. Devi, L.G., Rajashekhar, K.E., 2010. A kinetic model based on non-linear regression analysis is proposed for the degradation of phenol under UV/solar light using nitrogen doped TiO<sub>2</sub>. *J. Mol. Catal. Chem.* 334, 65-76. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.10.025>.

64. Tang, C., Huang, X., Wang, H., Shi, H., Zhao, G., 2020a. Mechanism investigation on the enhanced photocatalytic oxidation of nonylphenol on hydrophobic TiO<sub>2</sub> nanotubes. *J. Hazard Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121017>.
65. Moradi, M., Vasseghian, Y., Khataee, A., Harati, M., Arfaeina, H., 2021. Ultrasoundassisted synthesis of FeTiO<sub>3</sub>/GO nanocomposite for photocatalytic degradation of phenol under visible light irradiation. *Separ. Purif. Technol.* 261, 118274. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118274>.
66. Lee, J., Hwang, J., Park, H., Sekino, T., Kim, W.B., 2021. Preparation of ultra-thin TiO<sub>2</sub> shell by peroxo titanium complex (PTC) solution-based green surface modification, and photocatalytic activity of homo-core/shell TiO<sub>2</sub>. *Appl. Surf. Sci.* 540, 148399. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148399>.
67. de Moraes, N.P., Goes, C.M., Sperandio, D.C., Rocha, R. da S., Landers, R., Paramasivam, T., Rodrigues, L.A., 2021. Development of a new zinc oxide/tin oxide/carbon xerogel photocatalyst for visible light photodegradation of 4-chlorophenol. *Mater. Sci. Eng. B*, 269, 115183. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115183>.
68. Sheikh Asadi, A.M., Malakootian, M., Kowsari, E., Alidadi, H., 2020. Ionic liquid-assisted sol-gel synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol a under UV illumination: modeling and optimization using response surface methodology. *Optik*, 204, 164229. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164229>.
69. Thinh, D.B., Tien, N.T., Dat, N.M., Phong, H.H.T., Thi Huong Giang, N., Tai, L.T., Thi Yen Oanh, D., Nam, H.M., Phong, M.T., Hieu, N.H., 2020. Improved photodegradation of p-nitrophenol from water media using ternary MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-doped TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide. *Synth. Met.* 270, 116583. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116583>.
70. Turkten, N., Kaya, D., Cinar, Z., 2020. Boron doped TiO<sub>2</sub> for the photodegradation of 4- nitrophenol: optimization of the doping parameters. *Hittite J. Sci. Eng.* 7, 339-344. <https://doi.org/10.17350/hjse19030000203>.
71. Lu, Y., Xu, Y., Wu, Q., Yu, H., Zhao, Y., Qu, J., Huo, M., Yuan, X., 2018. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocrystals/TiO<sub>2</sub> photonic crystal composite for efficient p-nitrophenol removal. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 539, 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.041>.
72. Alenazi, D.A.K., Chandrasekaran, S., Soomro, M.T., Aslam, M., Hameed, A., Ali, S., Danish, E.Y., Ismail, I.M.I., 2021. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of W<sup>6+</sup> impregnated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for the removal of chlorophenol

- derivatives in natural sunlight exposure. *Chemosphere* 265, 129135. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129135>
73. Onkani, S.P., Diagboya, P.N., Mtunzi, F.M., Klink, M.J., Olu-Owolabi, B.I., Pakade, V., 2020. Comparative study of the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under UV irradiation using pristine and Ag-doped species of TiO<sub>2</sub>, ZnO and ZnS photocatalysts. *J. Environ. Manag.* 260, 110145. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110145>.
74. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110145>.
75. Pirzada, B.M., Pushpendra, Kunchala R.K., Naidu, B.S., 2019. Synthesis of LaFeO<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanocomposites for photocatalytic degradation of rhodamine B and pchlorophenol under natural sunlight. *ACS Omega* 4, 2618-2629. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.8B02829>.
76. Zhong, N., Chen, M., Luo, Y., Wang, Z., Xin, X., Rittmann, B.E., 2019. A novel photocatalytic optical hollow-fiber with high photocatalytic activity for enhancement of 4-chlorophenol degradation. *Chem. Eng. J.* 355, 731-739. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.08.167>.
77. Kusiak-Nejman, E., Wojnarowicz, J., Morawski, A.W., Narkiewicz, U., Sobczak, K., Gierlotka, S., Lojkowski, W., 2021. Size-dependent effects of ZnO nanoparticles on the photocatalytic degradation of phenol in a water solution. *Appl. Surf. Sci.* 541, 148416. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148416>.
78. Su, Q., Zhu, L., Zhang, M., Li, Y., Liu, S., Lin, J., Song, F., Zhang, W., Zhu, S., Pan, J., 2021. Construction of a bioinspired hierarchical BiVO<sub>4</sub>/BiOCl heterojunction and its enhanced photocatalytic activity for phenol degradation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13, 32906-32915. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c05117>.
79. Shen, X., Zhu, L., Li, J., Tang, H., 2007. Synthesis of Molecular Imprinted Polymer Coated Photocatalysts with High Selectivity. <https://doi.org/10.1039/b615303h>.
80. Yan, J., Wu, G., Guan, N., Li, L., Li, Z., Cao, X., 2013. Understanding the effect of surface/ bulk defects on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>: anatase versus rutile. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 10978-10988. <https://doi.org/10.1039/C3CP50927C>.
81. Meng, A., Cheng, B., Tan, H., Fan, J., Su, C., Yu, J., 2021. TiO<sub>2</sub>/polydopamine S-scheme heterojunction photocatalyst with enhanced CO<sub>2</sub>-reduction selectivity. *Appl. Catal. B Environ.* 289, 120039. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120039>.
82. Phuangburee, T., Solonenko, D., Plainpan, N., Thamyongkit, P., Zahn, D.R.T., Unarunotai, S., Tuntulani, T., Leeladee, P., 2020. Surface modification of graphene oxide via noncovalent functionalization with porphyrins for selective photocatalytic



- oxidation of alcohols. *New J. Chem.* 44, 8264-8272.  
<https://doi.org/10.1039/D0NJ01141J>.
83. Zhang, Z., Zhao, C., Duan, Y., Wang, C., Zhao, Z., Wang, H., Gao, Y., 2020c. Phosphorus doped TiO<sub>2</sub> for visible light-driven oxidative coupling of benzyl amines and photodegradation of phenol. *Appl. Surf. Sci.*  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146693>.
84. Shen, X., Zhu, L., Wang, N., Ye, L., Tang, H., 2011. Molecular imprinting for removing highly toxic organic pollutants. *Chem. Commun.* 48, 788-798.  
<https://doi.org/10.1039/C2CC14654A>.
85. Fiorenza, R., Di Mauro, A., Cantarella, M., Gulino, A., Spitaleri, L., Privitera, V., Impellizzeri, G., 2020. Molecularly imprinted N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the selective degradation of o-phenylphenol fungicide from water. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 112, 105019. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2020.105019>.
86. Wang, Z., Qiu, T., Guo, L., Ye, J., He, L., Li, X., 2017. The synthesis of hydrophilic molecularly imprinted polymer microspheres and their application for selective removal of bisphenol A from water. *React. Funct. Polym.* 116, 69-76.  
<https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2017.04.015>.
87. Guan, G., Pan, J.H., Li, Z., 2021. Innovative utilization of molecular imprinting technology for selective adsorption and (photo)catalytic eradication of organic pollutants. *Chemosphere*, 265, 129077.  
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129077>.
88. Lv, K., Guo, X., Wu, X., Li, Q., Ho, W., Li, M., Ye, H., Du, D., 2016. Photocatalytic selective oxidation of phenol to produce dihydroxybenzenes in a TiO<sub>2</sub>/UV system: hydroxyl radical versus hole. *Appl. Catal. B Environ.* 199, 405-411.  
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.06.049>.
89. Li, H., Shan, C., Pan, B.-C., 2018. Fe(III)-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mediated activation of peroxymonosulfate for selective degradation of phenolic compounds via high valent iron-oxo species. *Environ. Sci. Technol.*, 26  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05563>.
90. Low, J., Cheng, B., Yu, J., 2017a. Surface modification and enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of TiO<sub>2</sub>: a review. *Appl. Surf. Sci.* 392, 658-686.  
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.09.093>.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>:

### Στρατηγικές σύνθεσης νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>

#### 3.1 Εισαγωγή

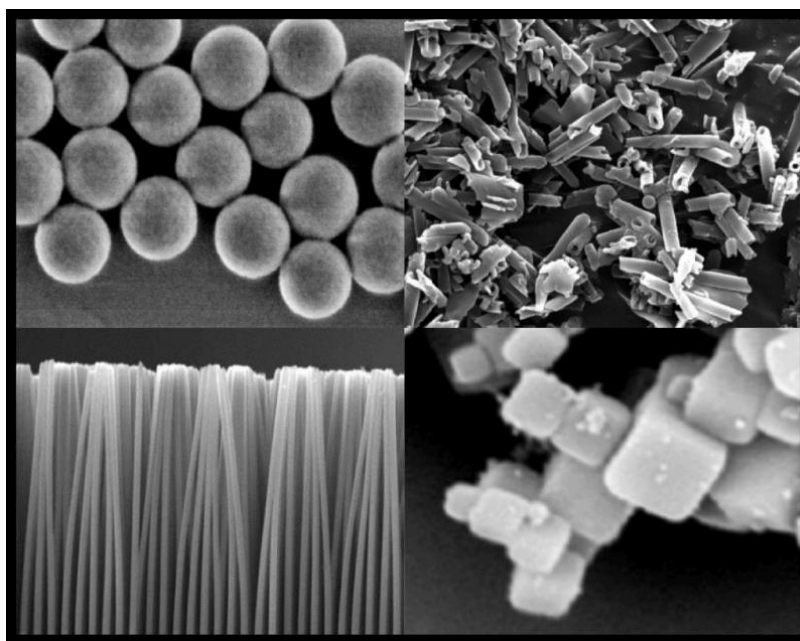
Έχουν υιοθετηθεί διαφορετικές συνθετικές διαδρομές για την παραγωγή νανοδομών διοξειδίου του πυριτίου. Μερικές από αυτές αναφέρονται παρακάτω.

Η μέθοδος sol-gel είναι μία από τις παλαιότερες και πιο αξιόπιστες μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται από τους ερευνητές για την παραγωγή νανοϋλικών πυριτίας με πορώδεις δομές <sup>[1]</sup>. Όπως υποδηλώνει το όνομα, η προσέγγιση sol-gel (λύματος-πηκτής) περιλαμβάνει τη μετάβαση του διαλύματος ή του sol μιας φάσης σε μια άκαμπτη και πορώδη μάζα. Το sol περιέχει κολλοειδή σωματίδια της τάξης των 1-100 nm, ενώ η γέλη αναπαρίσταται ως ένα διασυνδεδεμένο, άκαμπτο και πορώδες δίκτυο με μέγεθος πόρων μικρότερης τάξης του μικρόμετρου <sup>[2]</sup>. Τα νανοσωματίδια (NP) διοξειδίου του πυριτίου που λαμβάνονται με αυτή τη μεθοδολογία μπορούν να αναπτυχθούν περαιτέρω για να σχηματίσουν ένα διαλύτη, ο οποίος μπορεί να μορφοποιηθεί για τη δημιουργία κόνεων και άλλων σχημάτων, όπως μονολίθων, ινών, κλπ. Το μικρογαλάκτωμα είναι ένα άλλο τέτοιο διαμάντι μιας τεχνολογίας ευρέως γνωστής για την εύκολη σύνθεση αυτών των χρήσιμων NPs λόγω των πολυάριθμων εξαιρετικών ιδιοτήτων του, όπως η χαμηλή διεπιφανειακή τάση, η μεγάλη διεπιφάνεια, η θερμοδυναμική σταθερότητα και η ικανότητα να διαλύει δύο διαφορετικά μη αναμίξιμα υγρά <sup>[3]</sup>. Από την άλλη πλευρά, η τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) περιλαμβάνει την εναπόθεση στερεού υλικού σε θερμαινόμενη επιφάνεια μέσω χημικής αντίδρασης <sup>[4]</sup>. Η σφαιρική άλεση είναι μια άλλη τεχνική που έχει αναδειχθεί ως μια απλή και οικονομικά αποδοτική προσέγγιση από «πάνω προς τα κάτω» (up down), κατά την οποία η σκόνη αλέθεται σε λεπτά σωματίδια <sup>[5]</sup>. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται επίσης για την ανάμειξη υλικών μεταξύ τους. Το πρωτόκολλο βασίζεται στην ενέργεια που απελευθερώνεται από κρούση και τριβή μεταξύ των σφαιρών και της σκόνης.

#### 3.2 Μορφολογίες SiO<sub>2</sub>

Η σύνθεση νανοσωματιδίων δραστικών οξειδίων με ελεγχόμενη γεωμετρία και μορφολογία αποτελεί έναν από τους τομείς αιχμής της επιστήμης των υλικών, καθώς το σχήμα και το μέγεθος αυτών των δομών παίζουν καθοριστικό ρόλο στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών. Οι νανοαρχιτεκτονικές πυριτίου έχουν επιδείξει τεράστιες δυνατότητες στον τομέα της κατάλυσης, της αποικοδόμησης ενώσεων, της προσρόφησης, των αισθητήρων και σε μια ευρεία ποικιλία βιοτεχνολογικών εφαρμογών, λόγω της βιο-συμβατής τους φύσης και της

εξαιρετικής σταθερότητάς τους <sup>[16-9]</sup>. Τα υλικά αυτά κρίνονται ιδιαίτερα αποτελεσματικά, λόγω των μεσο- και μικρο-δομών τους που βοηθούν στην ενισχυμένη διασπορά των δραστικών μορίων στη μεγάλη επιφάνειά τους για καλύτερη δραστηριότητα <sup>[10]</sup>. Με την πάροδο των ετών, έχει γίνει σημαντική έρευνα για τον έλεγχο και την αναδιαμόρφωση του σχήματος των νανοϋλικών και των νανοκρυστάλλων ημιαγωγών. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες νανοδομές πυριτίου, όπως ινώδεις, νανοσφαίρες, κοίλα NPs, νανοσύρματα, νανοταινίες, νανοσωλήνες, κλπ. για την εξυπηρέτηση συγκεκριμένων σκοπών (Εικόνα 3.1) <sup>[11-13,17-18]</sup>. Μερικές από αυτές αναφέρονται παρακάτω.



*Εικόνα 3. 1. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των νανοσφαιριδίων, νανοσωλήνων, νανοκαλωδίων και νανοκύβων πυριτίας. <sup>[11-13,17-18]</sup>*

### **3.2.1 Ινώδεις νανοπυριτία**

Η ινώδης νανοπυριτία έχει προσελκύσει σημαντική προσοχή από την επιστημονική κοινότητα, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων της, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η υψηλή θερμική σταθερότητα και η δραστηριότητα της <sup>[19]</sup>. Η εξαιρετικά υψηλή ειδική επιφάνεια της πυριτίας δεν οφείλεται στην πορώδη δομή της, όπως μπορεί να υποθέσει κανείς, αλλά επιβάλλεται στην ινώδη μορφολογία της. Το πιο σημαντικό είναι ότι το μοναδικό σχήμα της, με τις δενδριτικές ίνες παρέχει εύκολη πρόσβαση στις δραστικές λειτουργικές μονάδες του αντιδρώντος <sup>[20]</sup>.

Το KCC-1 ως τύπος ινώδους πυριτίου έχει έρθει στο προσκήνιο με μεγάλη ποικιλία καταλυτικών δυνατοτήτων <sup>[21]</sup>. Αποτελεί έναν πολλά υποσχόμενο υποψήφιο για την αποδόμηση επιβλαβών φυτοφαρμάκων, λόγω της εξαιρετικά υψηλής ειδικής επιφάνειάς του και των καλά καθορισμένων πόρων και καναλιών. Στην πραγματικότητα, οι εγγενείς

μεσοπόροι και κανάλια μαζί με την υψηλή μηχανική σταθερότητα καθιστούν αυτή τη μορφολογία σαφώς ανώτερη σε σύγκριση με τις διάφορες αντίστοιχες μορφές <sup>[22-23]</sup>.

Οι κοινώς γνωστές συνθετικές στρατηγικές, όπως το μικρογαλάκτωμα, η υδροθερμική, κτλ., χρησιμοποιούνται ευρέως για τη σύνθεση του KCC-1 <sup>[24-26]</sup>. Μεταξύ των προαναφερόμενων μεθοδολογιών, το πρωτόκολλο μικρογαλακτώματος είναι μια προσέγγιση που έχει επιφέρει τον επιτυχή έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων, της γεωμετρίας, της μορφολογίας και κυρίως της επιφάνειας του ινώδους πυριτίου.

### 3.2.2 Νανοσφαιρίδια διοξειδίου του πυριτίου

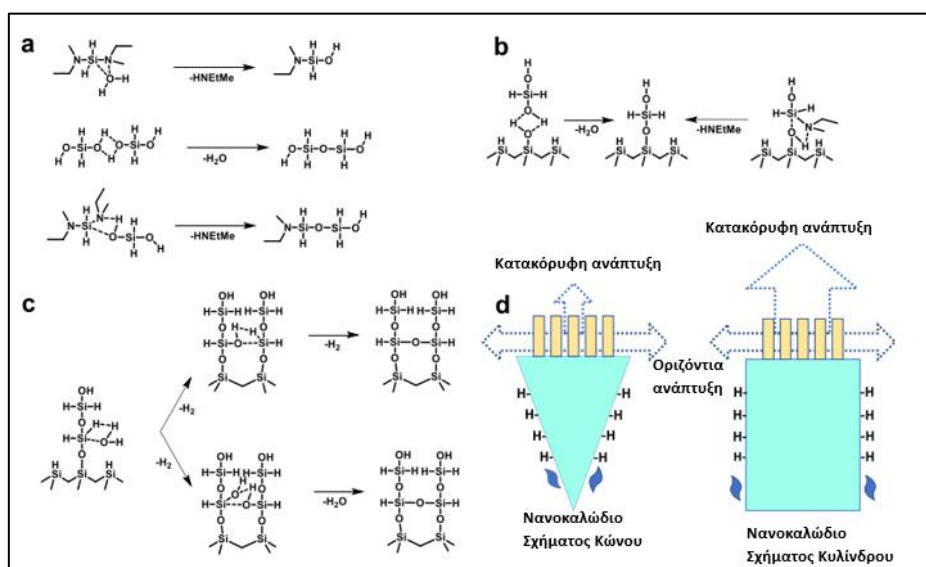
Μια καινοτόμος προσέγγιση για την κατασκευή νανοδομών διοξειδίου του πυριτίου με ποικίλες μορφολογίες είναι η σύνθεση που κατευθύνεται από μοτίβο (template-directed synthesis) <sup>[27]</sup>. Αυτή η μεθοδολογία προσδίδει διάφορα οφέλη στα νανοϋλικά που αναπτύσσονται όταν πρόκειται για την ρύθμιση της μορφολογίας τους, του μεγέθους των πόρων, καθώς και της δομής τους. Από την έναρξη χρήσης αυτής της τεχνικής, έχουν αναφερθεί δομές μεσοπορώδους πυριτίας σε μεγάλη κλίμακα, δίνοντας ιδιαίτερη ώθηση στο ερευνητικό έργο στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης και της αποδόμησης φυτοφαρμάκων <sup>[28, 29, 30]</sup>. Η σημαντική αποτελεσματικότητα σε αυτές τις μεσοδομές παρέχεται από τα κανάλια και τους πόρους που σχηματίζονται με αυτή τη μέθοδο και βοηθούν στην επίτευξη διασποράς σε μεγάλη κλίμακα των ενεργών καταλυτικά περιοχών <sup>[31]</sup>. Ωστόσο, τα ενεργά κέντρα εντός των πόρων δεν είναι εύκολα προσβάσιμα, αναστέλλοντας έτσι τη συνολική αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Αυτό το μειονέκτημα ξεπερνιέται με την εύκολα προσβάσιμη υψηλή ειδική επιφάνεια των κοίλων νανοσφαιριδίων πυριτίας (Εικόνα 3.1) <sup>[32-33]</sup>

Λόγω της κοίλης δομής τους, μπορούν να ενθυλακώσουν μια μεγάλη ποικιλία λειτουργικών υλικών με ενδιαφέρουσες μαγνητικές, φωτοενεργές και καταλυτικές ιδιότητες. Αυτά τα συναρπαστικά νανοσφαιρίδια μπορούν εύκολα να συντεθούν μέσω συμπύκνωσης με καταλύτη σε ατμοσφαιρική πίεση, όπου το κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (CTAB) παίζει σημαντικό ρόλο ως εξαιρετικός παράγοντας μοτίβου, παρέχοντας την επιθυμητή κοίλη φύση στα νανοσφαιρίδια <sup>[34]</sup>.

### 3.2.3 Νανοκαλώδια διοξειδίου του πυριτίου

Οι μονοδιάστατες νανοδομές πυριτίας, όπως τα νανοκαλώδια, οι νανοσωλήνες και οι νανοράβδοι, κατέχουν ιδιαίτερη θέση στον τομέα της αποδόμησης των φυτοφαρμάκων, καθώς αυτές οι νανοαρχιτεκτονικές διαθέτουν εξαιρετικές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να τροποποιηθούν ανάλογα με το μέγεθος των NP, καθιστώντας αυτές αρκετά ευέλικτες για ποικίλες εφαρμογές <sup>[35]</sup>. Παρά την αξιοσημείωτη πρόοδο στις νανοσφαίρες, είναι

αρκετά δύσκολο να ελεγχθεί αυστηρά η χαρακτηριστική γεωμετρία των μονοδιάστατων δομών σε εξαιρετικά μικρό μέγεθος [36]. Τα νανοκαλώδια πυριτίας μπορούν να αναπτυχθούν μέσω διαφόρων μηχανισμών (Εικόνα 3.2) [37].



*Εικόνα 3. 2. Διαφορετικοί μηχανισμοί ανάπτυξης νανοκαλωδίων διοξειδίου του πυριτίου: α) Κάθετη ανάπτυξη υποβοηθούμενη από υδρόλυση και συμπύκνωση- β) πυρηνογένεση υδροξυλιωμένων επιφανειών μέσω αντίδρασης χημειορόφησης- γ) διασύνδεση προσροφημένων ενδιάμεσων προϊόντων υποβοηθούμενη από υδρόλυση και αφυδρογόνωση για πλευρική ανάπτυξη- δ) σχηματική ανάπτυξη νανοκαλωδίων κωνικού τμήματος (σε χαμηλή πίεση) και κυλινδρικού σχήματος (σε υψηλή πίεση).*

Μια γόνιμη προσπάθεια σύνθεσης νανοκαλωδίων διοξειδίου του πυριτίου έγινε από τον Yu και τους συνεργάτες του. Ο μηχανισμός ατμού-υγρού-στερεού χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση με χημική εναπόθεση SiH<sub>4</sub> από ατμό σε Au και Zn στους 400-500°C, νανοκαλωδίων με διάμετρο 20 ± 5 nm σε στερεό υπόστρωμα, όπου χρησιμοποιήθηκαν Au ή Zn και SiH<sub>4</sub> ως καταλύτες πυρηνοποίησης και πρόδρομη ουσία πυριτίου αντίστοιχα [38]. Μια άλλη ερευνητική ομάδα με επικεφαλής τον Liu ανέπτυξε νανοκαλώδια άμορφου πυριτίου υψηλής καθαρότητας μέσω χημικής διασποράς και έκπλυσης με οξύ, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ουσία το χρυσοτίλιο. Τα νανοκαλώδια που προέκυψαν είχαν κυλινδρική μορφολογία με διάμετρο 30-60 nm [39].

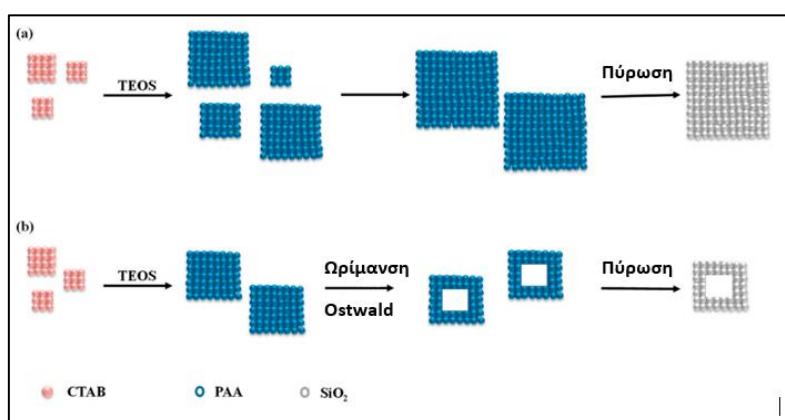
### 3.2.4 Νανωσωλήνες πυριτίας

Οι νανωσωλήνες διοξειδίου του πυριτίου προσελκύουν την προσοχή των ερευνητών λόγω της αξιοσημείωτης υδρόφιλης φύσης τους και της τάσης τους να διαθέτουν ενεργές θέσεις τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό τοίχωμα, παρέχοντας πρόσθετες καταλυτικές θέσεις [40]. Σε αυτή την κατεύθυνση, έχουν κατασκευασθεί νανωσωλήνες πυριτίου μέσω της διαδικασίας

οξειδωσης-εγκάραξης πολλαπλών βημάτων, όπου κάθετη διάταξη νανοσυρμάτων πυριτίου χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων. Οι νανοσωλήνες που προέκυψαν βρέθηκαν να έχουν ομοιόμορφο πάχος τοιχώματος <sup>[41]</sup>. Παρομοίως, οι Konyukhova et al. πέτυχαν το σχεδιασμό νανοσωλήνων πυριτίας με επιθυμητή εσωτερική διάμετρο, μεταβάλλοντας απλώς τη συγκέντρωση και το ιζώδες του διαλύματος <sup>[42]</sup>.

### 3.2.5 Νανοκύβιοι διοξειδίου του πυριτίου

Τα NP διοξειδίου του πυριτίου με ομοιόμορφο σχήμα και μέγεθος παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον στους σημερινούς αναδυόμενους τομείς της τεχνολογίας. Στην πράξη, είναι πολύ σημαντικό να ελέγχεται με ακρίβεια το μέγεθος των NP διοξειδίου του πυριτίου, καθώς πολλές από τις πρακτικές εφαρμογές τους εξαρτώνται αυστηρά από το μέγεθος. Πρόσφατα, τα NPs πυριτίας με μη σφαιρικό σχήμα έχουν κερδίσει την αναγνώριση, λόγω της καλύτερης απόδοσής τους στην προσρόφηση των αντιδρώντων, προκειμένου να μειωθεί η επιφανειακή τους ενέργεια <sup>[46]</sup>. Μεταξύ αυτών, οι νανοκύβιοι πυριτίας έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον ανάμεσα στους ερευνητές για τη διερεύνηση των δυνατοτήτων τους στη φόρτωση καταλυτών, την προσρόφηση και την αποδόμηση λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, όπως η χαμηλή τοξικότητα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η καλή βιοσυμβατότητα, το ομοιόμορφο μέγεθος και η καλά καθορισμένη μορφολογία <sup>[47]</sup>. Οι Liu et al. χρησιμοποίησαν την εύκολη και καθιερωμένη υδροθερμική τεχνική για τη σύνθεση ιεραρχικά πορωδών νανοκύβων πυριτίας με τη χρήση προτύπου επιφανειοδραστικού-πολυηλεκτρολύτη, όπου το πολυακρυλικό οξύ (PAA) ελήφθη ως επιφανειοδραστικό και το βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (CTAB) επιλέχθηκε ως το ιδανικό πρότυπο για την κατασκευή των νανοκύβων σε ένα μόνο βήμα. Είναι πολύ ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η ποσότητα του CTAB που χρησιμοποιήθηκε έπαιξε εξέχοντα ρόλο στον καθορισμό της κοίλης ή στερεάς φύσης των νανοκύβων που λαμβάνονται (Εικόνα 3.3) <sup>[48]</sup>.



Εικόνα 3. 3. Λεπτομερείς αναπαραστάσεις για την κατασκευή (α) στερεών νανοκύβων  $\text{SiO}_2$  και (β) κοίλων νανοκύβων  $\text{SiO}_2$ .

## Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>)

1. Rahman, I.A., Padavettan, V., 2012. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites-a review. *J. Nanomater.*, 2012, 132424. <https://doi.org/10.1155/2012/132424>
2. Singh, L.P., Bhattacharyya, S.K., Kumar, R., Mishra, G., Sharma, U., Singh, G., Ahalawat, S., 2014. Sol-gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* 214, 17-37. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.007>
3. Malik, M.A., Wani, M.Y., Hashim, M.A., 2012. Microemulsion method: a novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update. *Arab. J. Chem.* 5, 397-417. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.027>.
4. Cook, G., Timms, P.L., Goltner-Spickermann, C., 2003. Exact replication of biological structures by chemical vapor deposition of silica. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 557-559. <https://doi.org/10.1002/anie.200390160>.
5. Ullah, M., Ali, M., Hamid, S.B.A., 2014. Surfactant-assisted ball milling: a novel route to novel materials with controlled nanostructure-a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 37, 1-14.
6. Ding, W., Xiao, W., Zheng, H., Zhang, S., Liu, H., An, Y., Zhao, R., 2020. Electro-assisted sulfite activation by a silica supported cobalt catalyst for the degradation of organic pollutants in near-neutral pH condition. *Chem. Eng. J.* 402, 126168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126168>.
7. Patwardhan, S.V., Emami, F.S., Berry, R.J., Jones, S.E., Naik, R.R., Deschaume, O., Heinz, H., Perry, C.C., 2012. Chemistry of aqueous silica nanoparticle surfaces and the mechanism of selective peptide adsorption. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 6244-6256. <https://doi.org/10.1021/ja211307u>.
8. Walcarius, A., 2018. Silica-based electrochemical sensors and biosensors: recent trends. *Electrochemistry* 10, 88-97. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.03.017>
9. Xu, C., Chen, G., Zhao, Y., Liu, P., Duan, X., Gu, L., Fu, G., Yuan, Y., Zheng, N., 2018. Interfacing with silica boosts the catalysis of copper. *Nat. Commun.* 9, 1-10. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05757-6>
10. Li, Z., Barnes, J.C., Bosoy, A., Stoddart, J.F., Zink, J.I., 2012. Mesoporous silica nanoparticles in biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* 41, 2590-2605. <https://doi.org/10.1039/C1CS15246G>.
11. Ali, Z., Tian, L., Zhao, P., Zhang, B., Ali, N., Khan, M., Zhang, Q., 2016. Immobilization of lipase on mesoporous silica nanoparticles with hierarchical

- fibrous pore. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 134, 129-135. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2016.10.011>.
12. Brambilla, G., Payne, D.N., 2009. The ultimate strength of glass silica nanowires. *Nano Lett.* 9, 831-835. <https://doi.org/10.1021/nl803581r>.
  13. Kim, J., Lee, M., Shim, H.J., Ghaffari, R., Cho, H.R., Son, D., Jung, Y.H., Soh, M., Choi, C., Jung, S., 2014. Stretchable silicon nanoribbon electronics for skin prosthesis. *Nature commun* 5, 1-11. <https://doi.org/10.1038/ncomms6747>
  14. Levi, G., Scolnik, Y., Mastai, Y., 2016. Imprinting chirality in silica nanotubes by Nstearoyl-serine template. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 23356-23361. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06540>.
  15. Li, Z.-Z., Wen, L.-X., Shao, L., Chen, J.-F., 2004. Fabrication of porous hollow silica nanoparticles and their applications in drug release control. *J. Contr. Release* 98, 245-254. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.04.019>
  16. Shen, D., Yang, J., Li, X., Zhou, L., Zhang, R., Li, W., Chen, L., Wang, R., Zhang, F., Zhao, D., 2014. Biphase stratification approach to three-dimensional dendritic biodegradable mesoporous silica nanospheres. *Nano Lett.* 14, 923-932. <https://doi.org/10.1021/nl404316v>
  17. Murthy, B.R., Ng, J., Selamat, E., Balasubramanian, N., Liu, W.-T., 2008. Silicon nanopillar substrates for enhancing signal intensity in DNA microarrays. *Biosens. Bioelectron.* 24, 723-728. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.06.044>.
  18. Wu, J., Zheng, H., Cheng, H., Zhou, L., Leong, K., Rajagopalan, R., Too, H., Choi, W., 2014. Thermoporometry characterization of silica microparticles and nanowires. *Langmuir* 30, 2206-2215. <https://doi.org/10.1021/la404419h>.
  19. Bouhrara, M., Ranga, C., Fihri, A., Shaikh, R.R., Sarawade, P., Emwas, A.-H., Hedhili, M. N., Polshettiwar, V., 2013. Nitridated fibrous silica (KCC-1) as a sustainable solid base nanocatalyst. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1, 1192-1199. <https://doi.org/10.1021/sc400126h>.
  20. Yang, H., Li, S., Zhang, X., Wang, X., Ma, J., 2014. Imidazolium ionic liquid-modified fibrous silica microspheres loaded with gold nanoparticles and their enhanced catalytic activity and reusability for the reduction of 4-nitrophenol. *J. Mater. Chem. A* 2, 12060-12067. <https://doi.org/10.1039/C4TA01513D>.
  21. Fihri, A., Cha, D., Bouhrara, M., Almana, N., Polshettiwar, V., 2012. Fibrous nano-silica (KCC-1)-Supported palladium catalyst: suzuki coupling reactions under sustainable conditions. *Chem. Sus. Chem.* 5, 85-89. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100379>.



22. Du, X., Qiao, S.Z., 2015. Dendritic silica particles with center-radial pore channels: promising platforms for catalysis and biomedical applications. *Small* 11, 392-413. <https://doi.org/10.1002/sml.201401201>.
23. Peng, H.-g., Xu, L., Wu, H., Zhang, K., Wu, P., 2013. One-pot synthesis of benzamide over a robust tandem catalyst based on center radially fibrous silica encapsulated TS-1. *Chem. Commun.* 49, 2709-2711. <https://doi.org/10.1039/C3CC38546A>.
24. Afzal, S., Quan, X., Chen, S., Wang, J., Muhammad, D., 2016. Synthesis of manganese incorporated hierarchical mesoporous silica nanosphere with fibrous morphology by facile one-pot approach for efficient catalytic ozonation. *J. Hazard. Mater.* 318, 308-318. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.015>.
25. Aghakhani, A., Kazemi, E., Kazemzad, M., 2015. Preparation of a novel KCC-1/nylon 6 nanocomposite via electrospinning technique. *J. Nano Res.* 17, 386. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3190-3>.
26. Yu, K., Zhang, X., Tong, H., Yan, X., Liu, S., 2013. Synthesis of fibrous monodisperse core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/KCC-1. *Mater. Lett.* 106, 151-154. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.04.112>.
27. Acar, H., Garifullin, R., Guler, M.O., 2011. Self-assembled template-directed synthesis of one-dimensional silica and titania nanostructures. *Langmuir* 27, 1079-1084. <https://doi.org/10.1021/la104518g>.
28. Bae, C., Yoo, H., Kim, S., Lee, K., Kim, J., Sung, M.M., Shin, H., 2008. Template-directed synthesis of oxide nanotubes: fabrication, characterization, and applications. *Chem. Mater.* 20, 756-767. <https://doi.org/10.1021/cm702138c>.
29. Chen, Y., Chen, H.-R., Shi, J.-L., 2014. Construction of homogenous/heterogeneous hollow mesoporous silica nanostructures by silica-etching chemistry: principles, synthesis, and applications. *Acc. Chem. Res.* 47, 125-137. <https://doi.org/10.1021/ar400091e>.
30. Müllner, M., Lunkenbein, T., Breu, J., Caruso, F., Müller, A.H., 2012. Template-directed synthesis of silica nanowires and nanotubes from cylindrical core-shell polymer brushes. *Chem. Mater.* 24, 1802-1810. <https://doi.org/10.1021/cm300312g>.
31. Yang, Y.-J., Tao, X., Hou, Q., Ma, Y., Chen, X.-L., Chen, J.-F., 2010. Mesoporous silica nanotubes coated with multilayered polyelectrolytes for pH-controlled drug release. *Acta Biomater.* 6, 3092-3100. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.042>.
32. Lin, Y.-S., Wu, S.-H., Tseng, C.-T., Hung, Y., Chang, C., Mou, C.-Y., 2009. Synthesis of hollow silica nanospheres with a microemulsion as the template. *Chem. Commun.* 3542-3544. <https://doi.org/10.1039/B902681A>.

33. Zhu, Y., Shi, J., Shen, W., Dong, X., Feng, J., Ruan, M., Li, Y., 2005. Stimuli-responsive controlled drug release from a hollow mesoporous silica sphere/polyelectrolyte multilayer core-shell structure. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 5083-5087. <https://doi.org/10.1002/ange.200501500>.
34. Zhang, K., Xu, L.-L., Jiang, J.-G., Calin, N., Lam, K.-F., Zhang, S.-J., Wu, H.-H., Wu, G.-D., Albela, B.I., Bonneviot, L., 2013. Facile large-scale synthesis of monodisperse mesoporous silica nanospheres with tunable pore structure. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 2427-2430. <https://doi.org/10.1021/ja3116873>.
35. Gruber, S., Taylor, R.N.K., Scheel, H., Greil, P., Zollfrank, C., 2011. Cellulose biotemplated silica nanowires coated with a dense gold nanoparticle layer. *Mater. Chem. Phys.* 129, 19-22. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.027>.
36. Yuan, J., Xu, Y., Walther, A., Bolisetty, S., Schumacher, M., Schmalz, H., Ballauff, M., Müller, A.H., 2008. Water-soluble organo-silica hybrid nanowires. *Nat. Mater.* 7, 718-722. <https://doi.org/10.1038/nmat2232>.
37. Kaushik, A., Kumar, R., Huey, E., Bhansali, S., Nair, N., Nair, M., 2014. Silica nanowires: growth, integration, and sensing applications. *Microchimica Acta* 181, 1759-1780. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1255-0>.
38. Yu, J.-Y., Chung, S.-W., Heath, J.R., 2000. Silicon nanowires: preparation, device fabrication, and transport properties. *J. Phys. Chem. B* 104, 11864-11870. <https://doi.org/10.1021/jp002595q>.
39. Liu, Y., Mao, Y., Tang, X., Xu, Y., Li, C., Li, F., 2017. Synthesis of Ag/AgCl/Fe-S plasmonic catalyst for bisphenol A degradation in heterogeneous photo-Fenton system under visible light irradiation. *Chinese J. Catal.*, 38 (10), 1726-1735. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62902-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62902-4).
40. Yang, X., Tang, H., Cao, K., Song, H., Sheng, W., Wu, Q., 2011. Templated-assisted one-dimensional silica nanotubes: synthesis and applications. *J. Mater. Chem.* 21, 6122-6135. <https://doi.org/10.1039/C0JM04516K>
41. Fan, R., Wu, Y., Li, D., Yue, M., Majumdar, A., Yang, P., 2003. Fabrication of silica nanotube arrays from vertical silicon nanowire templates. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 5254-5255. <https://doi.org/10.1021/ja034163>
42. Kovtyukhova, N.I., Mallouk, T.E., Mayer, T.S., 2003. Templated surface sol-gel synthesis of SiO<sub>2</sub> nanotubes and SiO<sub>2</sub>-insulated metal nanowires. *Adv. Mater.* 15, 780-785. <https://doi.org/10.1002/adma.200304701>
43. Wang, Z.L., Gao, R.P., Pan, Z.W., Dai, Z., 2001. Nano-scale mechanics of nanotubes, nanowires, and nanobelts. *Adv. Eng. Mater.* 3, 657-661.

[https://doi.org/10.1002/1527-2648\(200109\)3:9%3C657::AID-ADEM657%3E3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1527-2648(200109)3:9%3C657::AID-ADEM657%3E3.0.CO;2-0)

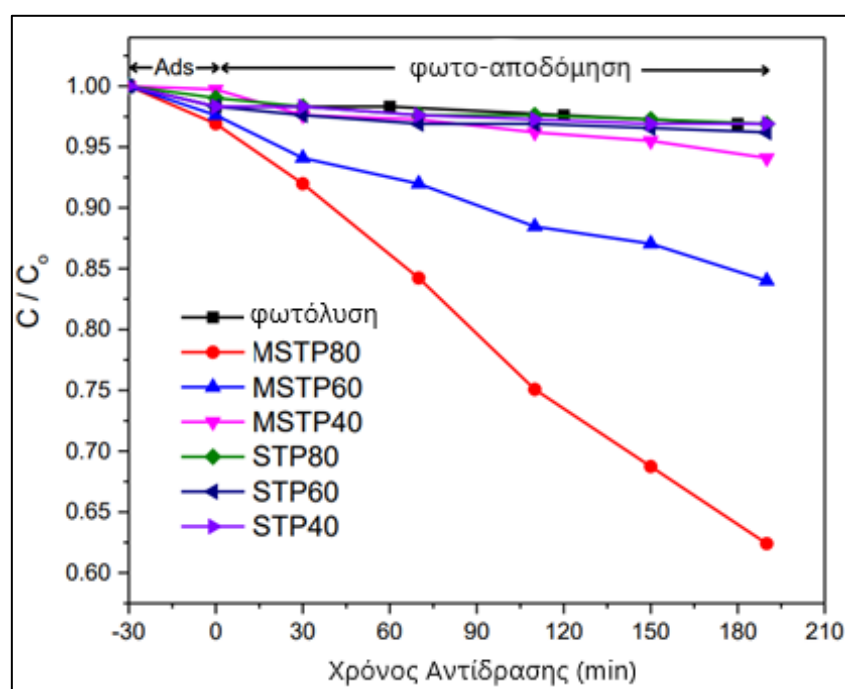
44. Kong, X.Y., Wang, Z.L., 2003. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts. *Nano Lett.* 3, 1625-1631. <https://doi.org/10.1021/nl034463p>
45. Zhang, L., Deckhardt, E., Weber, A., Schonenberger, C., Grützmacher, D., 2005. Controllable fabrication of SiGe/Si and SiGe/Si/Cr helical nanobelts. *Nanotechnology* 16, 655. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/6/006>
46. Ni, X., Zheng, Z., Hu, X., Xiao, X., 2010. Silica-coated iron nanocubes: preparation, characterization and application in microwave absorption. *J. Colloid Interface Sci.* 341, 18-22. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.017>
47. Wei, Y., Li, X., Zhang, R., Liu, Y., Wang, W., Ling, Y., El-Toni, A.M., Zhao, D., 2016. Periodic mesoporous organosilica nanocubes with ultrahigh surface areas for efficient CO<sub>2</sub> adsorption. *Sci. Rep.* 6, 20769. <https://doi.org/10.1038/srep20769>
48. Kong, L., Liu, X., Bian, X., Wang, C., 2012. Silica nanocubes with a hierarchically porous structure. *RSC Adv.* 2, 2887-2894. <https://doi.org/10.1039/C2RA00657J>

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>:

### Case studies (Μελέτες Περιπτώσεων)

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι κύριες μελέτες περιπτώσεων που αφορούν σύνθετα νανοσωματίδια με βάση την πυριτία για διάφορες εφαρμογές και εμφανίζονται στην πρόσφατη διεθνή βιβλιογραφία.

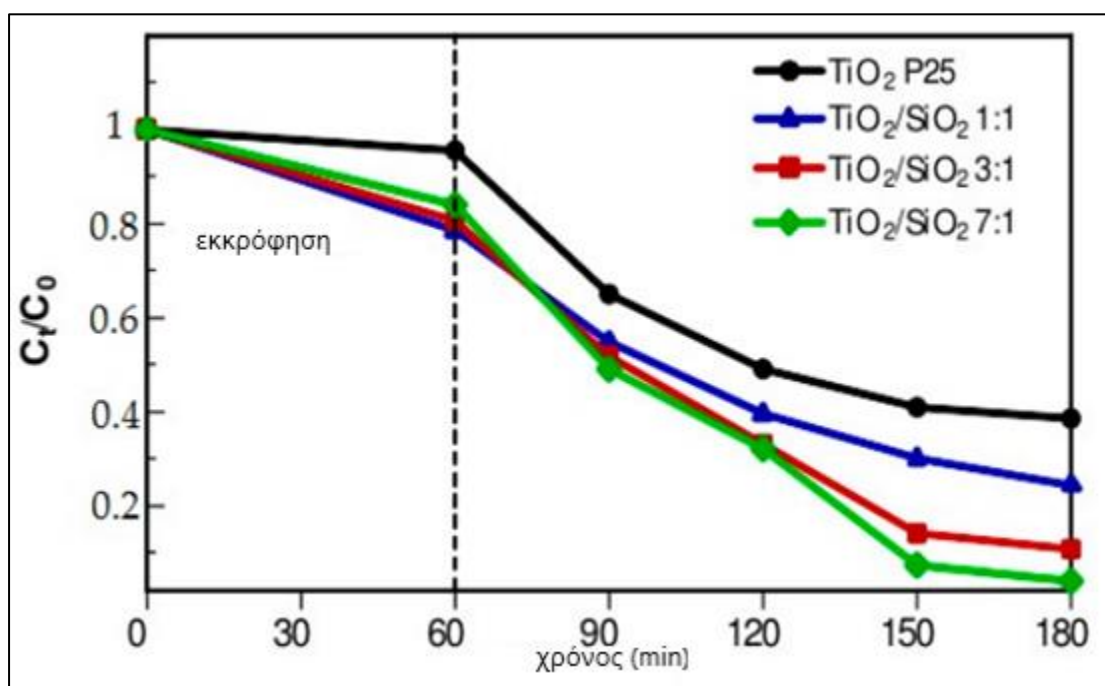
Οι Acosta-Alejandro et al.<sup>[1]</sup> παρασκεύασαν δύο τύπους νανοσωματιδίων πυρήνα/κελύφους  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (χαμηλού και υψηλού πορώδους) εμποτισμένα με πολυανιλίνη σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Σκοπός τους αποτελούσε η φωτοκαταλυτική αποδόμηση φαινόλων στο ορατό φως. Σύμφωνα με τα ευρήματά τους, η τροποποίηση της επιφάνειας των πυρήνων του πυριτίου προώθησε τον σχηματισμό υψηλότερου πορώδους που επέτρεψε τη σταθεροποίηση της φάσης ανατάση  $\text{TiO}_2$ . Τα πορώδη υλικά  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{PANI}$  παρουσίασαν βελτιωμένη φασματική απορρόφηση στο εύρος του ορατού φωτός σε σύγκριση με εκείνα με λείες επιφάνειες, ενώ στα πορώδη υλικά παρουσιάζονται μετατοπίσεις σε υψηλότερες ενέργειες Η ικανότητα του καταλύτη να αποδομεί φωτοκαταλυτικά φαινόλες παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.1, όπου οι κωδικοί για τις διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες μεταξύ ανιλίνης και  $\text{TiO}_2$  ήταν MSTP80, MSTP60, MSTP40 για 1:80, 1:60, 1:40 αντίστοιχα για τα μεσοπορώδη υλικά και STP80, STP60, STP40 για 1:80, 1:60, 1:40 αντίστοιχα για τα μη μεσοπορώδη υλικά.



Εικόνα 4. 1. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση φαινόλης σε  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ <sup>[1]</sup>.

Το μεσοπορώδες υλικό (MSTP80) με τη χαμηλότερη ποσότητα πολυανιλίνης εμφάνισε την υψηλότερη δραστηριότητα μετά από 190 λεπτά αντίδρασης. Η αξιοσημείωτη βελτίωση του πορώδους υλικού  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  αποδόθηκε στην κρυσταλλική του δομή και στη συνεργιστική επίδραση μεταξύ της αγωγίμης πολυανιλίνης με το  $\text{TiO}_2$  και κυρίως στην αύξηση της κατανομής των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στην πορώδη επιφάνεια του  $\text{SiO}_2$ , που καθιστά τα νανοσωματίδια αυτά ενεργά.

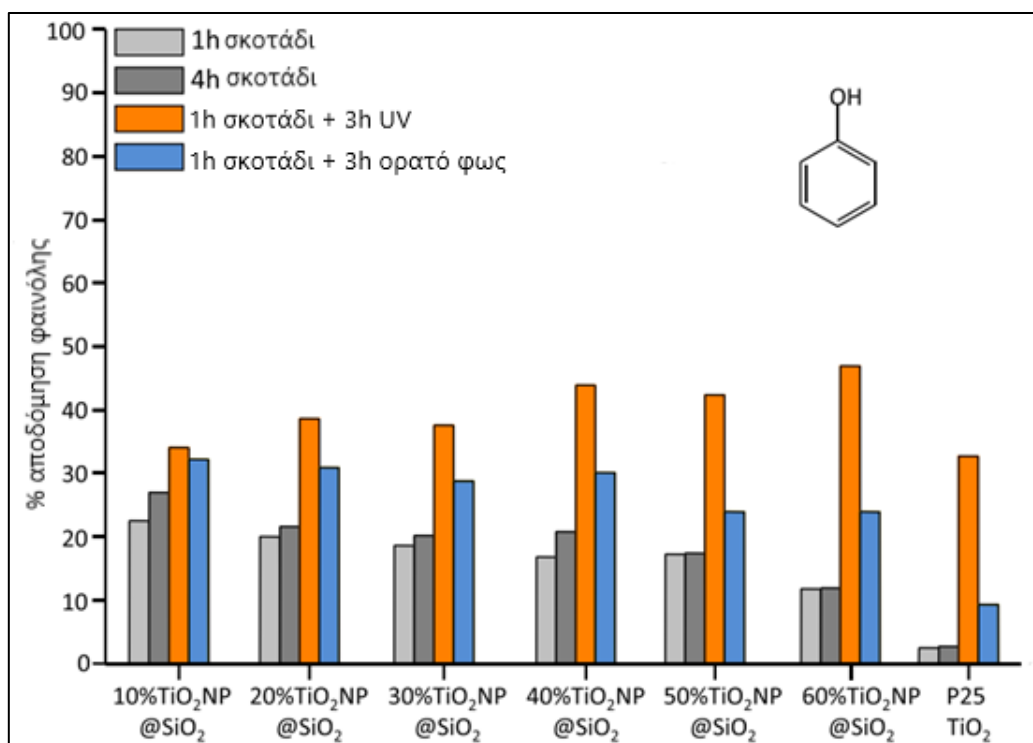
Οι Rakhmawaty et al.<sup>[2]</sup> διερεύνησαν την ικανότητα σύνθετου φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  για την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων στα λύματα. Ο φωτοκαταλύτης συντέθηκε με την προσθήκη  $\text{SiO}_2$  από την άμμο παραλίας σε  $\text{TiO}_2$  μέσω μεθόδων εμποτισμού. Με τη χρήση της βελτιστοποιημένης σύστασης ( $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2=7:1$ ), το 96.05% της φαινόλης αποδομήθηκε από τον φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , υπό ακτινοβολία UV για 120 λεπτά (Εικόνα 4.2). Η απόδοση του  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  είναι 3.5 φορές καλύτερη από το εμπορικό  $\text{TiO}_2$  P25 και τα πειραματικά δεδομένα φωτοαποδόμησης των φαινολικών ενώσεων βρέθηκε ότι υπακούουν το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης Langmuir–Hinshelwood.



Εικόνα 4. 2. Φωτοκαταλυτική διάσπαση φαινόλης σε σύνθετο καταλύτη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  υπό UV ακτινοβολία<sup>[2]</sup>.

Οι Damiano Cani et al.<sup>[3]</sup> διερεύνησαν επίσης την φωτοκαταλυτική αποδόμηση φαινολών σε λύματα χρησιμοποιώντας μια σειρά φωτοκαταλυτών που αποτελούνταν από νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) με πρόσμειξη C και N, διασκορπισμένα και σταθερά ενσωματωμένα στην επιφάνεια μιας μήτρας πυριτίου. Ο συνδυασμός αυτών των χαρακτηριστικών οδήγησε σε υψηλότερη δραστηριότητα (δηλαδή υψηλότερο ποσοστό

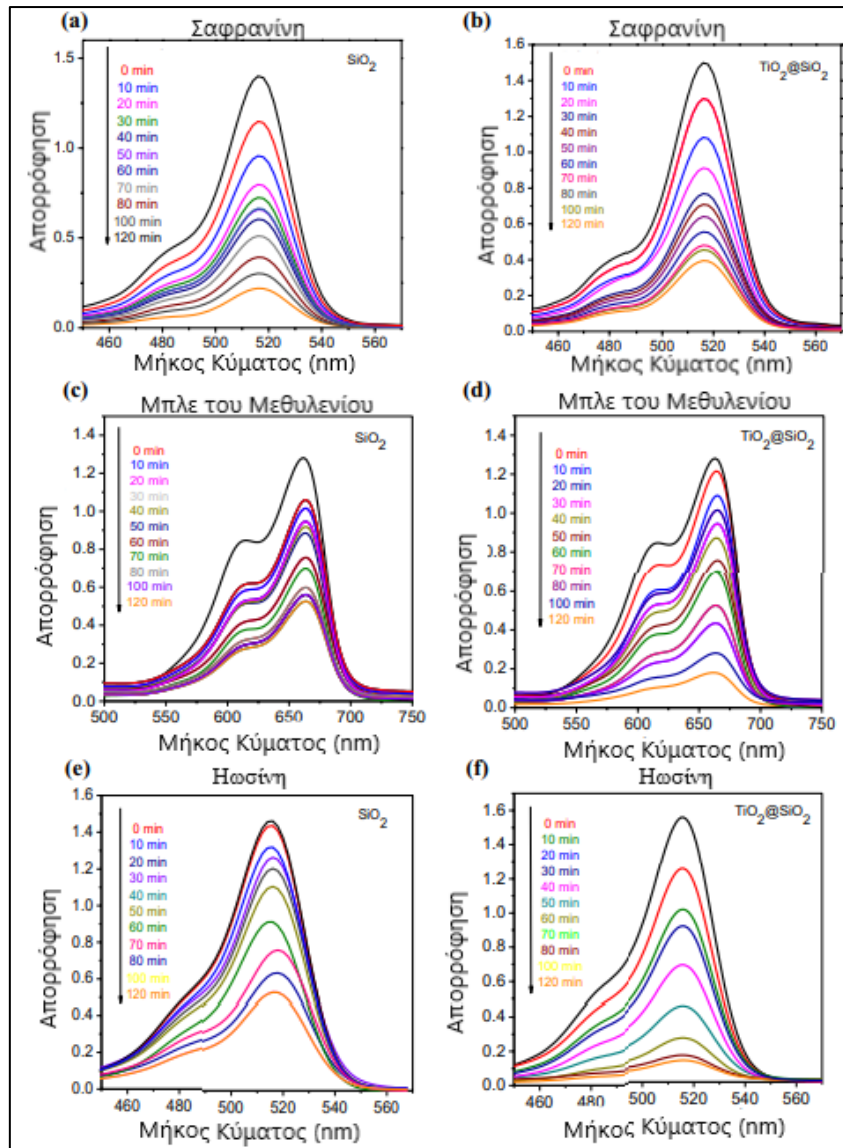
απομάκρυνσης) στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ρύπων ανιχνευτών (φαινόλη και ροδαμίνη Β) σε σύγκριση με το σημείο αναφοράς P25 TiO<sub>2</sub> υπό υπεριώδη ακτινοβολία και, ακόμη πιο αξιοσημείωτα, υπό ορατή ακτινοβολία. Συγκεκριμένα, ο φωτοκαταλύτης που παρασκευάστηκε με 10 wt% νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> (10%TiO<sub>2</sub>NP@SiO<sub>2</sub>) εμφάνισε πολύ βελτιωμένες τιμές υπό ορατή ακτινοβολία σε σύγκριση με το P25 TiO<sub>2</sub> (12 φορές υψηλότερο TON (turnover number) με ροδαμίνη Β και 8 φορές υψηλότερο TON με φαινόλη). Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.3.



Εικόνα 4. 3. Προσρόφηση και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της φαινόλης υπό υπεριώδη ακτινοβολία και ορατή ακτινοβολία με τη σειρά σύνθετων υλικών TiO<sub>2</sub>NP@SiO<sub>2</sub> και P25 TiO<sub>2</sub>.

Συνθήκες: 5 mg φωτοκαταλύτη (1 mg/mL), 200 ppm (200 mg/L) φαινόλης. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στους 35°C σε αερόβιες συνθήκες [3].

Οι Shima Nabih et. al [4] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σύνθετου TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> για την αποδόμηση διάφορων οργανικών ρύπων (safranin, MB, eosin), συγκρίνοντάς τη με αυτή του απλού SiO<sub>2</sub>. Τα νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> παρουσίασαν καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση για την αποδόμηση βαφών ηωσίνης, σαφρανίνης και μπλε του μεθυλενίου υπό υπεριώδες φως, η οποία ήταν πολύ υψηλότερη από αυτή των καθαρών νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub> (Εικόνα 4.4).



Εικόνα 4. 4. Φάσματα απορρόφησης φωτοκαταλυτικής αποδόμησης (a, b) σαφρανίνης, (c, d) Μπλε του Μεθυλενίου και (e, f) χρωστικών ηωσίνης, σε  $\text{SiO}_2$  και  $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ , αντίστοιχα <sup>[4]</sup>.

## Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>)

1. J.A. Acosta-Alejandro, R. Lopez-Gonzalez, D.M. Frías-Marquez, J.M. De La Rosa-Vazquez, M.C. Uribe-Lopez, R. Gomez, 2022. Polyaniline-sensitized SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the degradation of phenol using visible light. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 425, 113696. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113696>
2. Eddy, D.R.; Ishmah, S.N.; Permana, M.D.; Firdaus, M.L.; Rahayu, I.; El-Badry, Y.A.; Hussein, E.E.; El-Bahy, Z.M., 2021. Photocatalytic phenol degradation by silica modified titanium dioxide. *Appl. Sci.*, 11, 9033. <https://doi.org/10.3390/app11199033>
3. Damiano Cani, Jan C. van der Waal, Paolo P. Pescarmona, 2021. Highly-accessible, doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles embedded at the surface of SiO<sub>2</sub> as photocatalysts for the degradation of pollutants under visible and UV radiation. *Applied Catalysis A, General*, 621, 118179. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118179>
4. Nabih, S., Shalan, A.E., Serea, E.S.A., Goda, M.A., Sanad, M.F., 2019. Photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> nanocomposites for the treatment of different organic dyes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 9623-9633. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01296-y>



## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>:

### Πειραματικό μέρος

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός σύνθετου φωτοκαταλύτη  $TiO_2/SiO_2$  υπό τη μορφή νανοσωματιδίων με βελτιωμένες καταλυτικές ιδιότητες στην περιοχή του ορατού φωτός για την αποδόμηση οργανικών ρύπων όπως η Ροδαμίνης Β και η φαινόλη. Η επιλογή της Ροδαμίνης Β βασίστηκε στην σταθερότητά της τόσο υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας και απουσία του εξεταζόμενου φωτοκαταλύτη, όσο και υπό συνθήκες έλλειψης φωτοκαταλύτη. Η επιλογή της φαινόλης βασίστηκε ως μελέτη ρύπου όπου ακόμα βρίσκεται υπό διερεύνηση ο μηχανισμός αποδόμησης της.

#### 5.1. Μέθοδοι και υλικά

##### 5.1.1. Σύνθεση $SiO_2$

Η σύνθεση του  $SiO_2$  διεξήχθη σύμφωνα με τη μέθοδο που αναφέρεται από τους Moji et al. 2020 [1]. Για τη σύνθεση του  $SiO_2$  με τη μέθοδο sol-gel έγινε χρήση τετραορθοπυριτικού τετρααιθυλεστέρα [TEOS,  $Si(OC_2H_5)_4$ , 98%, Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany], αιθανόλης [ $C_2H_5OH$ , 99,8%, Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany], νιτρικού οξέος [ $HNO_3$ , 65%, Penta, Prague, Czech Republic] και εργαστηριακά απιονισμένου νερού. TEOS (10 mL) και αιθανόλη (10 mL) αναμίχθηκαν και αναδεύτηκαν για 30 min. Στη συνέχεια, προστέθηκαν νιτρικό οξύ (5 mL) και απιονισμένο νερό (14 mL) στο αλκοολικό διάλυμα  $Si(OC_2H_5)_4$  και το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι το σχηματισμό γέλης. Η αναλογία όγκου TEOS:αιθανόλη: $H_2O$ : $HNO_3$  παρέμεινε σταθερή και ίση με 1:1:1.4:0.5. Έπειτα, η γέλη που προέκυψε ξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Ακολούθησε λειοτρίβηση και θερμική επεξεργασία στους  $100^\circ C$  για 2 h, προκειμένου να εξαλειφθούν οι διαλύτες και τυχόν οργανικά υπολείμματα και να επιτευχθεί πλήρης συμπύκνωση. Η σκόνη υποβλήθηκε εκ νέου σε λειοτρίβηση και έψηση σε θερμοκρασία  $800^\circ C$  για 2 h σε περιβάλλον αζώτου. Τέλος, η ληφθείσα σκόνη λειοτριβήθηκε περαιτέρω έως την τελική παραλαβή λεπτόκοκκης σκόνης.

##### 5.1.2. Σύνθεση σκόνης $TiO_2$

Για τη σύνθεση σκόνης  $TiO_2$ , 100 mL απιονισμένου νερού οξινίστηκαν χρησιμοποιώντας νιτρικό οξύ [ $HNO_3$ , 65%, Penta, Prague, Czech republic], προκειμένου να ρυθμιστεί το pH ( $pH < 2$ ) για την εξέλιξη της υδρόλυσης. Επιπλέον, 15 mL βουτοξειδίου του τιτανίου (IV) [ $C_{16}H_{36}O_4Ti$ , 97%, Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany] προστέθηκαν στο οξινισμένο υδατικό διάλυμα υπό ισχυρή ανάδευση και στη συνέχεια, 30 mL 2-προπανόλης [ $C_3H_8O$ , 99% Sigma-8%, Aldrich, Darmstadt, Germany] προστέθηκαν, οπότε και προέκυψε ένα ημι-

διαφανές κolloειδές πήκτωμα  $\text{TiO}_2$ . Το πήκτωμα θερμάνθηκε μέχρις ότου ο διαλύτης να εξατμιστεί πλήρως. Ακολούθησε έψηση στους  $450^\circ\text{C}$  για 4 h, ενώ η λευκή σκόνη που προέκυψε λειοτριβήθηκε και καθαρίστηκε μέσω έκπλυσης και φυγοκέντρισης, προκειμένου να αποβληθούν τυχόν ακαθαρσίες [2].

### 5.1.3. Σύνθεση σύνθετης σκόνης $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Το σύνθετο  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , σε γραμμομοριακή αναλογία 7:1 ( $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ ), παράχθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο υγρού εμποτισμού που περιγράφεται από τους Eddy et al. [3]. Πιο συγκεκριμένα, 2.3263 g σκόνης  $\text{TiO}_2$  αναμίχθηκαν με 80 mL αιθανόλης [ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99.8%, Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany] και υποβλήθηκαν σε υπερήχους για 30 min. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 0,25 g της σκόνης  $\text{SiO}_2$ , και ακολούθησε κατεργασία με υπερήχους για άλλα 30 λεπτά. Το παραγόμενο μίγμα αναδεύτηκε υπό θέρμανση ( $70^\circ\text{C}$ ) μέχρις ότου σχηματίστηκε μια λευκού χρώματος πάστα. Η πάστα που προέκυψε ξηράνθηκε στους  $100^\circ\text{C}$  για 2 ώρες και στη συνέχεια, ψήθηκε στους  $500^\circ\text{C}$  για 5 ώρες. Τέλος, η ληφθείσα σκόνη λειοτριβήθηκε σε λεπτή σκόνη.

## 5.2. Χαρακτηρισμός σύνθετης σκόνης $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Η μορφολογία της σύνθετης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  αξιολογήθηκε μέσω FESEM (FESEM, JSM-7401F, JEOL, Tokyo, Japan).

Για την ανάλυση XRD και τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής της σύνθετης σκόνης, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων X Brucker D8 Advance (Brucker, Germany), που χρησιμοποιεί ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) και λειτουργεί σε συνθήκες τάσης 40 kV και ρεύματος 40 mA. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε γωνία 2 θήτα ( $2\theta$ ), χαρακτηριζόμενη από εύρος μεταξύ  $20^\circ$  και  $90^\circ$  και με βήμα μέτρησης ίσο με  $0.01^\circ$  ανά 0.8 sec.

Η φασματοσκοπία Raman διεξήχθη χρησιμοποιώντας συσκευή micro-Raman (inVia, Renishaw, Wotton-under-Edge, Gloucester, UK) εξοπλισμένη με πράσινο λέιζερ ( $\lambda=532 \text{ nm}$ ) ως πηγή διέγερσης, που χαρακτηρίζεται από μέση ισχύ εξόδου  $\approx 50 \text{ mW}$ . Τα φάσματα Raman συλλέχθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ πρωτίστως πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση της τιμής μετατόπισης της συχνότητας με εσωτερικό πρότυπο Si. Ελήφθη αριθμός 3-10 σημείων για τη μελετούμενη σκόνη. Για την καταγραφή των φασμάτων Raman, ορίστηκαν οι ακόλουθες συνθήκες: χρόνος έκθεσης 30 sec, 3 συσσωρεύσεις (accumulations), ισχύς λέιζερ 1%, φασματικό εύρος  $100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ η φασματική ανάλυση των μετρήσεων ήταν ίση με  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Προκειμένου να υποστηριχθούν τα δεδομένα Raman, συλλέχθηκαν φάσματα FTIR στην περιοχή  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  κυματαριθμών, με ανάλυση  $4 \text{ cm}^{-1}$  και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χρησιμοποιώντας όργανο FTIR JASCO4200 (Oklahoma City, Oklahoma, United States), εξοπλισμένο με κρύσταλλο Ge.

Η προσρόφιση  $N_2$  της παρασκευασμένης σκόνης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια οργάνου ChemBET 3000 (Yumpu, Diepoldsau, Ελβετία), προκειμένου να προσδιοριστεί η ειδική επιφάνεια BET. Πριν από τις μετρήσεις, η σκόνη  $TiO_2/SiO_2$  υποβλήθηκε σε διαδικασία απαέρωσης στους  $80^\circ C$  για 24 h.

Η τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου και της κατανομής των παραγόμενων σωματιδίων σε υδατικό διάλυμα διασποράς. Το προσπίπτον φως διέθετε  $\lambda=633$  nm, ενώ ορίστηκε γωνία σκέδασης  $173^\circ$  για την καταγραφή της έντασης της σκέδασης (Malvern Zetasizer Nano ZS, Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK).

Οι τιμές του ενεργειακού διάκενου ( $E_g$ ) εκτιμήθηκαν με χρήση φασματομέτρου υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) (Jasco UV/Vis/NIR Model name V-770, Interlab, Athens, Greece), εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης, επιτρέποντας έτσι την καταγραφή μετρήσεων διάχυτης ανάκλασης.

Τέλος, η ανοργανοποίηση της ροδαμίνης Β (RhB) και της φαινόλης επιβεβαιώθηκε μέσω ανάλυσης ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) (TOC-LCSH/CSN, Shimadzu Scientific Instruments, Columbia, MD, USA) για τα ίδια χρονικά σημεία που επιλέχθηκαν για τις δοκιμές κατά τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής απόδοσης.

### 5.3. Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας σύνθετης σκόνης $TiO_2/SiO_2$

Η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του σύνθετου υλικού  $TiO_2/SiO_2$  υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας εξετάστηκε αρχικά ως προς την αποδόμηση της χρωστικής Ροδαμίνης Β (RhB), χρησιμοποιώντας 0.005 g του σύνθετου υλικού σε  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB ( $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , Unlimitecical, Penta-Chemicals Prague, Czech Republic) σε υδατικό διάλυμα (250 mL), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και pH ίσο με  $6.63 \pm 0.01$ . Πριν από κάθε φωτοκαταλυτικό πείραμα (κύκλο), υπερκάθαρο  $O_2$  (99.999%) διοχετευόταν στο υδατικό διάλυμα RhB για 1 h, προκειμένου να κορεστεί.

Η αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του σύνθετου υλικού αξιολογήθηκε επίσης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας προς την αποδόμηση της φαινόλης. Πιο συγκεκριμένα, 0.005 g του σύνθετου προστέθηκαν σε  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  φαινολικού ( $C_6H_5OH$ , 99.5%, Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany) υδατικού διαλύματος (250 mL) στους  $25^\circ C$  και  $pH=7.32 \pm 0.01$ . Πριν από κάθε φωτοκαταλυτική δοκιμή, το υδατικό διάλυμα φαινόλης κορέστηκε με υπερκάθαρο  $O_2$  (99.999%) για 1 h.

Ο φωτοαντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν εφοδιασμένος με τέσσερις παράλληλους λαμπτήρες, σε απόσταση 10 cm πάνω από την επιφάνεια των διαλυμάτων σύνθετης σκόνης και του εκάστοτε μελετώμενου ρύπου <sup>[2]</sup>. Οι λαμπτήρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν λαμπτήρες

ορατού φωτός 15 W και 900 lumens (OSRAM GmbH, Munich, Germany), με φίλτρο αποκοπής μήκους κύματος  $\lambda=400$  nm. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος.

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας φασματόμετρο Thermo Fisher Scientific Evolution 200 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Η εκτίμηση του λόγου της μετρούμενης απορρόφησης  $A$  προς την αρχική απορρόφηση  $A_0$  οδήγησε στην εύρεση του λόγου  $C/C_0$ , όπου  $C$  είναι η συγκέντρωση της RhB μετά από ορισμένο χρόνο φωτοκατάλυσης και  $C_0$  είναι η αρχική συγκέντρωση της RhB σε μήκος κύματος ίσο με 554 nm, το οποίο αποτελεί την κύρια κορυφή απορρόφησης της RhB [2].

Τέλος, η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC, LC2050, Shimadzu Scientific Instruments, Columbia, MD, USA), ενσωματωμένη με όργανο UV-Vis για την αναγνώριση των προϊόντων αποδόμησης για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του σύνθετου, στήλη C-18 ως στατική φάση και μείγμα απιονισμένου νερού και μεθανόλης ( $H_2O$ :μεθανόλη=70:30) ως κινητή φάση. Η κινητή φάση ορίστηκε με ρυθμό ροής ίσο με 1 mL/min και το μήκος κύματος ανίχνευσης καθορίστηκε στα 254 nm. Όγκος ίσος με 0.5 mL λαμβανόταν κάθε 30 min και διηθούνταν μέσω φίλτρου κυτταρίνης (μέγεθος πόρων: 0.45  $\mu$ m) πριν εγχυθεί στη χρωματογραφική στήλη HPLC. Στη συνέχεια, υπολογιζόταν η συγκέντρωση.

## 5.4. Αποτελέσματα

### 5.4.1. Χαρακτηρισμός σύνθετης σκόνης $TiO_2/SiO_2$

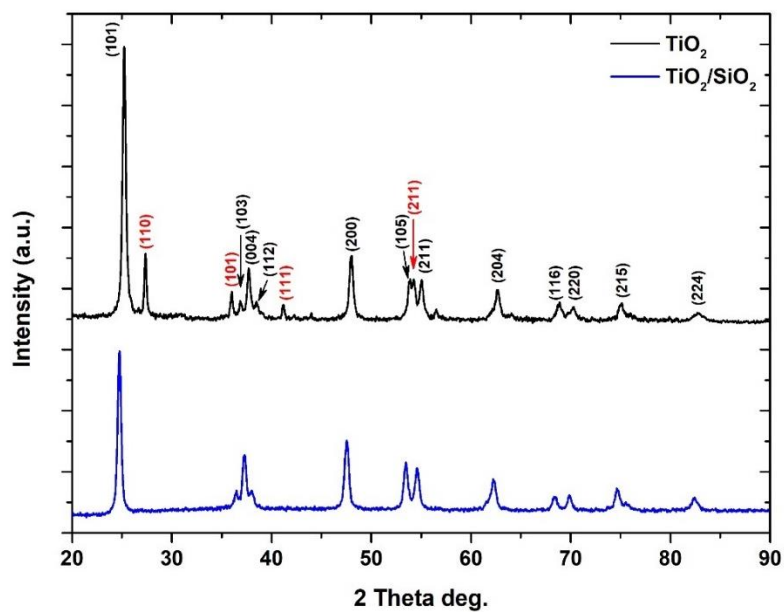
#### 5.4.1.1. Ανάλυση XRD

Η τεχνική XRD χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η κρυσταλλικότητα της σύνθετης σκόνης  $TiO_2/SiO_2$ . Η Εικόνα 5.1 παρουσιάζει τα διαγράμματα περίθλασης, που προέκυψαν για τη μελετώμενη σκόνη μαζί με αυτό του καθαρού  $TiO_2$ , ως αναφορά. Η κυρίαρχη κρυσταλλική φάση του καθαρού  $TiO_2$  είναι ο ανατάσης, ενώ στην περίπτωση του  $TiO_2/SiO_2$  είναι και η μόνη κρυσταλλική φάση που παρατηρείται. Η υψηλότερη κορυφή περίθλασης του ανατάσης ( $I_A$ ) στο  $TiO_2/SiO_2$ , καθώς και στο δείγμα αναφοράς  $TiO_2$ , εντοπίζεται σε  $2\theta=25.26^\circ$ , που αντιστοιχεί στο (101) κρυσταλλικό επίπεδο και όλες οι άλλες κορυφές του ανατάσης που εντοπίζονται είναι σε συμφωνία με το PDF No 03-065-5714 [4]. Το ρουτίλιο ανιχνεύεται στην περίπτωση του καθαρού  $TiO_2$  σε  $2\theta=27.36^\circ$  ( $I_R$ ),  $36.02^\circ$ ,  $41.16^\circ$  και  $54.25^\circ$  και αντιστοιχούν στα (110), (101), (111) και (211) κρυσταλλικά επίπεδα, αντίστοιχα (PDF No 03-065-5714) [5]. Το ποσοστό της φάσης του ρουτιλίου παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1 και υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση (5.1) [6].

$$\%Rutile = \left( \frac{1}{1 + 0.884 \frac{I_{A(101)}}{I_{R(110)}}} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

Πίνακας 5. 1. Κρυσταλλογραφικές ιδιότητες του παρασκευασμένου σύνθετου  $TiO_2/SiO_2$ .

Δείγμα	Κρυσταλλική φάση	Ομάδα	Ποσοστό φάσης
$TiO_2$	Τετραγωνική (ανατάσης)	I41/a m d	73.22%
	Τετραγωνική (ρουτίλιο)	P42/m n m	26.78%
$TiO_2/SiO_2$	Τετραγωνική (ανατάσης)	I41/a m d	100%



Εικόνα 5. 1. Διάγραμμα XRD για τη σύνθετη σκόνη  $TiO_2/SiO_2$  (7:1). Τα κρυσταλλικά επίπεδα που παρουσιάζονται με μαύρο χρώμα αντιστοιχούν στη φάση ανατάση  $TiO_2$ , ενώ τα κρυσταλλικά επίπεδα που παρουσιάζονται με κόκκινο χρώμα αντιστοιχούν στη φάση του ρουτίλιου  $TiO_2$ . Το διάγραμμα XRD του καθαρού  $TiO_2$  παρουσιάζεται ως αναφορά.

Πίνακας 5. 2. Δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, FWHM (πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο) και κρυσταλλικότητα σύνθετης σκόνης  $TiO_2/SiO_2$ .

Δείγμα	Δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος ( $a = b \neq c$ )			Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (D, nm)	FWHM	Κρυσταλλικότητα (%)
	a	b	c			
$TiO_2$	3.7833	3.7833	9.4929	3.17	0.3330	69.49
$TiO_2/SiO_2$	3.7885	3.7885	9.5317	1.82	0.4878	85.22

Πίνακας 5. 3. Υπολογισμοί *d*-spacing για τη σκόνη TiO<sub>2</sub>.

Γωνία Bragg		$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ (nm)	hkl
$2\theta$	$\theta$			
25.26	12.63	3.5339	0.3534	101 (A)
27.36	13.68	3.2571	0.3257	110 (R)
36.02	18.01	2.4914	0.2491	101 (R)
36.87	18.44	2.4359	0.2436	103 (A)
37.72	18.86	2.3829	0.2383	004 (A)
38.48	19.24	2.3376	0.2338	112 (A)
41.16	20.58	2.1914	0.2191	111 (R)
47.99	23.99	1.8942	0.1894	200 (A)
53.85	26.93	1.7011	0.1701	105 (A)
54.25	27.13	1.6895	0.1689	211 (R)
54.97	27.49	1.6691	0.1669	211 (A)
62.67	31.34	1.4812	0.1481	204 (A)
68.84	34.42	1.3627	0.1363	116 (A)
70.29	35.15	1.3381	0.1338	220 (A)
74.99	37.49	1.2655	0.1266	215 (A)
82.81	41.41	1.1647	0.1165	224 (A)

Πίνακας 5. 4. Υπολογισμοί *d*-spacing για τη σκόνη TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Γωνία Bragg		$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ (nm)	hkl
$2\theta$	$\theta$			
25.26	12.63	3.5202	0.35202	101 (A)
36.85	18.43	2.4894	0.24894	103 (A)
37.80	18.90	2.3781	0.23781	004 (A)
38.55	19.28	2.3335	0.23335	112 (A)
48.05	24.03	1.8920	0.18920	200 (A)
53.93	26.97	1.6988	0.16988	105 (A)
55.07	27.54	1.6663	0.16663	211 (A)
62.72	31.36	1.4802	0.14802	204 (A)
68.94	34.47	1.3610	0.13610	116 (A)

70.32	35.16	1.3376	0.13376	220 (A)
75.09	37.55	1.2641	0.12641	215 (A)
82.65	41.33	1.1665	0.11665	224 (A)

Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών της σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  που συντέθηκε, προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Debye–Scherrer (Εξίσωση 5.2):

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.2)$$

όπου  $\lambda$  = μήκος κύματος ακτίνων X ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), 0.89 είναι η σταθερά του Scherrer,  $\beta$  το πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) της κορυφής που σχετίζεται με το επίπεδο (101) του ανατάση και  $\theta$  είναι η γωνία Bragg<sup>[7]</sup>.

Επιπλέον, οι Πίνακες 5.3 και 5.4 παρουσιάζουν τις ενδοπλεγματικές (interplanar) αποστάσεις των  $\text{TiO}_2$  και  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  σύμφωνα με την εξίσωση του νόμου του Bragg (Εξίσωση 5.3):

$$2d \sin \theta = n\lambda, n = 1 \quad (5.3)$$

Ο δείκτης κρυσταλλικότητας (CI%) υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση (5.4):

$$CI\% = \frac{\text{Εμβαδόν όλων των κρυσταλλικών κορυφών}}{\text{Εμβαδόν όλων των κρυσταλλικών και άμορφων κορυφών}} \quad (5.4)$$

Οι δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (5.5)<sup>[8]</sup>:

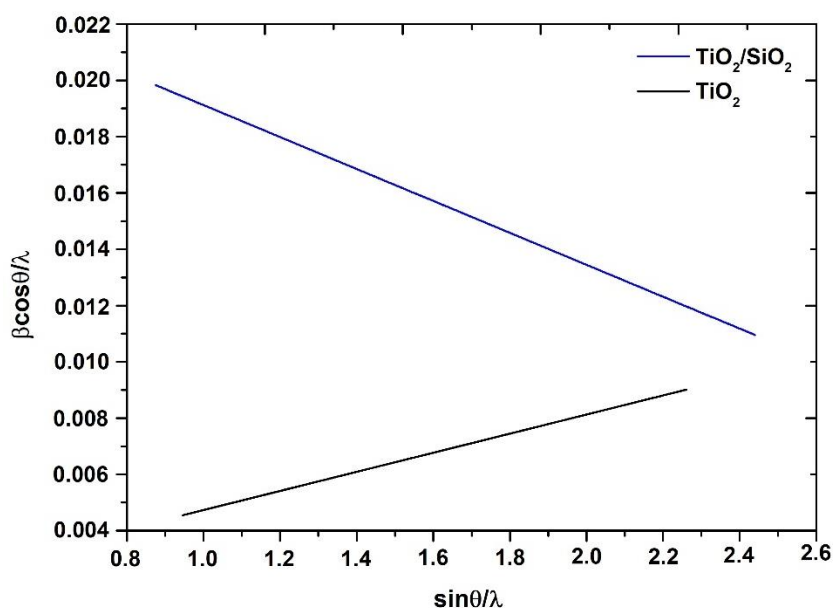
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.5)$$

Όπως είναι φανερό από τα διαγράμματα XRD, δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στις θέσεις των κορυφών. Επιπρόσθετα, δεν παρουσιάζονται κορυφές  $\text{SiO}_2$  στη σύνθετη σκόνη, υποδεικνύοντας ότι το  $\text{SiO}_2$  είναι άμορφο. Σύμφωνα με τους Eddy et al.<sup>[9]</sup>, το υψηλότερο (100%) ποσοστό φάσης ανατάση στην περίπτωση της σύνθετης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  θα μπορούσε ενδεχομένως να αποδοθεί στο γεγονός ότι μικρή ποσότητα  $\text{SiO}_2$  μπορεί να αναστείλει αποτελεσματικά τον μετασχηματισμό του ανατάση σε ρουτίλιο. Ο Πίνακας 5.2 δείχνει ότι η παρουσία  $\text{SiO}_2$  μπορεί να μειώσει το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Το μειωμένο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών στην περίπτωση της σύνθετης σκόνης συνεπάγεται

πιθανή παρουσία θλιπτικής τάσης<sup>[9]</sup>. Το διάγραμμα Williamson-Hall μεταξύ  $\beta \cos \theta / \lambda$  και  $\sin \theta / \lambda$  (Εικόνα 5.2) παρέχεται για την επικύρωση της παρουσίας της θλιπτικής τάσης. Γενικά, η αρνητική κλίση στο διάγραμμα υποδεικνύει την παρουσία θλιπτικής τάσης<sup>[10]</sup>, ενώ η θετική κλίση υποδηλώνει την πιθανή παρουσία εφελκυστικής τάσης<sup>[10]</sup>. Μέσω του διαγράμματος Williamson-Hall, υπολογίστηκε επίσης η παραμόρφωση πλέγματος των δειγμάτων που συντέθηκαν, χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση (Εξίσωση 5.6):

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (5.6)$$

όπου  $\beta$  το πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM),  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων X,  $\theta$  η γωνία περιθλασης,  $D$  το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών και  $\varepsilon$  είναι η μικρο-παραμόρφωση (micro-strain)<sup>[11]</sup>. Σύμφωνα με τη γραφική παράσταση (Εικόνα 5.2), η σκόνη  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζει θετική κλίση και κατά συνέπεια υποδεικνύει την παρουσία εφελκυστικής τάσης, ενώ η σύνθετη σκόνη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  παρουσιάζει αρνητική κλίση, επιβεβαιώνοντας έτσι την ύπαρξη θλιπτικής τάσης.



Εικόνα 5. 2. Διάγραμμα Williamson-Hall της σύνθετης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Το διάγραμμα του καθαρού  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζεται ως αναφορά.

Πίνακας 5. 5. Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών ( $D$ ), τιμή FWHM και μέση μικρο-παραμόρφωση ( $\varepsilon$ ) της μελετώμενης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

Δείγμα	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών ( $D$ , nm)	FWHM ( $\beta$ )	Μέση μικρο-παραμόρφωση ( $\varepsilon$ , $\times 10^3$ )
$\text{TiO}_2$	3.17	0.3330	3.39
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	1.82	0.4878	5.67



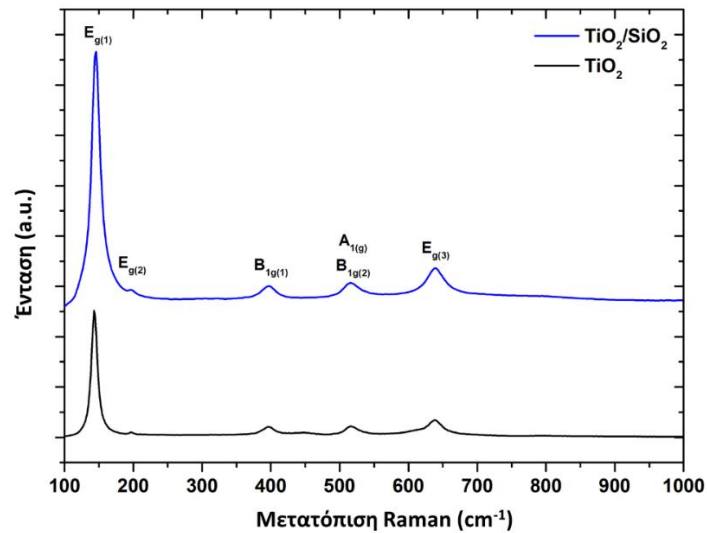
Η παρατηρούμενη μείωση της μικρο-παραμόρφωσης μπορεί να αποδοθεί στο αυξημένο μέγεθος κρυσταλλίτη και στη μειωμένη τιμή FWHM, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.5. Η παρατηρούμενη μείωση στο εύρος της τιμής  $\beta$  στην περίπτωση της καθαρής σκόνης  $\text{TiO}_2$  μπορεί να οφείλεται στο μέγεθος, στη μικρο-παραμόρφωση ή και στα δύο <sup>[12]</sup>.

#### 5.4.1.2. Ανάλυση Micro-Raman

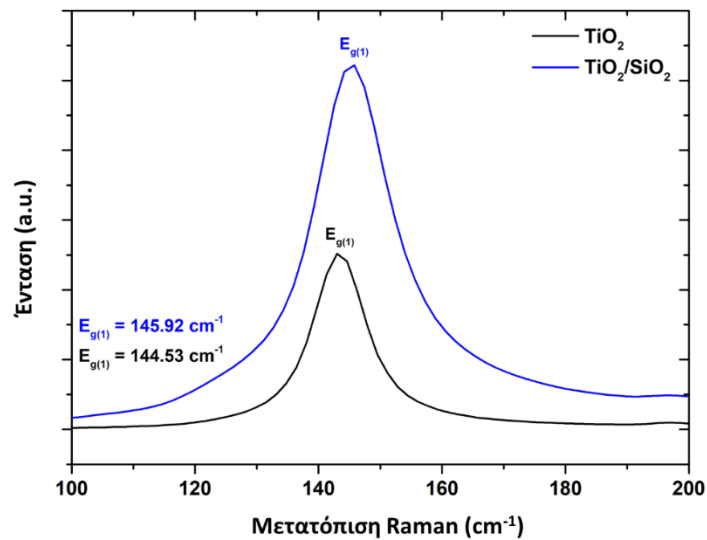
Το φάσμα Raman του σύνθετου υλικού  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.3, ενώ το φάσμα του καθαρού  $\text{TiO}_2$  παρέχεται επίσης ως αναφορά. Στα φάσματα και των δύο σκονών, τα κυρίαρχα ενεργά Raman modes (Raman ενεργές κορυφές) μπορούν να αποδοθούν στη φάση του ανατάση  $\text{TiO}_2$ . Πιο συγκεκριμένα, μια κορυφή με ισχυρή ένταση εμφανίζεται περίπου στα  $144 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{g(1)}$ ), ακολουθούμενη από κορυφές χαμηλότερης έντασης στα  $197$  ( $E_{g(2)}$ ),  $398$  ( $B_{1g(1)}$ ),  $515$  (συνδυασμός των  $A_{1g}$  και  $B_{1g(2)}$  που επικαλύπτονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) και  $639 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{g(3)}$ ) (βλ. Εικόνα 5.3). Η θέση του Raman mode  $E_{g(1)}$  για τη σκόνη αναφοράς  $\text{TiO}_2$  και τη σκόνη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  που μελετήθηκαν, ποικίλλει από  $144$  έως  $145 \text{ cm}^{-1}$ , όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.4. Διάφοροι παράγοντες, όπως ο περιορισμός των φωνονίων (phonons), η παραμόρφωση, η μη ομοιογένεια της κατανομής του μεγέθους των κρυσταλλιτών, οι ατέλειες, η απουσία στοιχειομετρίας και οι μη αρμονικές επιδράσεις, μπορούν να οδηγήσουν στη μετατόπιση της θέσης του Raman mode  $E_{g(1)}$  στην περίπτωση του ανατάση  $\text{TiO}_2$ . Παρόλα αυτά, η διάκριση μεταξύ των προαναφερθέντων παραγόντων δεν είναι εμφανής <sup>[13]</sup>. Η επικράτηση ενός ή περισσότερων από αυτούς τους παράγοντες, που μπορούν να παρατηρηθούν στα φάσματα Raman των σκονών  $\text{TiO}_2$  και  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , διαπιστώνεται μέσω των δομικών χαρακτηριστικών του δείγματος που μελετήθηκαν, όπως το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών και η κατανομή του μεγέθους τους, η παρουσία συνδυασμού φάσεων (ανατάση σε συνδυασμό με φάσεις ρουτιλίου ή/και μπρουκίτη), το μέτρο και ο τύπος της παραμόρφωσης (θλιπτική ή εφελκυστική), ο τύπος των ελαττωμάτων, κλπ. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το Raman mode  $E_{g(1)}$  στην υπό μελέτη σύνθετη σκόνη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  σε σχέση με τη σκόνη αναφοράς  $\text{TiO}_2$ , θα μπορούσαν να αποδοθούν στο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, καθώς και στην παρουσία επαρκούς ποσότητας φάσης ρουτιλίου  $\text{TiO}_2$ , σε συνδυασμό με αυτής του ανατάση στην περίπτωση καθαρού  $\text{TiO}_2$ . Αυτά επαληθεύονται από το φάσμα που παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.4, καθώς η κορυφή  $E_{g(1)}$  της σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  εμφανίζεται στα  $\approx 145 \text{ cm}^{-1}$ , σε αντίθεση με το  $\text{TiO}_2$ , όπου η θέση της κορυφής εμφανίζεται στα  $144.53 \text{ cm}^{-1}$ , δεδομένου του ότι η σύνθετη σκόνη παρουσιάζει το μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, καθώς και απουσία φάσης ρουτιλίου  $\text{TiO}_2$ .

Επιπλέον, η κορυφή  $E_{g(1)}$  είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στην περιεκτικότητα σε ανατάση, ακόμη και στην περίπτωση που εντοπίζονται χαμηλά ποσοστά της κρυσταλλικής αυτής φάσης (<50%). Καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ανατάση, η ένταση της κορυφής γίνεται εξαιρετικά υψηλή, ενώ οι εντάσεις των άλλων παρατηρούμενων κορυφών είναι σχετικά

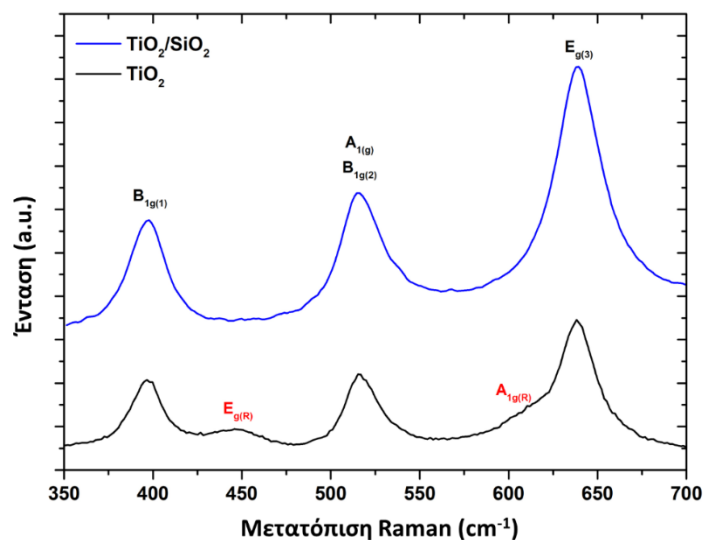
χαμηλές. Αυτό επιβεβαιώνεται επίσης από τα ληφθέντα φάσματα Raman (βλ. Εικόνες 5.3 και 5.4), καθώς η σύνθετη σκόνη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  αποτελείται από 100% φάση ανατάση, ενώ η καθαρή σκόνη  $\text{TiO}_2$  αποτελείται από τη φάση αυτή σε ποσοστό ίσο με 73.22%. Λαμβάνοντας υπόψη την ισχυρή ένταση της κορυφής  $E_{g(1)}$  της σύνθετης σκόνης, παρέχεται μια μεγέθυνση του εύρους  $350\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  (βλ. Εικόνα 5.5). Όσον αφορά την καθαρή σκόνη  $\text{TiO}_2$ , εκτός από τα ενεργά Raman modes αποδιδόμενα στη φάση του ανατάση  $\text{TiO}_2$ , τα modes  $E_{g(R)}$  και  $A_{1g(R)}$  της φάσης του ρουτιλίου παρατηρούνται στα  $447$  και  $612\text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα.



Εικόνα 5. 3. Φάσμα Raman της υπό μελέτης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Ως αναφορά χρησιμοποιείται το φάσμα Raman του καθαρού  $\text{TiO}_2$ .



Εικόνα 5. 4. Μεγέθυνση του ενεργού Raman mode  $E_{g(1)}$  της φάσης ανατάση  $\text{TiO}_2$  της υπό μελέτης σύνθετης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .



Εικόνα 5. 5. Μεγέθυνση της περιοχής 350-700  $cm^{-1}$  του φάσματος Raman της υπό μελέτη σύνθετης σκόνης  $TiO_2/SiO_2$ .

Σύμφωνα με τους Zanatta <sup>[14]</sup> και Jassinski et al. <sup>[15]</sup>, τα δεδομένα που παρέχονται από την ανάλυση φασμάτων Raman μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση του ποσοστού της φάσης του ρουτιλίου  $TiO_2$ . Οι τιμές μέγιστης και ολοκληρωμένης (integrated) έντασης των κορυφών ρουτιλίου στα 447 και 612  $cm^{-1}$  (R3 και R4) και των κορυφών ανατάση στα 398, 515 και 638  $cm^{-1}$  (A3, A4 και A5) χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του ποσοστού της φάσης του ρουτιλίου, σύμφωνα με την Εξίσωση (5.7), που παρέχει μια ημι-ποσοτική ανάλυση:

$$Rutile\% = \frac{Int_{R3} + Int_{R4}}{Int_{A3} + Int_{A4} + Int_{A5} + Int_{R3} + Int_{R4}} \quad (5.7)$$

όπου το  $Int_{(x)}$  αντιπροσωπεύει την ένταση (μέγιστη ή ολοκληρωμένη) συγκεκριμένων κορυφών ρουτιλίου (R) ή ανατάση (A).

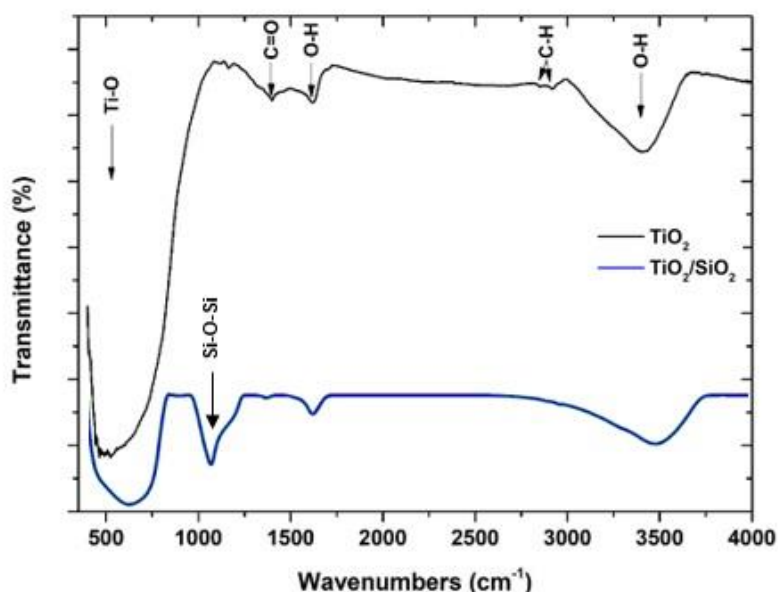
Τα ληφθέντα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα αποτελέσματα που προσδιορίζονται με τις δύο μεθόδους (από τη μέγιστη και την ολοκληρωμένη ένταση) παρουσιάζουν μικρές διαφορές και είναι πολύ κοντά στα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση XRD (βλ. Πίνακα 5.1).

Πίνακας 5. 6. Υπολογισμοί σύστασης κρυσταλλικών φάσεων που ελήφθησαν μέσω της ανάλυσης Raman.

Δείγμα	Σύσταση φάσεων (%)			
	Σύμφωνα με τη μέγιστη ένταση		Σύμφωνα με την ολοκληρωμένη ένταση	
	Ανατάση	Ρουτίλιο	Ανατάση	Ρουτίλιο
TiO <sub>2</sub>	71.25	28.75	72.88	27.12
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	100	-	100	-

### 5.4.1.3. Ανάλυση FTIR

Η ανάλυση FTIR της σύνθετης σκόνης TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά του σχηματισμού TiO<sub>2</sub> υψηλής καθαρότητας. Σύμφωνα με τα φάσματα FTIR, παρουσιάζονται αρκετές κορυφές στους 490.01, 1390.27, 1622.87, 2852.84, 2919.08 και 3409.86 cm<sup>-1</sup> (Εικόνα 5.6).



Εικόνα 5. 6. Φάσμα FTIR της σύνθετης σκόνης TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ως αναφορά χρησιμοποιείται το φάσμα FTIR του καθαρού TiO<sub>2</sub>.

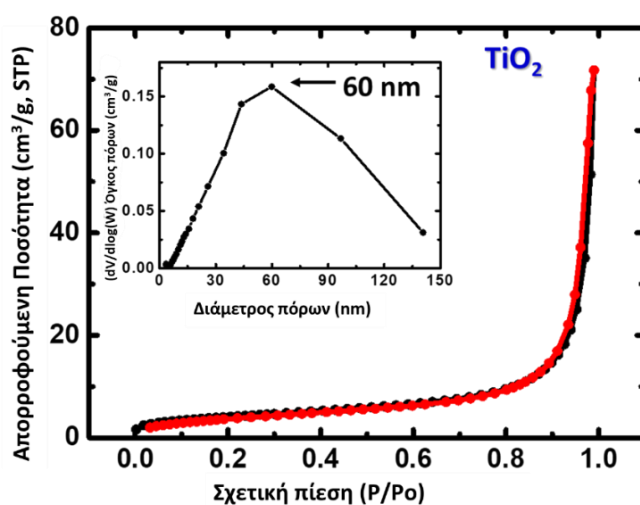
Η ευρεία ζώνη απορρόφησης που παρατηρείται στην περιοχή των 400-1000 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στην έκταση του Ti-O στους δεσμούς Ti-O-Ti στα σωματίδια TiO<sub>2</sub> [16]. Η κορυφή στους 1390.27 cm<sup>-1</sup>, μπορεί να συσχετιστεί με την ασύμμετρη έκταση του καρβοξυλικού τιτανίου [17]. Επιπλέον, η κορυφή στους 1622.87 cm<sup>-1</sup>, καθώς και η ευρεία ζώνη μεταξύ 3200 και 3600 cm<sup>-1</sup> υποδεικνύουν αντίστοιχα τις δονήσεις κάμψης και έκτασης των δεσμών O-H των ομάδων υδροξυλίου, επαληθεύοντας την ύπαρξη υγρασίας στο εξεταζόμενο δείγμα [18]. Δύο ασθενείς ζώνες που εντοπίζονται στους 2852.84 και 2919.08 cm<sup>-1</sup>, στην περίπτωση του

καθαρού  $\text{TiO}_2$ , σχετίζονται με τις χαρακτηριστικές συχνότητες των υπολειμματικών οργανικών ειδών, που προέρχονται από τις πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη συνθετική διαδικασία, οι οποίες αφαιρέθηκαν ατελώς μετά την έκπλυση των παρασκευασμένων σκονών  $\text{TiO}_2$  με απιονισμένο νερό. Έτσι, οι προαναφερθείσες ζώνες μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις έκτασης C-H ομάδων αλκανίων <sup>[18]</sup>. Στην περίπτωση της σύνθετης σκόνης, η ισχυρή και κυρίαρχη κορυφή απορρόφησης που εντοπίστηκε στα  $1102\text{-}1105\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στην ασύμμετρη εκτατική δόνηση του δεσμού Si-O-Si (siloxane bond) <sup>[19]</sup>.

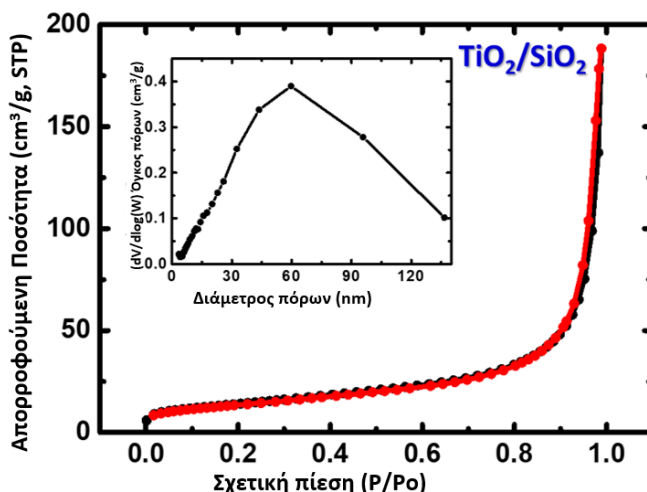
#### 5.4.1.4. Ανάλυση BET

Η φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα μιας σκόνης μπορεί να επηρεαστεί έντονα από τις μορφολογικές και τις δομικές παραμέτρους. Τα ληφθέντα διαγράμματα από τη μέθοδο BET απεικονίζονται στην Εικόνα 5.7. Τόσο η σύνθετη όσο και η καθαρή σκόνη  $\text{TiO}_2$  χαρακτηρίζονται από ισόθερμες τύπου IV με βρόχους υστέρησης τύπου H3 (παρατηρούνται στο εύρος  $P/P_0$  0.8-0.95), υποδεικνύοντας ότι οι πόροι χαρακτηρίζονται από μεσοπορώδη δομή (πόροι στην περιοχή 2-50 nm), με πόρους που μοιάζουν με σχισμές <sup>[20]</sup>. Η ειδική επιφάνεια που υπολογίστηκε με τη μέθοδο BET βρέθηκε να είναι  $15\text{ m}^2/\text{g}$  για το καθαρό  $\text{TiO}_2$  και  $50\text{ m}^2/\text{g}$  για τη σύνθετη σκόνη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , ενώ χρησιμοποιήθηκαν διαγράμματα BJH για την αξιολόγηση της κατανομής του μεγέθους των πόρων των δειγμάτων. Τα ένθετα σχήματα στην Εικόνα 5.7 αντιπροσωπεύουν την καμπύλη αθροιστικού μεγέθους πόρων εκρόφησης BJH. Το γεγονός ότι η ειδική επιφάνεια του σύνθετου  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  είναι μεγαλύτερη από εκείνη του καθαρού  $\text{TiO}_2$  θα μπορούσε πιθανώς να αποδοθεί στην αυξημένη επιφάνεια του άμορφου  $\text{SiO}_2$ . Η ενίσχυση της ειδικής επιφάνειας της σύνθετης σκόνης αναμένεται ότι θα προωθούσε μια αυξημένη φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα προς την αποδόμηση τόσο της RhB όσο και της φαινόλης <sup>[21]</sup>.

(α)



(β)



Εικόνα 5. 7. Διαγράμματα προσρόφησης  $N_2$  (α) καθαρής σκόνης  $TiO_2$  και (β) σύνθετης σκόνης  $TiO_2/SiO_2$ , όπως υποδεικνύεται (προσρόφηση: μαύρη γραμμή και εκρόφηση: κόκκινη γραμμή). Τα ένθετα δείχνουν την κατανομή του μεγέθους των πόρων με τη μέθοδο BJH.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου BET σχετικά με το εμβαδόν της επιφάνειας, το εμβαδόν της επιφάνειας των μικροπόρων, τον αθροιστικό όγκο και τη μέση διάμετρο των πόρων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5. 7. Αποτελέσματα της μεθόδου BET. (α) Επιφάνεια μικροπόρων μέσω ανάλυσης *t*-plot, σύμφωνα με το μοντέλο Harkins και Jura. (β) Αθροιστικός όγκος πόρων μεταξύ 1.7 και 300 nm από δεδομένα απορρόφησης  $N_2$  και τη μέθοδο εκρόφησης BJH. (γ) Μέση διάμετρος πόρων, υπολογισμένη με τη μέθοδο 4 V/σ. Το V ορίστηκε ίσο με τον μέγιστο όγκο του  $N_2$  που προσροφήθηκε κατά μήκος της ισόθερμης ως  $P/P_0 \rightarrow 1.0$ .

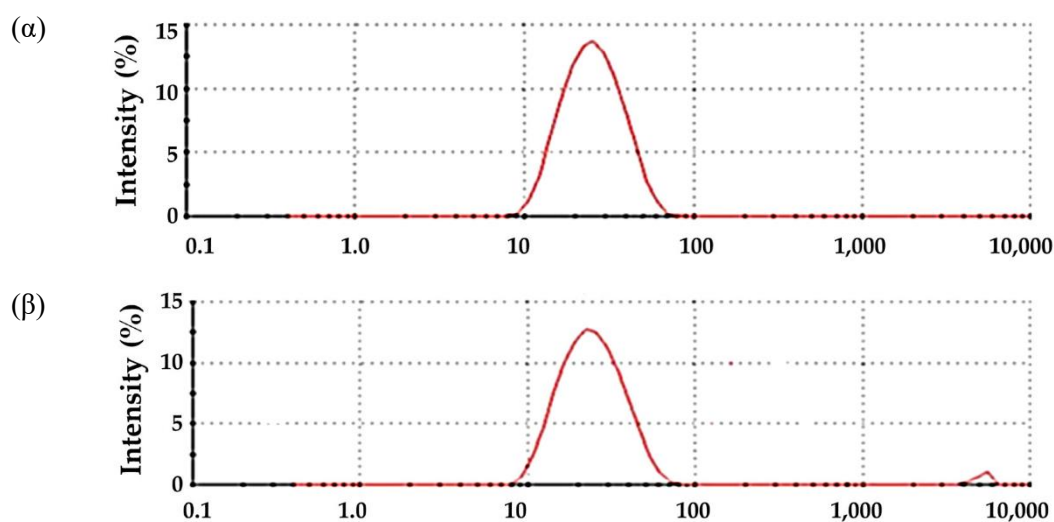
Δείγμα	BET επιφάνεια ( $m^2/g$ )	Επιφάνεια μικροπόρων ( $m^2/g$ )	Αθροιστικός όγκος (1.7–300 nm) ( $cm^3/g$ )	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
$TiO_2$	15	2	0.1	30
$TiO_2/SiO_2$	50	2	0.3	23
$SiO_2$	185 <sup>[3]</sup>	-	-	-

#### 5.4.1.5. Ανάλυση DLS

Οι μετρήσεις DLS πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα διασποράς της σύνθετης σκόνης σε σταθερές τιμές  $pH=6.65\pm 0.01$ . Η κατανομή της υδροδυναμικής ακτίνας σε σχέση με την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.8 για το  $TiO_2$ , καθώς και το σύνθετο δείγμα. Με βάση τα αποτελέσματα, το σύνθετο  $TiO_2/SiO_2$  παρουσίασε μια βέλτιστη κατανομή μεγέθους σωματιδίων, σε σύγκριση με το καθαρό  $TiO_2$ , χαρακτηριζόμενο

σχεδόν από μονοδιασπορά ( $PdI \approx 0.1$ ) (βλ. Πίνακα 5.8). Η κατανομή μεγέθους της σύνθετης σκόνης βρίσκεται εντός της περιοχής 10-100 nm με μέγιστη τιμή  $\approx 27$  nm. Το καθαρό  $TiO_2$  χαρακτηρίζεται επίσης από κατανομή μεγέθους στο εύρος 10-100 nm, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη μέγιστη τιμή ( $\approx 36$  nm) και μεγαλύτερη τιμή  $PdI$  ( $PdI \approx 0.26$ ), φθάνοντας οριακά σε πολυδιασπορά ( $PdIs$  στην περιοχή από 0.3 έως 0.7). Το  $TiO_2$  χαρακτηρίζεται επίσης από ένα μικρό ποσοστό σωματιδίων της τάξης μεγέθους των  $\mu m$ , πιθανώς λόγω της παρουσίας μεγάλων συσσωματωμάτων (βλ. Εικόνα 5.8β).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων DLS συνοψίζονται στον Πίνακα 5.8. Με βάση τα ληφθέντα δεδομένα, η προσθήκη  $SiO_2$  στο  $TiO_2$  είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και την ομοιόμορφη κατανομή [3]. Γενικά, το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων θα μπορούσε ενδεχομένως να ευνοήσει τη βελτίωση του ρυθμού οξειδοαναγωγής των ηλεκτρονίων και των οπών κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, καθώς και τη μείωση ηλεκτρονίων και οπών που παράγονται από τον ανασυνδυασμό, οδηγώντας έτσι σε σημαντικά βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση της σύνθετης σκόνης [22].



Εικόνα 5. 8. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους των υδατικών διαλυμάτων διασποράς: (α)  $TiO_2/SiO_2$  και (β) καθαρού  $TiO_2$ .

Πίνακας 5. 8. Τα αποτελέσματα κατανομής μεγέθους από μετρήσεις DLS στα υδατικά διαλύματα της σύνθετης σκόνης  $TiO_2/SiO_2$ .

Δείγμα	Υδροδυναμική διάμετρος ( $D_h$ , nm)	$PdI^*$
$TiO_2$	$35.94 \pm 1.17$	$0.263 \pm 0.011$
$TiO_2/SiO_2$	$27.03 \pm 1.02$	$0.114 \pm 0.009$

\* $PdI$  = Δείκτης πολυδιασποράς.

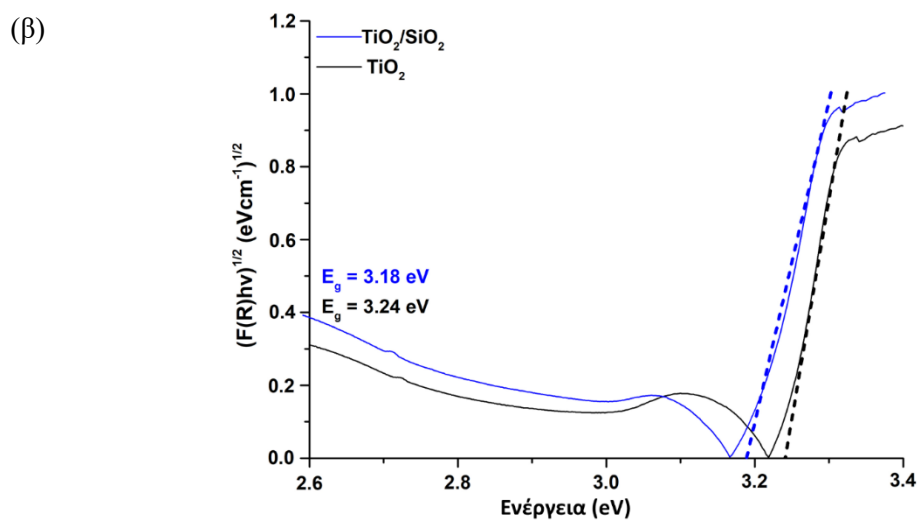
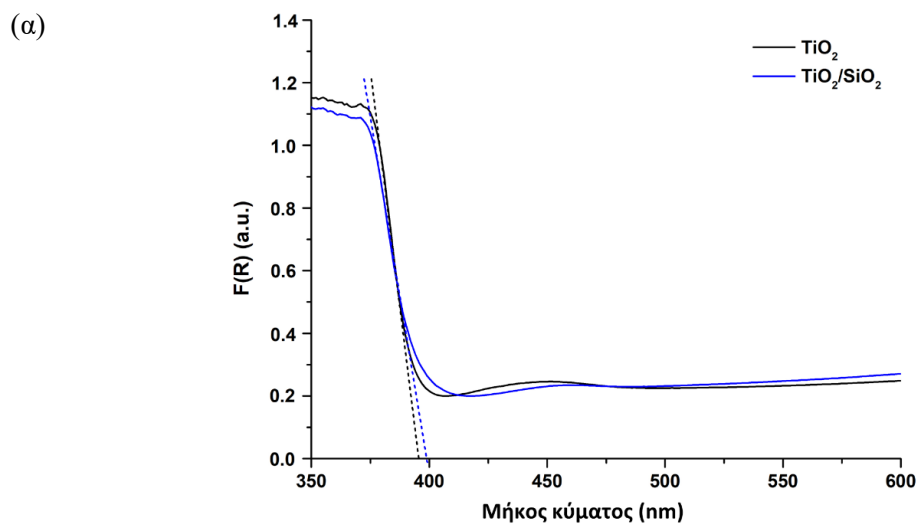
### 5.4.1.6. Ανάλυση φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης UV-Vis (DRS)

Ο προσδιορισμός της ενέργειας διάκενου ζώνης ( $E_g$ ) είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη διεξαγωγή μελετών της φωτοκατάλυσης. Η Εικόνα 5.9α απεικονίζει τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) της σύνθετης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , καθώς και του καθαρού  $\text{TiO}_2$ .

Για την αξιολόγηση της ανάκλασης της σύνθετης σκόνης, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Kubelka-Munk (K-M), όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.9α, χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (5.8) [22]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (5.8)$$

όπου R είναι η ανάκλαση.





*Εικόνα 5. 9. (α) Ανάκλαση  $F(R)$  ως συνάρτηση του μήκους κύματος για τη σύνθετη σκόνη και (β) ενεργειακό διάκενο ζωνών ( $E_g$ ) της ίδιας σκόνης.*

Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.9α, είναι προφανές ότι οι κορυφές απορρόφησης του  $TiO_2$  και του  $TiO_2/SiO_2$  βρίσκονται στα 392 και 399 nm, αντίστοιχα. Σε σύγκριση με το καθαρό  $TiO_2$ , η σύνθετη σκόνη παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος απορρόφησης στο φάσμα του ορατού φωτός.

Η Εικόνα 5.9β απεικονίζει το  $E_g$  της σύνθετης σκόνης, χρησιμοποιώντας το μοντέλο K–M έναντι της ενέργειας με προεκβολή της γραμμικής περιοχής των φασμάτων  $(F(R)h\nu)^{1/2}$  έναντι  $h\nu$ . Το ενεργειακό χάσμα ζώνης ( $E_g$ ) αξιολογήθηκε μέσω της εξίσωσης του Tauc (Εξίσωση 5.9):

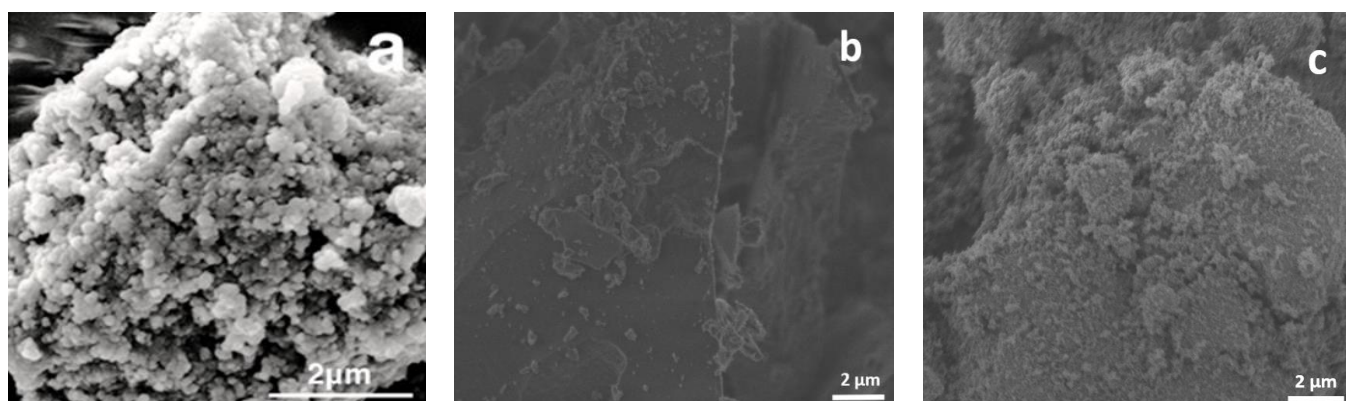
$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.9)$$

όπου το  $E_g$  αντιπροσωπεύει το ενεργειακό διάκενο, το  $h$  αντιστοιχεί στη σταθερά του Planck, το  $\nu$  είναι η συχνότητα, το  $a$  αντιπροσωπεύει τον συντελεστή απορρόφησης και  $n = 1/2$  [23].

Τα ενεργειακά διακείνα του καθαρού  $TiO_2$  και του  $TiO_2/SiO_2$  υπολογίστηκαν ίσα με 3.24 eV και 3.18 eV, αντίστοιχα. Με βάση τις προαναφερθείσες παρατηρήσεις, η σύνθετη σκόνη  $TiO_2/SiO_2$  επέδειξε ένα εκτεταμένο εύρος απορρόφησης φωτός, σε συνδυασμό με σχετικά μειωμένο ενεργειακό διάκενο. Αυτά τα χαρακτηριστικά θεωρούνται πλεονεκτήματα για τη βελτίωση της συνολικής απόδοσης των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του [24].

#### 5.4.1.7. Ανάλυση FESEM

Η μορφολογία της σύνθετης σκόνης παρατηρήθηκε μέσω της χρήσης FESEM.



*Εικόνα 5. 10. FESEM απεικονίσεις των (α)  $TiO_2$ , (β)  $SiO_2$  και (γ)  $TiO_2/SiO_2$ .*

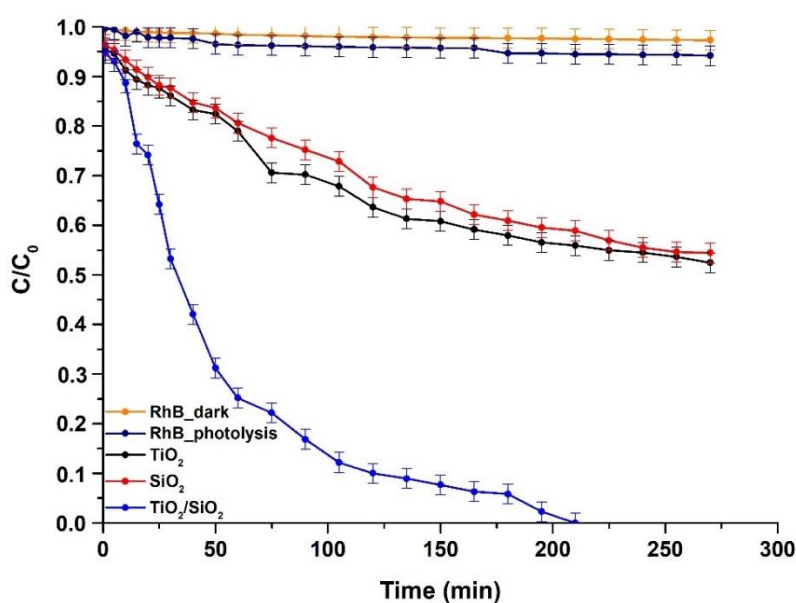
Η Εικόνα 5.10 δείχνει ότι ενώ το  $TiO_2$  έχει μια τραχιά μορφολογία και πολλά συσσωματώματα (Εικόνα 5.10α), το  $SiO_2$  φαίνεται να έχει μια πιο λεία και επίπεδη επιφάνεια

και ένα είδος μορφολογίας σε σχήμα πρίσματος (Εικόνα 5.10β). Η υφή του σύνθετου υλικού (Εικόνα 5.10γ) φαίνεται να έχει εξομαλυνθεί, σε σύγκριση με τα καθαρά  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$ , εμφανίζοντας μικρότερα σωματίδια και συσσωματώματα, παρατήρηση που βρίσκεται σε συμφωνία με την υπάρχουσα διεθνή βιβλιογραφία [25].

## 5.4.2. Φωτοκαταλυτική μελέτη σύνθετης σκόνης $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

### 5.4.2.1. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ως προς την αποδόμηση της RhB

Η φωτοκαταλυτική απόδοση του σύνθετου δείγματος νανο-σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  αξιολογήθηκε αρχικά μετρώντας την ικανότητά του να αποδομεί τη χρωστική RhB σε υδατικό διάλυμα υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Οι φωτοκαταλυτικές δοκιμές διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $25^\circ\text{C}$ ) και  $\text{pH}=6.63\pm 0.01$ . Στην Εικόνα 5.11, παρουσιάζεται η φωτοκαταλυτική απόδοση της σύνθετης σκόνης.



Εικόνα 5. 11. Καμπύλη αποδόμησης της RhB για τη σύνθετη σκόνη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  σε σχέση με τον χρόνο, υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Οι καμπύλες αποδόμησης του καθαρού  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$  περιλαμβάνονται ως αναφορά. Περιλαμβάνεται επίσης η φωτόλυση της RhB και η αποδόμηση της στο σκοτάδι.

Για την αξιολόγηση της ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του σύνθετου υπό ορατή ακτινοβολία, συμπεριλήφθηκαν ως αναφορά το καθαρό  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$ , μαζί με το σύνθετο δείγμα. Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα ελέγχου, συμπεριλαμβανομένης της φωτόλυσης (RhB\_photolysis) και της ισορροπίας προσρόφησης-εκρόφησης (RhB\_dark), χωρίς την επίδραση ακτινοβολίας, αλλά υπό συνεχή ανάδευση, για την ίδια διάρκεια με τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι λιγότερο από 1% της RhB

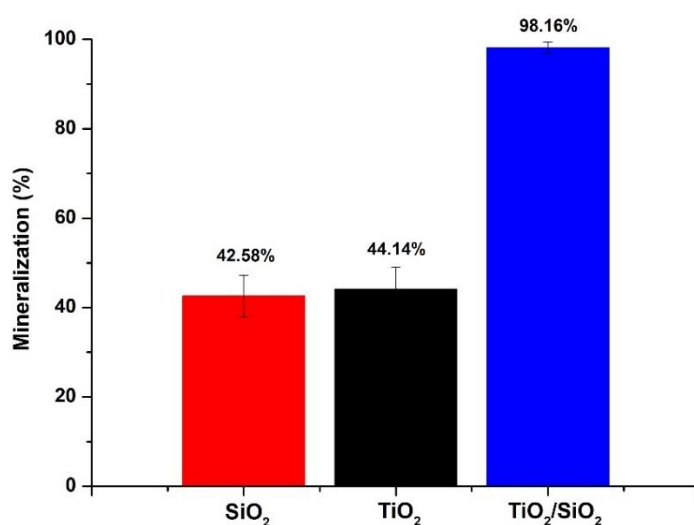
αποδομήθηκε υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, υποδεικνύοντας ότι ο ρυθμός αποδόμησης της RhB χωρίς την παρουσία των υπό δοκιμή σκονών ήταν εξαιρετικά χαμηλός. Επιπλέον, ελήφθησαν παρόμοια αποτελέσματα από τα πειράματα που διεξήχθησαν απουσία ακτινοβολίας, επιβεβαιώνοντας τη σταθερότητα της χρωστικής [26].

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, η σύνθετη σκόνη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  έδειξε υψηλή αποτελεσματικότητα σε σύγκριση με τις καθαρές σκόνες  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$ . Πέτυχε πλήρη αποδόμηση (100%) της χρωστικής RhB μέσα σε 210 min υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την εικόνα 5.11, δείχνουν ότι η προσθήκη  $\text{SiO}_2$  στο  $\text{TiO}_2$  οδήγησε σε ενισχυμένη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της χρωστικής RhB, σε σύγκριση με τις καθαρές σκόνες  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$ , οι οποίες σημείωσαν ποσοστά αποδόμησης  $45.01 \pm 1.17\%$  και  $43.49 \pm 0.89\%$  αντίστοιχα, στο ίδιο χρονικό πλαίσιο (210 min).

Για να επικυρωθούν τα ευρήματα των πειραμάτων αποδόμησης της RhB, πραγματοποιήθηκε ανάλυση TOC, προκειμένου να εκτιμηθεί ο βαθμός ανοργανοποίησης της RhB σε όλες τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές. Το ποσοστό ανοργανοποίησης της RhB προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (5.10):

$$\text{Ανοργανοποίηση} = 1 - \frac{\text{TOC}_{\text{final}}}{\text{TOC}_{\text{initial}}} \times 100\% \quad (5.10)$$

Το ποσοστό ανοργανοποίησης της RhB προσδιορίστηκε με τον υπολογισμό της αναλογίας μεταξύ της αρχικής συνολικής συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα ( $\text{TOC}_{\text{initial}}$ ) στο μέσο πριν από τη φωτοκαταλυτική μελέτη και της τελικής συνολικής συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα ( $\text{TOC}_{\text{final}}$ ) μετά τη διεξαγωγή της φωτοκατάλυσης [27]. Τα αντίστοιχα δεδομένα παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.12.



Εικόνα 5. 12. Ανοργανοποίηση (%) της RhB για τη σύνθετη σκόνη, που ελήφθη μέσω ανάλυσης TOC, μετά τη φωτοκαταλυτική πειραματική μελέτη υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης TOC υποδεικνύουν ότι η σύνθετη σκόνη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  παρουσιάζει αυξημένο ρυθμό ανοργανοποίησης της RhB υπό την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας, επιβεβαιώνοντας έτσι τα ευρήματα από τη μελέτη της αποδόμησης της RhB.

Η ανώτερη φωτοκαταλυτική απόδοση της σύνθετης νανοσκόνης σε σύγκριση με τις άλλες σκόνες μπορεί να αποδοθεί σε διάφορους παράγοντες: (α) η σύνθετη σκόνη εμφανίζει σχετικά μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, όπως προσδιορίστηκε από την ανάλυση XRD, (β) παρουσιάζει υψηλότερη ειδική επιφάνεια, όπως αποδεικνύεται από τις μετρήσεις BET, (γ) χαρακτηρίζεται από μικρότερη υδροδυναμική διάμετρο ( $D_h$ ) όπως υποδεικνύεται από την ανάλυση DLS και (δ) εμφανίζει μειωμένη τιμή ενεργειακού διάκενου ( $E_g$ ), όπως παρατηρήθηκε κατά την ανάλυση DRS.

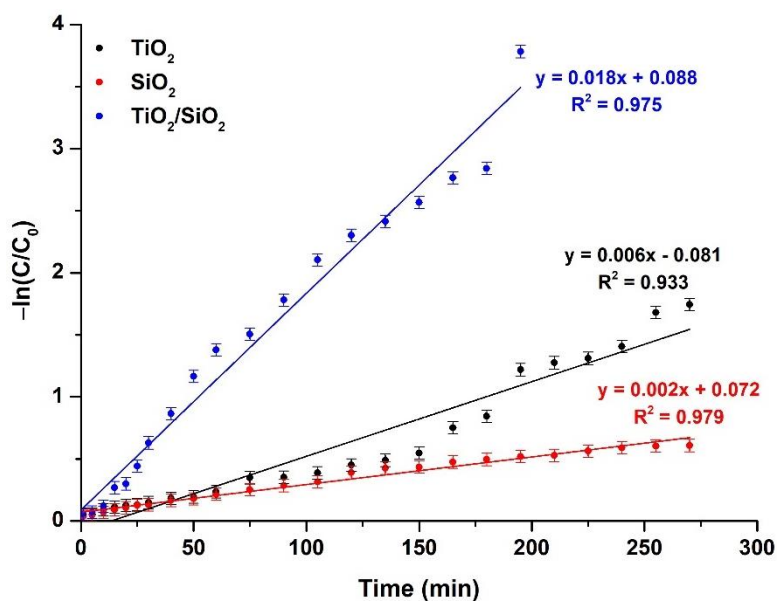
Είναι ευρέως γνωστό ότι η αυξημένη ειδική επιφάνεια οδηγεί σε βελτιωμένη ικανότητα συλλογής της ακτινοβολίας και συνδέεται με ταχύτερους ρυθμούς μεταφοράς φορτίου στη διεπαφάνεια καταλύτη-ρύπου. Επιπλέον, η μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής μεταξύ του καταλύτη και των μορίων της χρωστικής προάγει ένα μέγιστο προσροφητικό αποτέλεσμα. Αυτά τα χαρακτηριστικά διευκολύνουν τον σχηματισμό πολυάριθμων ενεργών θέσεων για αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της σύνθετης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  και των μορίων της RhB [28].

#### 5.4.2.1.1. Μελέτη κινητικού μοντέλου

Τα αποτελέσματα της μελέτης του κινητικού μοντέλου υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.13, δείχνοντας τη σχέση μεταξύ του  $-\ln(C/C_0)$  προς το χρόνο για τη μελετώμενη σύνθετη σκόνη. Ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής προσρόφησης της RhB στην επιφάνεια των σκονών είναι σημαντικά υψηλότερος για τη σύνθετη σκόνη σε σχέση με το καθαρό  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$ , όπως υποδεικνύεται από το μοντέλο κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης ( $0.018 \text{ min}^{-1}$ ), σε σύγκριση με τα άλλα δύο δείγματα, η οποία μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση (Εξίσωση 5.11) [29]:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (5.11)$$

όπου το  $C_0$  και το  $C$  αντιπροσωπεύουν την αρχική και την εν χρόνω αντίδρασης συγκέντρωση της RhB αντίστοιχα, το  $k$  αντιπροσωπεύει τη φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης και το  $t$  αντιστοιχεί στον χρόνο ακτινοβολήσης. Η κλίση του γραμμικά προσαρμοσμένου διαγράμματος αναφέρεται στις φαινόμενες σταθερές ρυθμού της μελετώμενης σύνθετης σκόνης, καθώς και στις σκόνες αναφοράς ( $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$ ) (βλ. Πίνακα 5.9).



Εικόνα 5. 13. Μελέτες φωτοκαταλυτικού κινητικού μοντέλου για το εξεταζόμενο σύνθετο υλικό, καθώς και τις σκόνες αναφοράς, ακολουθώντας ένα ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο μετά από φωτοκαταλυτικά πειράματα ακτινοβολίας ορατού φωτός.

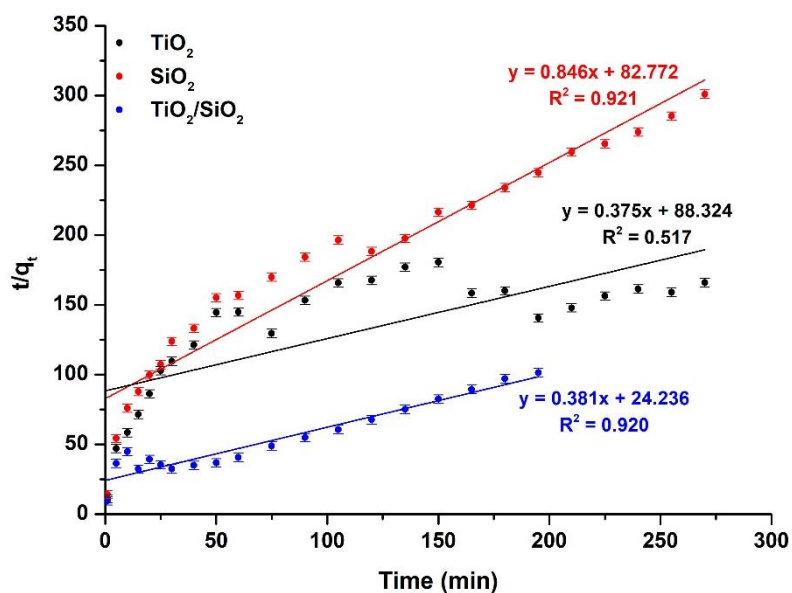
Πιο συγκεκριμένα, η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της σύνθετης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  είναι 3 φορές μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού  $\text{TiO}_2$  και περισσότερο από 9 φορές μεγαλύτερη εκείνης του  $\text{SiO}_2$  (βλ. Εικόνα 5.13) υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Επιπλέον, η κινητική των φωτοκαταλυτικών δοκιμών μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης, που περιγράφεται παρακάτω (Εξίσωση 5.12) <sup>[29]</sup>:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.12)$$

όπου τα  $q_t$  και  $q_e$  αναφέρονται στην ποσότητα ρύπου που απορροφάται τη στιγμή  $t$  και στην ισορροπία, αντίστοιχα (mg/g), ενώ το  $k_2$  αποτελεί τη σταθερά ρυθμού (g/mg·min).

Σε αντίθεση με την κινητική ψευδο-πρώτης τάξης (βλ. Εικόνα 5.13), οι τιμές  $R^2$  της κινητικής μελέτης ψευδο-δεύτερης τάξης (βλ. Εικόνα 5.14) είναι χαμηλότερες (Πίνακας 5.9) υποδεικνύοντας χειρότερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο αυτό.



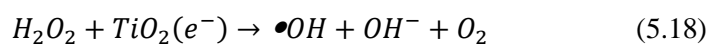
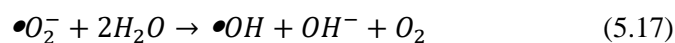
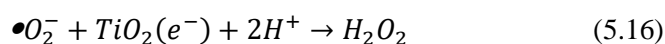
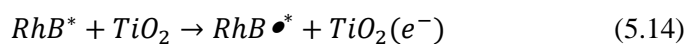
Εικόνα 5. 14. Μελέτη κινητικού μοντέλου φωτοκατάλυσης για το εξεταζόμενο σύνθετο υλικό, καθώς και για τις σκόνες αναφοράς, ακολουθώντας ένα μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης σε φωτοκαταλυτικά πειράματα υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Πίνακας 5. 9. Κινητικές παράμετροι των εξεταζόμενων σκονών κατά τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Δείγμα	Κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης		Κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης	
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ )	$R^2$
TiO <sub>2</sub>	0.006	0.933	0.375	0.517
SiO <sub>2</sub>	0.002	0.979	0.846	0.921
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.018	0.975	0.381	0.920

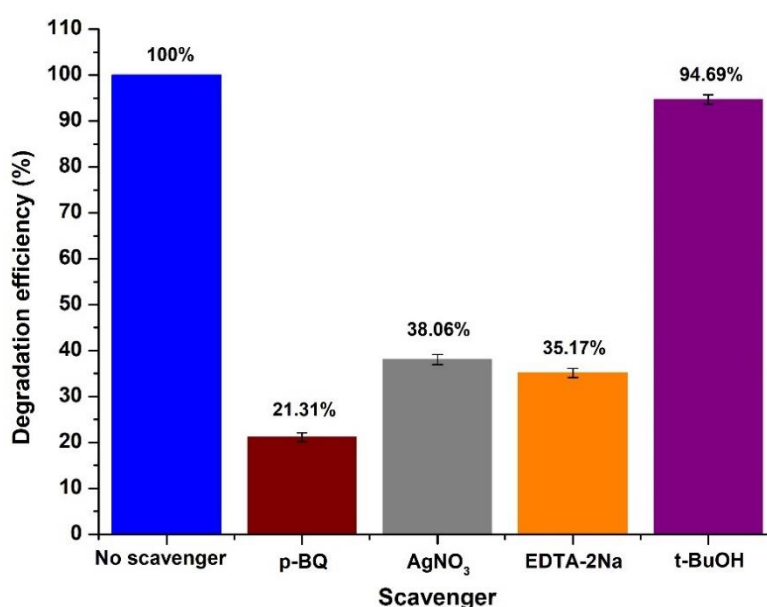
#### 5.4.2.1.2. Μελέτη φωτοκαταλυτικού μηχανισμού

Η φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης της χρωστικής RhB μπορεί να περιγραφεί μέσω των ακόλουθων Εξισώσεων (5.13-5.18) [30]:



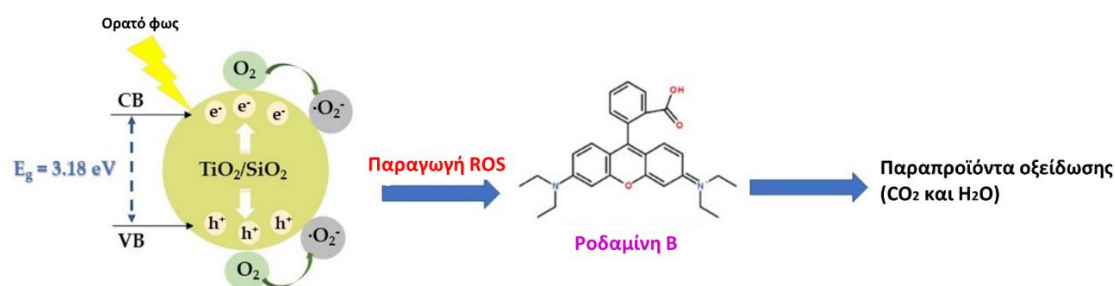
Στη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, διάφορα βασικά οξειδωτικά είδη, όπως ρίζες υπεροξειδίου ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), ηλεκτρόνια ( $e^-$ ), οπές ( $h^+$ ) και ρίζες υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ) έχουν σημαντικές συνεισφορές. Για να αποκτηθούν βαθύτερες γνώσεις για τον θεμελιώδη φωτοκαταλυτικό μηχανισμό, διεξήχθησαν εκτενείς έρευνες, προκειμένου να εντοπιστούν τα ενεργά είδη που εμπλέκονται. Για να επιτευχθεί αυτό, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραμάτων για τον καθορισμό και τη σύλληψη του συγκεκριμένου είδους. Συγκεκριμένα, p-βενζοκινόνη (p-BQ) [ $\text{C}_6\text{H}_4(=\text{O})_2$ ,  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany], νιτρικός άργυρος [ $\text{AgNO}_3$ ,  $>99\%$ , Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany], disodiummethylene diaminetetraacetate [EDTA-2Na,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany] και t-βουτανόλη [t-BuOH,  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ,  $\geq 99.5\%$ , Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany] εισήχθησαν στο διάλυμα της χρωστικής RhB. Αυτές οι ουσίες χρησιμοποιήθηκαν για την επιλεκτική παγίδευση και αναγνώριση των ριζών υπεροξειδίου ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), των ηλεκτρονίων ( $e^-$ ), των οπών ( $h^+$ ) και των ριζών υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ), αντίστοιχα [31].

Σύμφωνα με τα ευρήματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.15, η αποτελεσματικότητα αποδόμησης της RhB στη σύνθετη σκόνη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , υπέστη σημαντική μείωση σε  $21.31 \pm 1.01\%$ ,  $38.06 \pm 1.13\%$  και  $35.17 \pm 0.98\%$  αντίστοιχα, κατά την προσθήκη p-BQ,  $\text{AgNO}_3$  και EDTA-2Na στο διάλυμα φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Αυτά τα δεδομένα παρείχαν επιβεβαίωση ότι οι ρίζες υπεροξειδίου ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) και τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια ( $e^-$ ), καθώς και οι οπές ( $h^+$ ) όντως άσκησαν σημαντική επίδραση στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB. Επιπρόσθετα, η συμπερίληψη του t-BuOH στο διάλυμα αντίδρασης, οδήγησε σε μείωση της αποτελεσματικότητας αποδόμησης της RhB από  $100\%$  σε  $94.69 \pm 1.03\%$ , υποδεικνύοντας ότι οι ρίζες υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ) δεν ήταν τα κύρια δραστικά είδη, που εμπλέκονται στη διεργασία.



*Εικόνα 5. 15. Πειράματα ανίχνευσης ριζών για την αποδόμηση της RhB παρουσία της σύνθετης σκόνης TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.*

Με βάση τα ανωτέρω αποτελέσματα, προτείνεται ένας πιθανός μηχανισμός, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.16. Όταν εκτίθεται σε ορατή ακτινοβολία, ο νανοκαταλύτης TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> διεγείρεται, οδηγώντας στην ταυτόχρονη δημιουργία ενεργοποιημένων ηλεκτρονίων (e<sup>-</sup>) και οπών (h<sup>+</sup>). Οι οπές βρίσκονται στη ζώνη σθένους (VB), ενώ τα ηλεκτρόνια βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας (CB). Τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας εμπλέκονται εύκολα σε αντιδράσεις με το διαλυμένο O<sub>2</sub> στο νερό, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ριζών •O<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ή •OH. Παράλληλα, οι φωτο-παραγόμενες οπές στη ζώνη σθένους μπορούν να αλληλεπιδράσουν άμεσα με ιόντα OH<sup>-</sup> ή μόρια H<sub>2</sub>O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια, οδηγώντας στο σχηματισμό ριζών •OH. Αυτά τα εξαιρετικά δραστικά είδη, όπως οι ρίζες •O<sub>2</sub><sup>-</sup>, e<sup>-</sup> και h<sup>+</sup>, προσβάλλουν αλληπαλά τα μόρια της RhB, μέχρι να επιτευχθεί πλήρης αποδόμηση, προάγοντας τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και αυξάνοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.



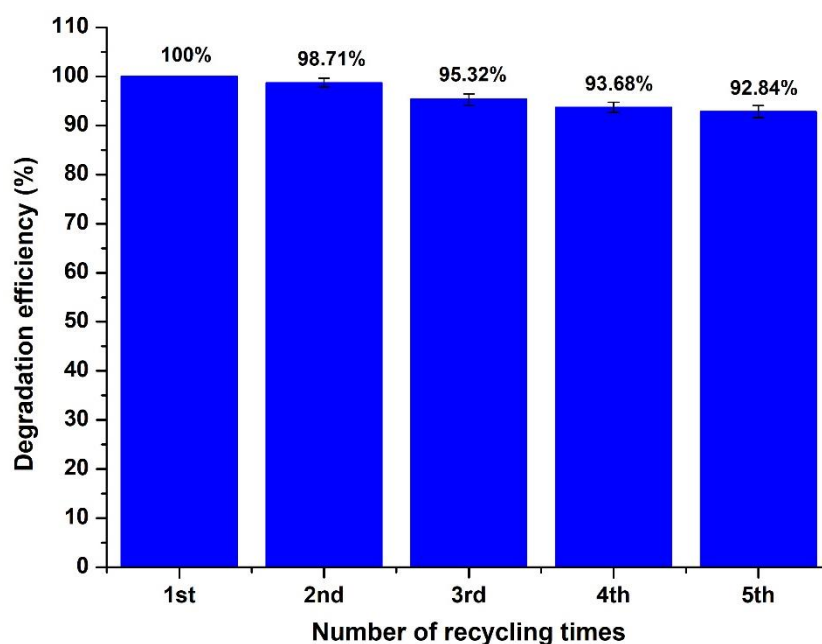
*Εικόνα 5. 16. Ο προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός της σύνθετης σκόνης TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> προς την αποικοδόμηση της RhB υπό ακτινοβολία ορατού φωτός.*

#### 5.4.2.1.3. Μελέτη επαναχρησιμοποίησης

Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.17, η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης της σύνθετης σκόνης TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> επαληθεύεται με την υποβολή της σε πέντε διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας (ποσότητα καταλύτη=5 mg, pH=6.63±0.01, C<sub>0(RhB)</sub>=1 mg/L). Μετά την αποδόμηση σε κάθε κύκλο, ο σύνθετος φωτοκαταλύτης υποβλήθηκε σε φυγοκέντριση και πολλαπλές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, υποβλήθηκε σε ξήρανση σε φούρνο κενού στους 70°C για 24 h, ως την προετοιμασία του για την επόμενη δοκιμή, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία [32,33]. Είναι αξιοσημείωτο ότι ο μελετώμενος σύνθετος φωτοκαταλύτης επέδειξε αξιοσημείωτη φωτοσταθερότητα υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, με περίπου 7% (7.16±0.83%) μείωση της φωτοκαταλυτικής του απόδοσης μετά από πέντε επαναλαμβανόμενους κύκλους. Αυτά τα ευρήματα χρησιμεύουν



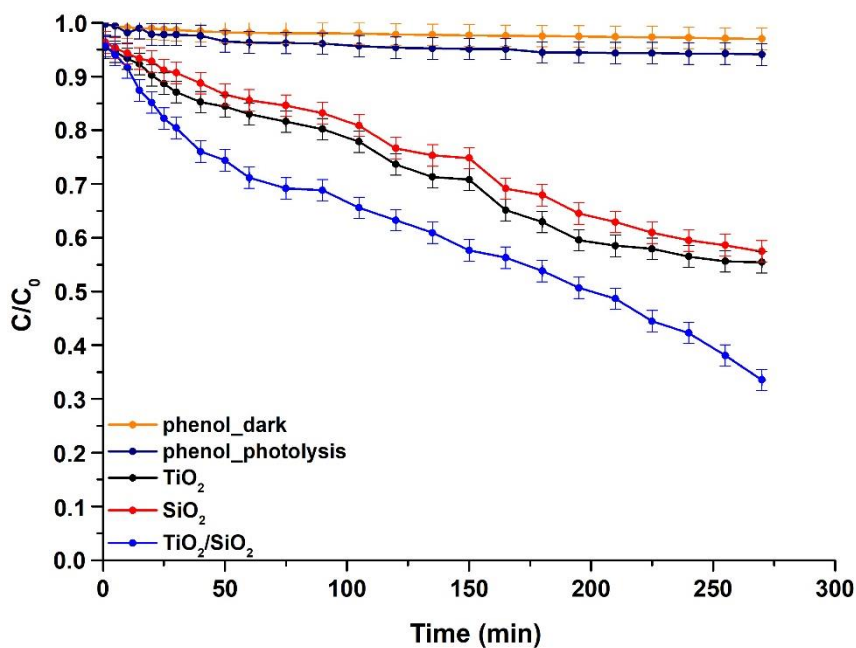
ως απόδειξη της σταθερότητας του φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  στη διαδικασία της κυκλικής φωτοκατάλυσης.



Εικόνα 5. 17. Αποδοτικότητα επαναχρησιμοποίησης της σύνθετης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  μετά από 5 πειραματικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους.

#### 5.4.2.2. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ως προς την αποδόμηση της φαινόλης

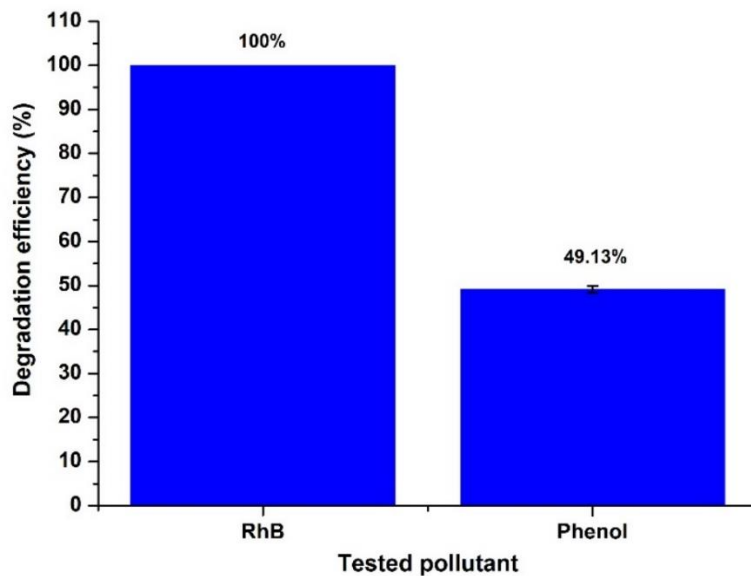
Η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του νανοσύνθετου  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  υπολογίστηκε επίσης ως προς την αποδόμηση υδατικού διαλύματος φαινόλης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Στην περίπτωση της φαινόλης, τα φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου ( $25^\circ\text{C}$ ) και  $\text{pH}=7.32\pm 0.01$ . Η Εικόνα 5.18 παρουσιάζει τη φωτοκαταλυτική απόδοση της σύνθετης σκόνης. Προκειμένου να αξιολογηθεί η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας της σύνθετης νανοσκόνης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, συμπεριλήφθηκαν επίσης ως αναφορές το καθαρό  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$ . Επιπρόσθετα, διεξήχθησαν πειράματα ελέγχου, συμπεριλαμβανομένης της φωτόλυσης (phenol\_photolysis) και της ισορροπίας προσρόφησης-εκρόφησης (phenol\_dark), χωρίς την επίδραση ακτινοβολίας και υπό συνεχή ανάδευση, για την ίδια χρονική περίοδο με τη φωτοκαταλυτική διεργασία. Τα ληφθέντα αποτελέσματα έδειξαν ότι ποσοστό  $<2\%$  της φαινόλης αποδομήθηκε υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, επιβεβαιώνοντας έτσι ότι ο ρυθμός αποδόμησης της φαινόλης απουσία των υπό μελέτη σκονών είναι αμελητέος. Επιπλέον, αντίστοιχα αποτελέσματα αποκτήθηκαν από τις δοκιμές που διεξήχθησαν απουσία ακτινοβολίας, επαληθεύοντας τη σταθερότητα της φαινόλης [29].



*Εικόνα 5. 18. Καμπύλη αποδόμησης φαινόλης για τη σύνθετη σκόνη TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> σε σχέση με το χρόνο, υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Οι καμπύλες αποδόμησης του καθαρού TiO<sub>2</sub> και SiO<sub>2</sub> περιλαμβάνονται ως αναφορά. Περιλαμβάνεται επίσης η φωτόλυση της φαινόλης και η αποδόμησης της στο σκοτάδι.*

Κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, η νανοσκόνη TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> επέδειξε αυξημένη απόδοση σε σύγκριση με τις καθαρές σκόνες TiO<sub>2</sub> και SiO<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα, η σύνθετη σκόνη πέτυχε αποδόμηση φαινόλης ίση με 64.95±1.94% κατά τη διάρκεια ακτινοβολίας ορατού φωτός για 270 min. Τα παρατηρούμενα στην εικόνα 5.18 αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσθήκη SiO<sub>2</sub> στο TiO<sub>2</sub> οδήγησε επίσης σε ενισχυμένη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης, σε σύγκριση με τις καθαρές σκόνες TiO<sub>2</sub> και SiO<sub>2</sub> που παρουσίασαν ποσοστά αποδόμησης ίσα με 41.85±1.29% και 40.38±1.54%. αντίστοιχα, εντός 270 min αντίδρασης.

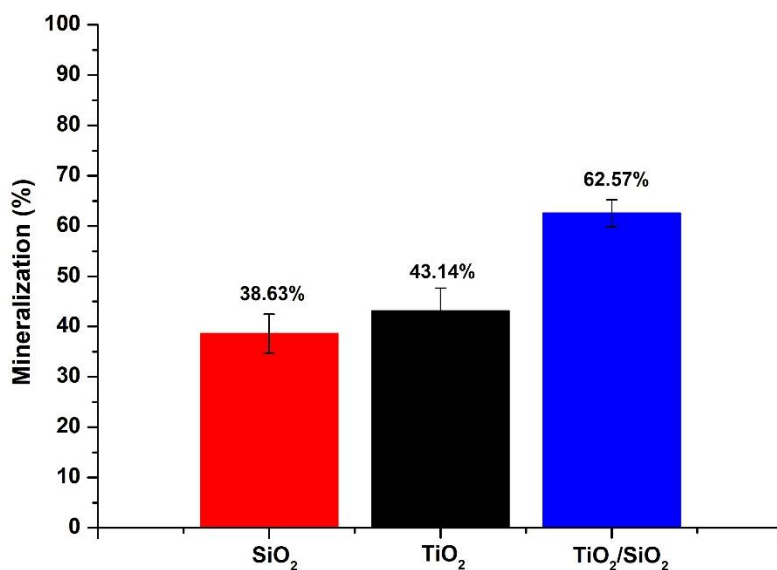
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις μελέτες φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας τόσο για την RhB όσο και για τη φαινόλη, μπορεί να φανεί ότι η δραστηριότητα του σύνθετου TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας έφτασε το 100% μέσα σε 210 min στην περίπτωση της RhB, ενώ μόνο 49.13±0.79% της φαινόλης αποδομήθηκε την ίδια χρονική περίοδο. Έτσι, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι ο σύνθετος φωτοκαταλύτης παρουσιάζει επιλεκτική δραστηριότητα ως προς τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της χρωστικής RhB (βλ. Εικόνα 5.19).



Εικόνα 5. 19. Επιλεκτικότητα του παρασκευασμένου σύνθετου φωτοκαταλύτη.

Προκειμένου να πιστοποιηθούν τα αποτελέσματα των δοκιμών αποδόμησης της φαινόλης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση TOC για να εκτιμηθεί ο βαθμός ανοργανοποίησης της φαινόλης κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Το ποσοστό ανοργανοποίησης της φαινόλης υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση 5.10. Τα δεδομένα παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.20.

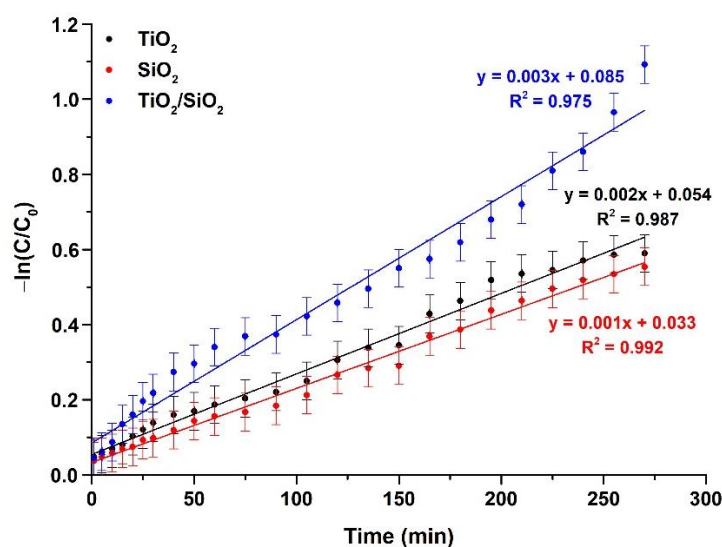
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης TOC, η σύνθετη νανοσκόνη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  παρουσιάζει υψηλότερο ρυθμό ανοργανοποίησης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, σε σύγκριση με τις καθαρές σκόνες αναφοράς  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$ , επαληθεύοντας έτσι τα αποτελέσματα της μελέτης φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της φαινόλης.



Εικόνα 5. 20. Ανοργανοποίηση (%) φαινόλης για τη σύνθετη σκόνη, που λήφθηκε μέσω ανάλυσης TOC, μετά τη φωτοκαταλυτική πειραματική μελέτη υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

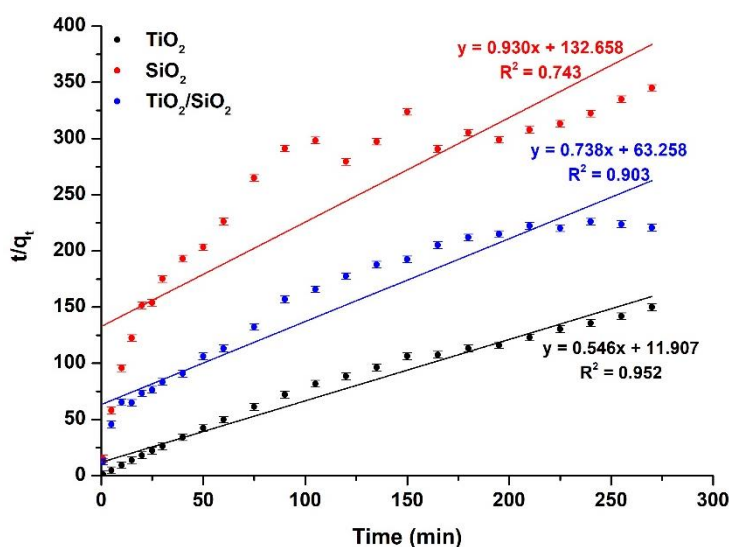
### 5.4.2.2.1. Μελέτη κινητικού μοντέλου

Τα αποτελέσματα της μελέτης κινητικών μοντέλων της αποδόμησης της φαινόλης από τις ναυοσκόνες υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.21, δείχνοντας τη σχέση μεταξύ του  $-\ln(C/C_0)$  προς το χρόνο. Ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής προσρόφησης της φαινόλης στην επιφάνεια των σωματιδίων είναι αυξημένη στην περίπτωση της σύνθετης σκόνης, σε σύγκριση με το καθαρό  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$ , όπως υποδεικνύεται από την κινητική ψευδο-πρώτης τάξης ( $0.003 \text{ min}^{-1}$ ), που μπορεί να περιγραφεί μέσω της εξίσωσης 5.13 (βλ. Πίνακα 5.10).



Εικόνα 5. 21. Μελέτη φωτοκαταλυτικού κινητικού μοντέλου για την αποδόμηση της φαινόλης από τη σύνθετη ναυοσκόνη, καθώς από τις σκόνες αναφοράς, ακολουθώντας μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, μετά από φωτοκαταλυτικά πειράματα υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Η κινητική μελετήθηκε επίσης σύμφωνα με το ψευδο-δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο (Εξίσωση 14) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.22.



*Εικόνα 5. 22. Μελέτη φωτοκαταλυτικού κινητικού μοντέλου για την αποδόμηση της φαινόλης από τη σύνθετη νανοσκόνη, καθώς και από τις σκόνες αναφοράς, ακολουθώντας ένα μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης σε φωτοκαταλυτικά πειράματα υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.*

*Πίνακας 5. 10. Κινητικές παράμετροι των εξεταζόμενων σκονών υπό φωτοκαταλυτικές δοκιμές ορατής ακτινοβολίας.*

Δείγμα	Κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης		Κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης	
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g/mg}\cdot\text{min}$ )	$R^2$
TiO <sub>2</sub>	0.002	0.987	0.546	0.952
SiO <sub>2</sub>	0.001	0.992	0.930	0.743
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.003	0.975	0.738	0.903

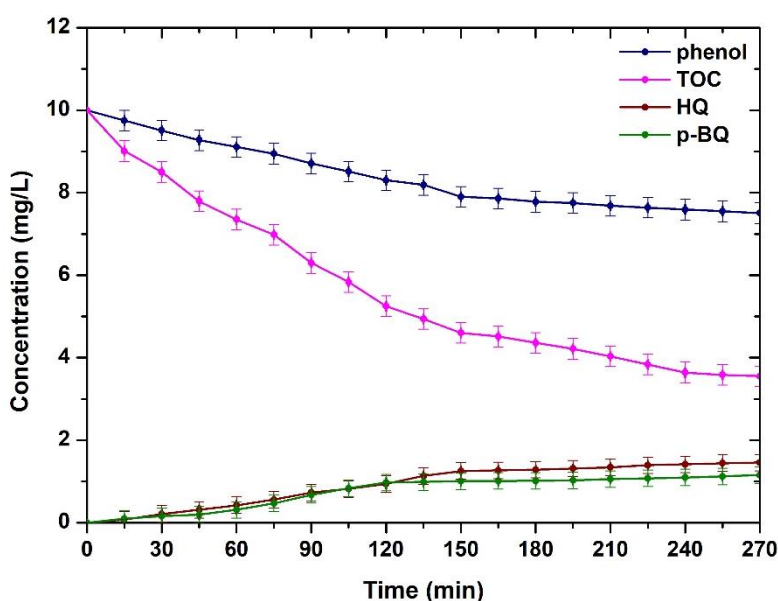
Σε αντίθεση με την ψευδο-πρώτης τάξης κινητική (βλ. Εικόνα 5.21), οι τιμές  $R^2$  της ψευδο-δεύτερης τάξης κινητικής μελέτης (βλ. Εικόνα 5.22) είναι χαμηλότερες (Πίνακας 5.10).

Ως αποτέλεσμα, συμπεραίνεται ότι η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας για τον σύνθετο καταλύτη, καθώς και τις σκόνες αναφοράς, ταιριάζει σε μια ψευδο-πρώτης τάξης κινητική αντίδρασης.

#### 5.4.2.2.2. Μελέτη φωτοκαταλυτικού μηχανισμού

Στην Εικόνα 5.23 απεικονίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων HPLC και TOC που πραγματοποιήθηκαν στα προϊόντα αντίδρασης του σύνθετου καταλύτη TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> που ακτινοβολήθηκε με ορατό φως κατά τη διάρκεια της αποδόμησης της φαινόλης. Μπορούν να γίνουν αρκετές παρατηρήσεις με βάση τα ευρήματα που απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα. Μετά από μια περίοδο ακτινοβολίας 270 min, λίγο πάνω από το 25% της αρχικής φαινόλης υποβλήθηκε σε πλήρη ανοργανοποίηση, όπως αποδεικνύεται από την καμπύλη TOC, που υποδεικνύει τη μετατροπή σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Ωστόσο, η εξάλειψη της ίδιας της φαινόλης συνέβη με ταχύτερο ρυθμό, με ποσοστό >65% του υποστρώματος να έχει υποστεί φωτοκαταλυτική οξείδωση στον ημιαγωγό υπό ακτινοβολία. Συγκεκριμένα, η υδροκινόννη (HQ) και η π-βενζοκινόννη (p-BQ) ταυτοποιήθηκαν και αναλύθηκαν ποσοτικά ως τα κύρια ενδιάμεσα της αντίδρασης. Καθώς η φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ενώσεων σε ακτινοβολημένα δείγματα TiO<sub>2</sub> περιλαμβάνει ρίζες •OH που προσβάλλουν το υπόστρωμα, τα δι-υδροξυβενζόλια αναγνωρίστηκαν ως τα κύρια προϊόντα της διεργασίας. Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης, οι συγκεντρώσεις του 1,4-υδροξυβενζολίου (υδροκινόννη), καθώς και της p-βενζοκινόννης, παρακολούθηθηκαν ποσοτικά σε όλη τη φωτοκαταλυτική αντίδραση. Μετά από περίοδο ακτινοβολίας 270 min, η συγκέντρωση υδροκινόννης ήταν 14.7%, ενώ η p-

βενζοκινόνη αποτελούσε το 6.5% του συνόλου. Συνδυαστικά, οι δύο αυτές ενώσεις αποτελούσαν περίπου το 21% της αρχικής συγκέντρωσης της φαινόλης. Ωστόσο, η διαφορά μεταξύ της καμπύλης της φαινόλης και της καμπύλης TOC στην εικόνα 5.23 δείχνει ότι  $\approx 38\%$  της οργανικής ύλης παρέμεινε στο διάλυμα αντίδρασης μετά από 270 min επίδρασης ορατής ακτινοβολίας, η οποία διαπιστώνεται επίσης μέσω της ανάλυσης TOC (βλ. Εικόνα 5.10). Επομένως, περίπου το 17% της αρχικής φαινόλης είχε μετατραπεί σε άλλα ενδιάμεσα που δεν αναφέρθηκαν προηγουμένως. Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία <sup>[34]</sup>, οι ρίζες υπεροξειδίου ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) και οι ρίζες υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ) που παράγονται κατά την ακτινοβολήση των καταλυτών  $\text{TiO}_2$  με ορατό φως, μπορούν να προάγουν την οξείδωση της φαινόλης σε HQ και p-BQ, οδηγώντας τελικά στην ανοργανοποίησή του ( $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}_2$ ).

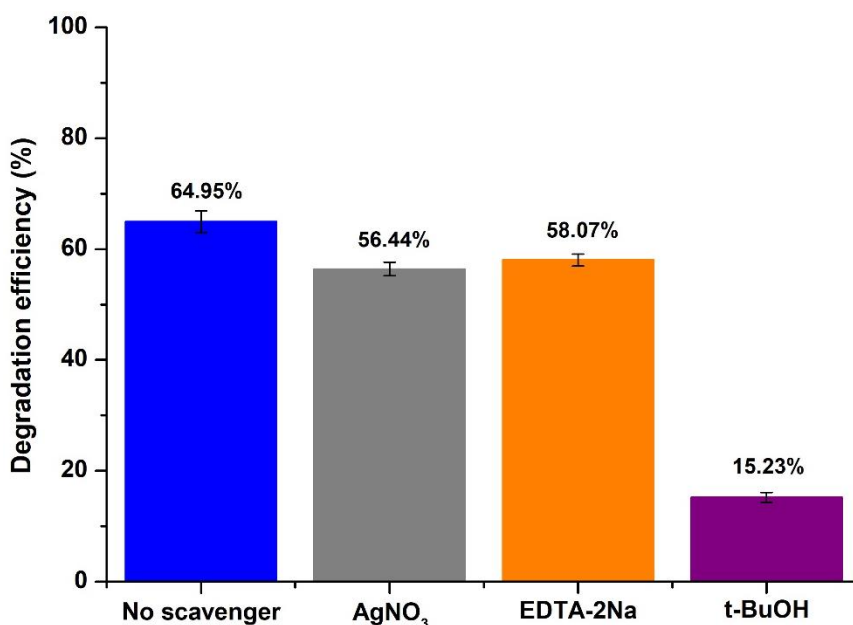


Εικόνα 5. 23. Αποτελέσματα ανάλυσης HPLC και TOC σχετικά με τα προϊόντα αποσύνθεσης της φαινόλης κατά τη φωτοενεργοποίηση της σύνθετης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  με ακτινοβολίας ορατού φωτός.

Προκειμένου να επαληθευτεί ο προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός για την αποδόμηση της φαινόλης, πραγματοποιήθηκαν επίσης διεξοδικές έρευνες για τον εντοπισμό των ενεργών ειδών που εμπλέκονται στην πραγματικότητα. Ομοίως με την περίπτωση της RhB, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων για τον καθορισμό του συγκεκριμένου είδους. Ωστόσο, δεδομένου του γεγονότος ότι η p-BQ αποτελεί έναν ανιχνευτή ριζών  $\bullet\text{O}_2^-$ , όπως αναφέρθηκε παραπάνω (βλ. παράγραφο 5.4.2.1.2), καθώς και ένα ενδιάμεσο προϊόν αποικοδόμησης φαινόλης, επιλέχθηκε να εξαιρεθούν οι δοκιμές ανίχνευσης ριζών  $\bullet\text{O}_2^-$  προκειμένου να μην επηρεαστούν οι μετρήσεις HPLC. Ως αποτέλεσμα,  $\text{AgNO}_3$ , EDTA-2Na και t-BuOH εισήχθησαν στο διάλυμα φαινόλης που χρησιμοποιήθηκαν για την επιλεκτική

παγίδευση και ταυτοποίηση ηλεκτρονίων ( $e^-$ ), οπών ( $h^+$ ) και ριζών υδροξυλίου ( $\bullet OH$ ), αντίστοιχα.

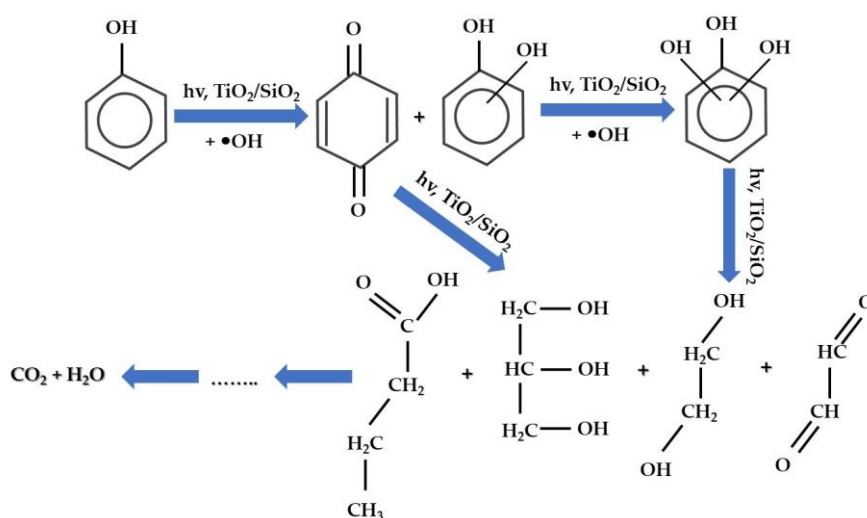
Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην εικόνα 5.24, η αποτελεσματικότητα αποδόμησης της φαινόλης από τη σύνθετη σκόνη  $TiO_2/SiO_2$ , παρουσίασε σημαντική μείωση στο  $15.23 \pm 0.89\%$  με την προσθήκη t-BuOH στο διάλυμα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Αυτά τα δεδομένα επιβεβαίωσαν ότι οι ρίζες υδροξυλίου ( $\bullet OH$ ) αποτέλεσαν βασική παράμετρο κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης. Επιπρόσθετα, η προσθήκη  $AgNO_3$  και EDTA-2Na στο διάλυμα αντίδρασης, είχε ως αποτέλεσμα μια ελαφρά μείωση της αποτελεσματικότητας αποδόμησης της φαινόλης από  $64.95 \pm 1.94\%$  σε  $56.44 \pm 1.23\%$  και  $58.07 \pm 1.08\%$ , υποδεικνύοντας ότι τα φωτο-παραγόμενα ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) και οπές ( $h^+$ ) αντίστοιχα, δεν ήταν τα πρωτεύοντα δραστικά είδη που εμπλέκονταν στη φωτοκαταλυτική διεργασία.



Εικόνα 5. 24. Πειράματα ανίχνευσης δραστικών ριζών για την αποδόμηση της φαινόλης από τη σύνθετη σκόνη  $TiO_2/SiO_2$ , υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Με βάση τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, είναι δυνατό να προταθεί ένας πιθανός μηχανισμός για την οξείδωση της φαινόλης παρουσία σύνθετου καταλύτη  $TiO_2/SiO_2$  που ακτινοβολείται με ορατό φως, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 5.25. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ο μηχανισμός που προτείνεται στην εικόνα 5.25 είναι ατελής, λόγω του γεγονότος ότι ο πλήρης μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της φαινόλης, καθώς και των ενδιάμεσων προϊόντων της, δεν έχει εξεταστεί πλήρως μέχρι σήμερα <sup>[35]</sup>. Σύμφωνα με μια υπάρχουσα μελέτη <sup>[35]</sup>, η HQ και η p-BQ βρίσκονται σε ισορροπία σε ένα αεριζόμενο διάλυμα, ακόμη και παρουσία ακτινοβολούμενου  $TiO_2$ . Κατά συνέπεια, η p-BQ μπορεί να σχηματιστεί

μέσω τριών διαφορετικών οδών: (1) μέσω της προσβολής ριζών  $\bullet\text{OH}$  στα μόρια HQ, (2) στην αντίδραση της HQ με φωτοπαραγόμενες  $\text{h}^+$  στο  $\text{TiO}_2$  και (3) μέσω της άμεσης οξειδωσης της HQ από το διαλυμένο στο νερό  $\text{O}_2$ . Επιπλέον, η HQ μπορεί να υποβληθεί σε περαιτέρω ενυδάτωση και παραμένει αβέβαιο εάν η οξειδωτική διάνοιξη ενός αρωματικού δακτυλίου συμβαίνει αποκλειστικά μέσω της οξειδωσης της βενζοκινόνης. Ως εκ τούτου, η περαιτέρω οξειδωση της p-BQ μπορεί να οδηγήσει άμεσα σε αλειφατικές ενώσεις, που περιέχουν οξυγόνο χωρίς πρόσθετη υδροξυλίωση της ένωσης, ακολουθώντας την οδό που παρουσιάζεται στην εικόνα 5.25.



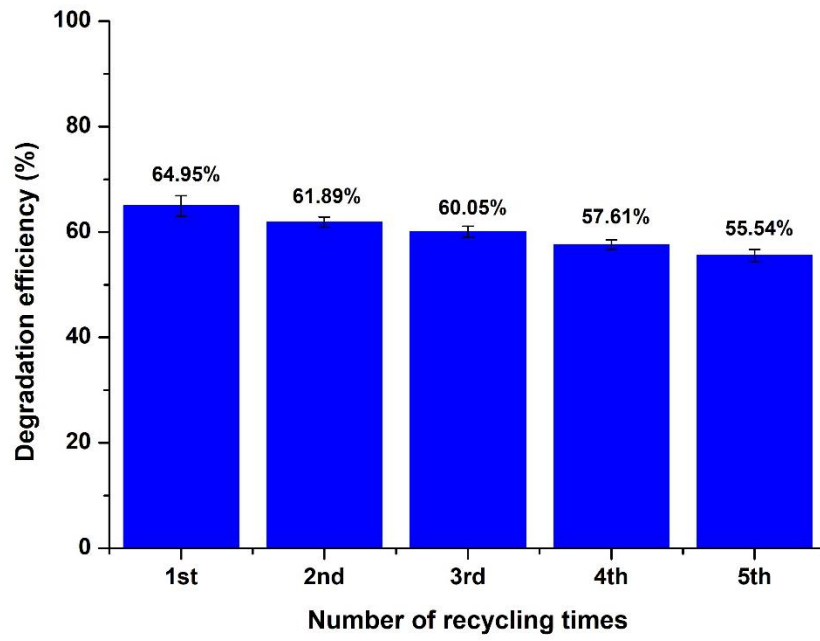
Εικόνα 5. 25. Ο προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός της σύνθετης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  προς την αποδόμηση της φαινόλης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

#### 5.4.2.2.3. Μελέτη επαναχρησιμοποίησης

Στην Εικόνα 5.26, παρουσιάζεται η διερεύνηση της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης της σύνθετης σκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας σε πέντε διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους (ποσότητα καταλύτη=5 mg,  $\text{pH}=7.32\pm 0.01$ ,  $\text{C}_{0(\text{φαινόλης})}=10 \text{ mg/L}$ ) για την αποδόμηση της φαινόλης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με αυτή που περιγράφεται στην παράγραφο 5.4.2.1.3.

Ο σύνθετος φωτοκαταλύτης παρουσίασε αξιοσημείωτη φωτοσταθερότητα υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας και στην περίπτωση της φαινόλης, σημειώνοντας  $\approx 9\%$  ( $9.41\pm 0.87\%$ ) μείωση της φωτοκαταλυτικής του δραστηρότητας μετά από πέντε επαναλαμβανόμενους κύκλους. Αυτές οι παρατηρήσεις πιστοποιούν τη σταθερότητα του σύνθετου φωτοκαταλύτη κατά τη διαδικασία της κυκλικής φωτοκατάλυσης της φαινόλης.





*Εικόνα 5. 26. Αποδοτικότητα επαναχρησιμοποίησης της σύνθετης σκόνης  $TiO_2/SiO_2$  μετά από 5 πειραματικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους.*

## Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>)

1. Moji, R.G.; Kroon, R.E.; Motloun, S.V.; Motaung, T.E.; Koao, L.F. Morphology, structural and luminescent properties of sol-gel synthesized SiO<sub>2</sub> powders co-doped with Sr<sup>2+</sup> and Tb<sup>3+</sup>. *Physica B Condens* **2020**, 580, 411817. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411817>
2. Tsoukleris, D.S.; Gatou, M.-A.; Lagopati, N.; Sygellou, L.; Christodouleas, D.C.; Falaras, P.; Pavlatou, E.A. Chemically Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysts as an Alternative Disinfection Approach for Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents. *Water* **2023**, 15, 2052. <https://doi.org/10.3390/w15112052>.
3. Eddy, D. R.; Ishmah, S. N.; Permana, M. D.; Firdaus, M. L.; Rahayu, I.; El-Badry, Y. A.; Hussein, E. E.; El-Bahy, Z. M. Photocatalytic phenol degradation by silica-modified titanium dioxide. *Applied Sciences* **2021**, 11 (19). <https://doi.org/10.3390/app11199033>
4. Tayade, R.J., Surolia, P. K., Kulkarni, R. G., Jasra, R.V. Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub>. *STAM* **2007**, 8(6), 455-462. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2007.05.006>
5. Phomma, S.; Wutikhun, T.; Kasamechonchung, P.; Eksangsri, T.; Sapcharoenkun, C. Effect of Calcination Temperature on Photocatalytic Activity of Synthesized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Wet Ball Milling Sol-Gel Method. *Appl. Sci.* **2020**, 10, 993. <https://doi.org/10.3390/app10030993>.
6. Zhang, H.; Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 15, 3481-3487. <https://doi.org/10.1021/jp000499j>.
7. Limón-Rocha, I.; Guzmán-González, C.A.; Anaya-Esparza, L.M.; Romero-Toledo, R.; Rico, J.L.; González-Vargas, O.A.; Pérez-Larios, A. Effect of the Precursor on the Synthesis of ZnO and Its Photocatalytic Activity. *Inorganics* **2022**, 10, 16. <https://doi.org/10.3390/inorganics10020016>
8. Levin, A.A.; Narykova, M.V.; Lihachev, A.I.; Kardashev, B.K.; Kadomtsev, A.G.; Brunkov, P.N.; Panfilov, A.G.; Prasolov, N.D.; Sultanov, M.M.; Kuryanov, V.N.; Tyshkevich, V.N. Modification of the Structural, Microstructural, and Elastoplastic Properties of Aluminum Wires after Operation. *Metals* **2021**, 11, 1955. <https://doi.org/10.3390/met11121955>.
9. Eddy, D.R.; Ishmah, S.N.; Permana, M.D.; Firdaus, M.L. Synthesis of Titanium Dioxide/Silicon Dioxide from Beach Sand as Photocatalyst for Cr and Pb Remediation. *Catalysts* **2020**, 10, 1248. <https://doi.org/10.3390/catal10111248>

10. Prabhu, R.R.; Abdul Khadar, M. Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman spectroscopy. *Bull Mater Sci* **2008**, *31*, 511–515. <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0080-7>.
11. Tripathi, A.K.; Singh, M.K.; Mathpal, M.C.; Mishra, S.K.; Agarwal, A. Study of structural transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its optical properties. *J. Alloys Compd.* **2013**, *549*, 114-120. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.012>.
12. Reddy, A.J.; Kokila, M.K.; Nagabhushana, H.; Chakradhar, R.P.S.; Shivakumara, C.; Rao, J.L.; Nagabhushana, B.M. Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*(17), 5349-5355. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.043>
13. Šćepanović, M.; Aškrabić, S.; Berec, V.; Golubović, A.; Dohčević-Mitrović, Z.; Kremenović, A.; Popović, Z.V. Characterization of La-Doped TiO<sub>2</sub> Nanopowders by Raman Spectroscopy. *Acta Phys. Pol.* **2009**, *115*(4), 771-774. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.115.771>.
14. Zanatta, A. R. A fast-reliable methodology to estimate the concentration of rutile or anatase phases of TiO<sub>2</sub>. *AIP Advances* **2017**, *7*, 075201. <https://doi.org/10.1063/1.4992130>.
15. Jasinski, J.J.; Lubas, M.; Suchorab, K.; Gawęda, M.; Kurpaska, L.; Brykala, M.; Kosinska, A., Sitarz, M., Jagielski, J. Qualitative and semi-quantitative phase analysis of TiO<sub>2</sub> thin layers by Raman imaging. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1260*, 132803. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132803>.
16. Lu, X.; Lv, X.; Sun, Z.; Zheng, Y. Nanocomposites of poly(l-lactide) and surface-grafted TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and characterization. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*(8), 2476-2481. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.06.002>.
17. Praveen, P.; Viruthagiri, G.; Mugundan, S.; Shanmugam, N. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles – Synthesized via sol–gel route. *SAA.* **2014**, *117*, 622-629. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.037>.
18. Olurode, K.; Neelgund, G. M.; Oki, A.; Luo, Z. A facile hydrothermal approach for construction of carbon coating on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *SAA* **2012**, *89*, 333-336. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.12.025>.
19. Degen, T.; Sadki, M.; Bron, E.; König, U.; Nénert, G. The HighScore suite. *Powder Diffraction* **2014**, *29*(S2), S13 - S18. <https://doi.org/10.1017/S0885715614000840>.
20. Pudukudy, M.; Yaakob, Z.; Narayananc, B.; Gopalakrishnan, A.; Tasirin, S.M. Facile synthesis of bimodal mesoporous spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials and their structural

- properties. *Superlattices Microstruct.* **2013**, 64, 15-26.  
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.09.012>.
21. Danhier, F.; Lecouturier, N.; Vroman, B.; Jérôme, C.; Marchand-Brynaert, J.; Feron, O.; Préat, V. Paclitaxel-loaded PEGylated PLGA-based nanoparticles: in vitro and in vivo evaluation. *J Control Release.* **2009**, 133(1):11-7.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2008.09.086>.
  22. Cheng, Y.; Luo, F.; Jiang, Y.; Li, F.; Wei, C. The effect of calcination temperature on the structure and activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite catalysts derived from titanium sulfate and fly ash acid sludge. *Colloids Surf.* **2018**, 554, 81-85.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.032>.
  23. Galata, E.; Georgakopoulou, E.A.; Kassalia, M.-E.; Papadopoulou-Fermeli, N.; Pavlatou, E.A. Development of Smart Composites Based on Doped-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Visible Light Anticancer Properties. *Materials* **2019**, 12, 2589.  
<https://doi.org/10.3390/ma12162589>.
  24. Sun, M.; Fang, Y.; Suna, S.; Wang, Y. Surface co-modification of TiO<sub>2</sub> with N doping and Ag loading for enhanced visible-light photoactivity. *RSC Adv.* **2016**, 6, 12272-12279. <https://doi.org/10.1039/C5RA23593F>.
  25. Babyszko, A.; Wanag, A.; Sadłowski, M.; Kusiak-Nejman, E.; Morawski, A.W. Synthesis and Characterization of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> as Photocatalyst on Methylene Blue Degradation. *Catalysts* **2022**, 12, 1372. <https://doi.org/10.3390/catal12111372>.
  26. Motamedi, Yerushalmi, Haghghat, Chen, 2022. Recent developments in photocatalysis of industrial effluents: A review and example of phenolic compounds degradation. *Chemosphere*, 296, 133688.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133688>
  27. Uribe-López, M.C.; Hidalgo-López, M.C.; López-González, R.; Frías-Márquez, D.M.; Núñez-Nogueira, G.; Hernández-Castillo, D.; Alvarez-Lemus, M.A. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2021, 404, 112866.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112866>.
  28. Peter, I. J.; Praveen, E.; Vignesh, G.; Nithiananthi, P. ZnO nanostructures with different morphology for enhanced photocatalytic activity. *Mater. Res. Express* 2017, 4, 124003. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9d5d>.
  29. Gatou, M.-A.; Lagopati, N.; Vagena, I.-A.; Gazouli, M.; Pavlatou, E.A. ZnO Nanoparticles from Different Precursors and Their Photocatalytic Potential for Biomedical Use. *Nanomaterials* **2023**, 13, 122.  
<https://doi.org/10.3390/nano13010122>

30. Rasalingam, S.; Wu, C.M.; Koodali, R.T. Modulation of pore sizes of titanium dioxide photocatalysts by a facile template free hydrothermal synthesis method: implications for photocatalytic degradation of rhodamine B. *ACS Appl Mater Interfaces*. **2015**, 7(7):4368-80. <https://doi.org/10.1021/am508883f>.
31. Trenczek-Zajac, A.; Synowiec, M.; Zakrzewska, K.; Zazakowny, K.; Kowalski, K.; Dziedzic, A.; Radecka, M. Scavenger-Supported Photocatalytic Evidence of an Extended Type I Electronic Structure of the TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interface. *ACS Appl Mater Interfaces*. **2022**, 14(33):38255-38269. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c06404>.
32. Farhadian, N.; Akbarzadeh, R.; Pirsaeheb, M.; Jen, T.-C.; Fakhri, Y.; Asadi, A. Chitosan modified N, S-doped TiO<sub>2</sub> and N, S-doped ZnO for visible light photocatalytic degradation of tetracycline. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 132, 360-373. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.217>.
33. Niu, P.; Wu, G.; Chen, P.; Zheng, H.; Cao, Q.; Jiang, H. Optimization of Boron Doped TiO<sub>2</sub> as an Efficient Visible Light-Driven Photocatalyst for Organic Dye Degradation With High Reusability. *Front. Chem.* **2020**, 8, 172. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00172>.
34. Li, H.; Yao, Y.; Yang, X.; Zhou, X.; Lei, R.; He, S. Degradation of Phenol by Photocatalysis Using TiO<sub>2</sub>/Montmorillonite Composites Under UV Light. *Research Square* **2021**, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-848926/v1>.
35. Sobczyński, A.; Duczmal, Ł.; Zmudziński, W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO<sub>2</sub>: an attempt to solve the reaction mechanism. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, 213(2), 225-230. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.12.006>

## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>:

### Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

#### 6.1. Συμπεράσματα

Η φωτοκατάλυση, χρησιμοποιώντας ημιαγωγούς, όπως το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική αποτελεσματική μέθοδο για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων, όπως χρωστικές και φαινόλες, από το νερό και τα λύματα. Περιλαμβάνει την ενεργοποίηση του  $\text{TiO}_2$  από την υπεριώδη ή την ορατή ακτινοβολία για τη δημιουργία δραστικών ριζών οξυγόνου (ROS), που μπορούν να οξειδώσουν και τελικά να αποδομήσουν/ανοργανοποιήσουν πλήρως τους οργανικούς ρύπους σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ .

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), που συντέθηκε μέσω μιας εύκολης προσέγγισης sol-gel, χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση του  $\text{TiO}_2$  μέσω της μεθόδου του υγρού εμποτισμού, σε γραμμομοριακή αναλογία 7:1 ( $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ ), με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σύνθετης νανοσκόνης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  και στόχο να επεκταθεί το εύρος φωτοενεργοποίησης του  $\text{TiO}_2$  στην περιοχή του ορατού φάσματος της ακτινοβολίας.

Η επιτυχής τροποποίηση του  $\text{TiO}_2$  με τη χρήση  $\text{SiO}_2$ , επιβεβαιώθηκε μέσω της ανάλυσης FTIR και της παρουσίας δεσμών Si-O-Si στη σύνθετη σκόνη. Η νανοσκόνη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  αποτελούταν αποκλειστικά από την κρυσταλλική φάση του ανατάση  $\text{TiO}_2$  και εμφάνισε ενισχυμένη κρυσταλλικότητα (85.22%), καθώς και μειωμένη τιμή ενεργειακού διάκενου ( $E_g=3.18$  eV), σε αντίθεση με τον καθαρό καταλύτη  $\text{TiO}_2$ . Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών του σύνθετου καταλύτη που παράχθηκε βρέθηκε να είναι ίσο με 1.8 nm.

Αρχικά, ο σύνθετος καταλύτης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  μελετήθηκε σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα ως προς την αποδόμηση υδατικού διαλύματος RhB υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Η σύνθετη νανοσκόνη παρουσίασε εξαιρετική αποτελεσματικότητα, οδηγώντας σε συνολική (100%) αποδόμηση της RhB εντός 210 min, όταν τα καθαρά  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$  πέτυχαν σημαντικά χαμηλότερα ποσοστά αποδόμησης στην ίδια διάρκεια ( $45.01\pm 1.17\%$  και  $43.49\pm 0.89\%$ , αντίστοιχα). Αυτά τα αποτελέσματα υποστηρίχθηκαν επιπλέον από τα δεδομένα που αποκτήθηκαν μέσω της ανάλυσης TOC. Η κινητική μελέτη για τη φωτοαποδόμηση της RhB υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας περιγράφηκε αρτιότερα από το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, ενώ η φαινόμενη σταθερά ρυθμού ( $k_1$ ) του  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ήταν έως και 3 φορές εκείνη του καθαρού  $\text{TiO}_2$  και περισσότερο από 9 φορές εκείνη του  $\text{SiO}_2$ . Για την επιβεβαίωση της ανθεκτικότητας του παρασκευασμένου σύνθετου υλικού, πραγματοποιήθηκαν πέντε διαδοχικές δοκιμές επαναχρησιμοποίησης, αποδεικνύοντας τη σταθερότητα του σύνθετου υλικού  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , καθώς η απώλεια της φωτοκαταλυτικής του δραστηριότητας ήταν ίση με  $7.16\pm 0.83\%$ .

Στη συνέχεια, η φωτοκαταλυτική απόδοση του σύνθετου υλικού  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  δοκιμάστηκε ως προς την αποδόμηση της φαινόλης χρησιμοποιώντας επίσης ορατή ακτινοβολία. Σε αυτή την περίπτωση, ο καταλύτης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  πέτυχε  $49.13 \pm 0.79\%$  αποδόμηση της φαινόλης εντός της χρονικής περιόδου των 210 min, κατά την οποία έφτασε σε πλήρη αποδόμηση όταν η RhB ήταν ο υπό μελέτη ρύπος, αποδεικνύοντας έτσι ότι ο σύνθετος καταλύτης εμφάνισε επιλεκτική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ως προς την αποσύνθεση της RhB. Ωστόσο, δεδομένων των αποτελεσμάτων, ο τροποποιημένος με  $\text{SiO}_2$  καταλύτης διοξειδίου του τιτανίου παρουσίασε ενισχυμένη φωτο-αποδόμηση της φαινόλης ( $64.95 \pm 1.94\%$ ), σε σύγκριση με τα καθαρά  $\text{TiO}_2$  και  $\text{SiO}_2$  που έφτασαν σε ποσοστά αποδόμησης ίσα με  $\approx 42\%$  και  $\approx 40\%$  εντός 270 min, αντίστοιχα. Ένα κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης προέκυψε επίσης ως το βέλτιστο από την κινητική μελέτη φωτοκατάλυσης της φαινόλης. Οι δοκιμές επαναχρησιμοποίησης επαλήθευσαν τη φωτο-ανθεκτικότητα του σύνθετου υλικού ( $\approx 9\%$  απώλεια αποτελεσματικότητας), όταν χρησιμοποιήθηκε η φαινόλη ως εξεταζόμενος ρύπος.

Σύμφωνα με τη μελέτη του μηχανισμού φωτοκατάλυσης, τα  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\text{h}^+$  και  $\text{e}^-$  προτάθηκαν να αποτελούν τα κύρια είδη ROS που είναι υπεύθυνα για τη φωτοαποδόμηση της RhB υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, υποδεικνύοντας δυνητικά μηχανισμό καταστολής ανασυνδυασμού οπών/ζευγών ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση της φαινόλης, αντίστοιχες μελέτες και πειραματικά δεδομένα, απέδειξαν ότι οι ρίζες  $\bullet\text{OH}$  αποτελούν τα ενεργά είδη που εμπλέκονται στη φωτοκαταλυτική της αποδόμηση.

Συμπερασματικά, ο στόχος της παρούσας μελέτης ήταν η σύνθεση μιας σύνθετης νανοσκόνης, που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο sol-gel ( $\text{TiO}_2$ ) και υγρού εμποτισμού ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), παρουσιάζοντας ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δράση προς την αποδόμηση οργανικών ενώσεων (RhB και φαινόλης), τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά σε βιομηχανικές εφαρμογές και φέρονται να χαρακτηρίζονται ως επιβλαβή τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το υδάτινο οικοσύστημα. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε μια προσπάθεια απεικόνισης του μηχανισμού φωτοκατάλυσης της φαινόλης από τον σύνθετο καταλύτη υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, καθώς ο μηχανισμός αυτός δεν έχει ακόμη πλήρως χαρτογραφηθεί.

## 6.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Υπό το φως των ευρημάτων της τρέχουσας μελέτης σχετικά με τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης και της RhB χρησιμοποιώντας τη σύνθετη νανοσκόνη  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  υπό ορατό φως, αρκετές πτυχές του εγχειρήματος απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση ώστε να προωθηθεί η κατανόησή μας και να βελτιστοποιηθεί η φωτοκαταλυτική διαδικασία.

Συγκεκριμένα, η διερεύνηση των μηχανισμών της διαδικασίας φωτοκαταλυτικής αποδόμησης θα ήταν πολύτιμη. Όπως συζητήθηκε νωρίτερα, ο μηχανισμός αποδόμησης της φαινόλης δεν είναι εντελώς ξεκάθαρος και πιο συγκεκριμένες έρευνες θα πρέπει να διεξαχθούν

προς την εξακρίβωση του μηχανισμού αυτού. Αυτό θα μπορούσε να περιλαμβάνει εξέταση του νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  με φασματοσκοπία XPS για να διαπιστωθεί ο αριθμός οξειδωσης των στοιχείων Ti και Si καθώς και σύνδεσή τους με το οξυγόνο. Επίσης θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν ενδεδειγμένες κινητικές μελέτες και με άλλα προτεινόμενα μοντέλα για την αποσαφήνιση των βημάτων καθορισμού του ρυθμού, των δραστικών ενδιάμεσων και των οδών αποδόμησης.

Αν και ο σύνθετος φωτοκαταλύτης  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη έδειξε πολλά υποσχόμενη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, η διερεύνηση διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης, η μεταβολή των αναλογιών  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  ή ακόμη και η ενσωμάτωση άλλων προσμίξεων μπορεί ενδεχομένως να ενισχύσει τη φωτοκαταλυτική απόδοση του υλικού. Η ανάπτυξη νέων σύνθετων δομών θα μπορούσε επίσης να διερευνηθεί για να μεγιστοποιηθεί η απορρόφηση φωτός και να προωθηθεί ο διαχωρισμός φορτίου. Ταυτόχρονα, διαφορετικές πηγές φωτός θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν, ώστε να μελετηθεί η ενδεχόμενη καλύτερη αποδοτικότητα της διεργασίας κάτω από διαφορετικές πηγές ακτινοβολίας.

Τέλος, η διεξαγωγή πειραμάτων φωτοκαταλυτικής αποδόμησης χρησιμοποιώντας πραγματικά, βιομηχανικά δείγματα νερού ή/και λύματα που περιέχουν πολύπλοκους ρύπους θα ήταν ζωτικής σημασίας για την αξιολόγηση της πρακτικής εφαρμογής του σύνθετου υλικού. Η διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων ποιότητας του νερού, όπως το pH, η θερμοκρασία, το διαλυμένο οξυγόνο και η παρουσία άλλων οργανικών ή ανόργανων ρύπων, θα παρείχε πολύτιμες πληροφορίες για την απόδοση του υλικού υπό ρεαλιστικές συνθήκες.

Αντιμετωπίζοντας αυτούς τους ερευνητικούς τομείς, μπορούμε να προωθήσουμε περαιτέρω την κατανόηση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της φαινόλης και της RhB χρησιμοποιώντας σύνθετα υλικά  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  υπό την επίδραση ορατής ή μη ακτινοβολίας και να ανοίξουμε τον δρόμο για την ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών και πρακτικών φωτοκαταλυτικών συστημάτων για την επεξεργασία νερού, αλλά και λυμάτων, καθώς και για την περιβαλλοντική βιωσιμότητα της σύγχρονης βιομηχανίας.