



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΑΘΑΝΑΣΕΚΟΥ Π. ΧΡΥΣΟΥΛΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ
ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ
ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΑΘΗΝΑ 2012

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Κων/νος Κορδάτος, Επίκουρος Καθηγητής Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ,
(επιβλέπων)

Βασιλεία Κασελούρη-Ρηγοπούλου, Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Αγγελική Μουτσάστου, Καθηγήτρια., Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Κωνσταντίνος Κορδάτος, Επίκουρος Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Βασιλεία Κασελούρη-Ρηγοπούλου, Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Αγγελική Μουτσάστου, Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Γεώργιος Ρωμανός, Ερευνητής Β', Ινστ. Φυσικοχημείας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε 'Δημόκριτος'

Φώτιος Κατσαρός, Ερευνητής Β', Ινστ. Φυσικοχημείας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε 'Δημόκριτος'

Κωνσταντίνα Κόλλια, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Στυλιανός Χαμηλάκης, Επίκουρος Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Ευχαριστίες

Τις θερμές ευχαριστίες μου απευθύνω σε όλους εκείνους που συνέβαλαν ουσιαστικά, άμεσα ή έμμεσα, στην ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Αρχικά, οφείλω να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κ.Βασιλεία Ρηγοπούλου, αρχική επιβλέπουσα της διατριβής και τον μετέπειτα επιβλέποντα επίκουρο καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο, που μου παρείχαν τη δυνατότητα εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Τον κύριο όγκο ευχαριστιών οφείλω στον Δρ Γεώργιο Ρωμανό, ερευνητή Β΄ του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος', χωρίς του οποίου τις γνώσεις, την επίβλεψη και την επιμονή θα ήταν ανέφικτο να διεξαχθεί η παρούσα διατριβή, καθώς και τις καταλυτικές του παρατηρήσεις κατά το στάδιο της συγγραφής.

Ευχαριστώ ιδιαίτερος τον Δρ. Νικόλαο Κανελλόπουλο, διευθυντή του Εργαστηρίου MESL (*Membranes and Materials for Environmental Separations Laboratory*) και νυν Πρόεδρο του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος', που με εμπιστεύτηκε και με συμπεριέλαβε στην εργαστηριακή του ομάδα από το 2003.

Ευχαριστίες οφείλω στο διευθυντή του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος', Δρ. Πολύκαρπο Φαλάρα, για τη συμβολή του στην περάτωση του πειραματικού σκέλους της διατριβής.

Ευχαριστώ πολύ τον Δρ. Φώτη Κατσαρό, ερευνητή Β΄ του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος', για τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε καθώς και για την εκμάθηση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

Ευγνώμων νιώθω προς όλα τα μέλη του Εργαστηρίου μας, τον Ανδρέα, το Σέργιο, το Βαγγέλη Κ., το Γιώργο Π., το Νίκο Κ. για τη βοήθεια, τη μετάδοση εργαστηριακής εμπειρίας, και την αλληλεγγύη που μου προσέφερε ο καθένας ξεχωριστά.

Τέλος, ευχαριστώ του γονείς μου, Παναγιώτη και Γιώτα, για τις κατάλληλες συνθήκες που δημιούργησαν εδώ και 32 χρόνια ώστε να μπορώ να βρίσκομαι τώρα σε αυτή τη θέση και το σύζυγό μου, Χρήστο, για τη γενναιόδωρη στήριξη.

A c k n o w l e d g m e n t s

Η παρούσα διατριβή χρηματοδοτήθηκε εν μέρει από το Ερευνητικό Πρόγραμμα με ακρωνύμιο “CleanWater” (no. 227017) του 7^{ου} Προγράμματος Πλαισίου της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (NMP-Environment FP7/2007-2013)

Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά που προέκυψαν από τη διατριβή

C.P. Athanasekou, S.K. Papageorgiou, V. Kaselouri, F.K. Katsaros, N.K. Kakizis, A.A. Sapalidis, N.K. Kanellopoulos, Development of hybrid alginate/ceramic membranes for Cd²⁺ removal, **Microporous and Mesoporous Materials** **120** (2009) **154–164**

C.P. Athanasekou, G.E. Romanos, K. Kordatos, V. Kasselouri-Rigopoulou, N.K. Kakizis, A.A. Sapalidis Grafting of alginates on UF/NF ceramic membranes for wastewater treatment, **Journal of Hazardous Materials** **182** (2010) **611–623**

G.Em. Romanos, C.P. Athanasekou, F.K. Katsaros, N.K. Kanellopoulos, D.D. Dionysiou, V. Likodimos, P. Falaras, Double-side active TiO₂-modified nanofiltration membranes in continuous flow photocatalytic reactors for effective water purification, **Journal of Hazardous Materials** **211–212** (2012) **304–316**

Chrysoula P. Athanasekou, George E. Romanos, Andreas A. Sapalidis and Nick K. Kanellopoulos, Ceramic-supported Alginate Adsorbent for the Removal of Heavy Metal Ions, **Adsorption Science & Technology** **2010 Volume 28 Number 3**, **236-256**

C.P. Athanasekou, G.E. Romanos, F.K. Katsaros, K. Kordatos, V. Likodimos, P. Falaras, Very efficient composite titania membranes in hybrid ultrafiltration/photocatalysis water treatment processes, **Journal of Membrane Science** **392–393** (2012) **192–203**

S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Favvas, G. Em. Romanos, C.P. Athanasekou, K.G. Beltsios, O.I. Tziialla, P. Falaras, Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment processes **Water Research** **46** (2012) **1858 - 1872**

Περιεχόμενα

Σελ.

Abstract

Ευχαριστίες – Acknowledgments

Εισαγωγή - Σκοπός της εργασίας

Θεωρητικό Μέρος

1. Η τεχνολογία μεμβρανών στην επεξεργασία νερού	1
1.1. Ταξινόμηση διεργασιών μεμβράνης βάσει του μεγέθους των ρυπαντών	1
1.1.1 Μικροδιήθηση MF	2
1.1.2 Υπερδιήθηση UF	2
1.1.3 Νανοδιήθηση NF	3
1.1.4 Αντίστροφη Όσμωση RO	3
1.1.5 Ηλεκτροδιάλυση	4
1.1.6 Απόσταξη μεμβράνης	4
1.2. Διεργασίες μεμβράνης με κινούσα δύναμη την διαφορά πίεσης	5
1.2.1. Διεργασίες διήθησης με εφαπτομενική ροή (Cross – Flow filtration)	5
1.2.2. Διεργασίες διήθησης με κατά μέτωπο ροή (Flow-Through filtration)	5
1.3. Κεραμικές μεμβράνες Υπερδιήθησης και Νανοδιήθησης	6
1.3.1. Τρόποι παρασκευής	6
1.3.2. Κεραμικές μεμβράνες Υπερδιήθησης - Νανοδιήθησης – Εφαρμογές	8
1.4. Μηχανισμοί διάχυσης αερίων σε μεσο/μακροπορώδεις μεμβράνες	9
1.4.1. Μηχανισμός Ιξώδους ροής (Poiseuille) εντός μεμονωμένου πόρου	10
1.4.2. Μηχανισμός Knudsen εντός μεμονωμένου πόρου	11
1.4.3. Επέκταση σε πορώδη μέσα	12
1.4.4. Διάχυση σε Μικροπορώδεις μεμβράνες	13
1.4.5. Συνεισφορά Επιφανειακής διάχυσης	14
1.5. Μηχανισμοί Διάχυσης Υγρών σε πορώδεις μεμβράνες	15
1.5.1. Παράγοντες που επηρεάζουν τη ροή μέσα από μεμβράνες υπερδιήθησης	16
1.5.2. Πόλωση συγκέντρωσης	16
1.5.3. Υποβάθμιση μεμβράνης ή φαινόμενο επικαθίσεων (fouling)	17
1.6. Τροποποίηση μεμβρανών	17
1.6.1. Αλγινικό Οξύ	17
1.6.2. Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD)	20
2. Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης για την επεξεργασία νερού	21
2.1. Ετερογενής Φωτοκατάλυση	21
2.2. Διοξειδίο του Τιτανίου (Τιτανία)	23
2.2.1. Μηχανισμός οξειδωσης	25
2.2.2. Εμπλουτισμός (Doping)	26
2.2.3. Φωτοεπαγόμενη Υδροφιλοκότητα	27
2.3. Τύποι φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων	29
2.3.1. Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης	29
2.3.2. Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες σταθεροποιημένου καταλύτη	30
2.3.3. Σύγκριση αντιδραστήρων κινητού και σταθεροποιημένου καταλύτη	30
2.4. Επιλογή οργανικού ρύπου για πειράματα φωτοκατάλυσης	31

Πειραματικό Μέρος

3. Συσκευές χαρακτηρισμού μεμβρανών	32
3.1. Σταθμικό σύστημα προσρόφησης ατμών	32
3.2. Μικροσκοπία ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM-EDAX)	33
3.3. Φασματοσκοπία Raman	35
3.4. Στοιχειακός αναλυτής	37
3.5. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης	37
3.6. Ποροσιμετρία Υδραργύρου	38
3.7. Ποροσιμετρία Υγρού Αζώτου	39
4. Συσκευές τροποποίησης και μελέτης της απόδοσης μεμβρανών	42
4.1. Ολοκληρωτικό σύστημα ανάπτυξης υβριδικών μεμβρανών αλγινικού/κεραμικού υποστρώματος / μέτρησης διαπερατότητας νερού και της απόδοσης σε απομάκρυνση Cd^{2+}	42
4.2. Αντιδραστήρας χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) / μέτρησης διαπερατότητας, υψηλών θερμοκρασιών	44
4.2.1. Τρόποι λειτουργίας και πρωτοτυπίες	44
4.2.2. Βαθμονόμηση αντιδραστήρα – Θερμοκρασιακό προφίλ	45
4.3. Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας μεμβράνης συνεχούς ροής	46
4.3.1. Τεχνικά χαρακτηριστικά - Πρωτοτυπία	46
4.3.2. Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας μεμβράνης - επέκταση	48
5. Ανάπτυξη μεμβρανών	51
5.1. Υβριδικές μεμβράνες ‘Νανοδιήθησης/Ρόφησης μετάλλων’	51
5.1.1. Ανάπτυξη μεμβρανών με φυσικό εμποτισμό πολυσακχαρίτη μέσω διήθησης διαλύματος του υπό κενό	51
5.1.2. Ανάπτυξη μεμβρανών με φυσικό εμποτισμό πολυσακχαρίτη μέσω διεργασίας συνεχούς ροής	52
5.1.3. Ανάπτυξη μεμβρανών με χημική δέσμευση του αλγινικού	53
5.1.3.1. Ενεργοποίηση υποστρώματος	53
5.1.3.2. Τροποποίηση υποστρώματος	54
5.1.3.3. Έλεγχος έκτασης σιλιανοποίησης μέσω επιφανειακής τιτλοδότησης	59
5.2. Ανάπτυξη μεμβρανών Τιτανίας διπλής επικάλυψης	57
5.2.1. Εναπόθεση νανοσωματιδίων Τιτανίας	58
5.2.2. Ανάπτυξη υπέρλεπτων υμενίων TiO_2 με διαδοχική εναπόθεση	58
5.2.3. Υβριδικές κοίλες ίνες ‘Τιτανίας / Πολυμερούς’	59

Αποτελέσματα – Συζήτηση

6. Υβριδικές μεμβράνες ‘Νανοδιήθησης / Ρόφησης μετάλλων’	61
6.1. Μορφολογία υποστρωμάτων	61
6.1.1. SEM απεικονίσεις υποστρωμάτων	61
6.1.2. Ποροσιμετρία Υδραργύρου υποστρωμάτων νανοδιήθησης	61
6.1.3. Διαπερατότητα αερίων σε μη τροποποιημένες μεμβράνες	62
6.2. Αποτελέσματα ενεργοποίησης κεραμικού υποστρώματος	65

6.3.	Αποτελέσματα διαπερατότητας νερού και απόδοσης κατακράτησης Cd ²⁺ των μη τροποποιημένων μεμβρανών	66
6.3.1.	Αποτελέσματα μετρήσεων διαπερατότητας νερού	68
6.3.2.	Απόδοση μη τροποποιημένων μεμβρανών σε απομάκρυνση Cd ²⁺	70
6.3.3.	Σύγκριση αποδόσεων μη τροποποιημένων μεμβρανών μετρημένων με τις τεχνικές κατά μέτωπο (FT) και εφαπτομενικής ροής (CF)	71
6.4.	Μεμβράνες αλγινικού οξέως /κεραμικού υποστρώματος ανεπτυγμένες με φυσικό εμποτισμό πολυσακχαρίτη μέσω διήθησης διαλύματός του υπό κενό	73
6.4.1.	Αποτελέσματα ποροσιμετρίας υδραργύρου	73
6.4.2.	Αποτελέσματα EDAX	74
6.4.3.	Αποτελέσματα διαπερατότητας νερού/απόδοσης απομάκρυνσης Cd ²⁺	75
6.4.3.1.	Πειράματα ροής κατά μέτωπο (FT)	75
6.4.3.2.	Πειράματα εφαπτομενικής ροής (CF)	78
6.4.4.	Όξινη αναγέννηση μεμβρανών - εκρόφιση μετάλλων	80
6.5.	Μεμβράνες αλγινικού οξέως/κεραμικού υποστρώματος, ανεπτυγμένες με φυσικό εμποτισμό πολυσακχαρίτη μέσω διεργασίας συνεχούς ροής	82
6.5.1.	Υπολογισμός φορτίου αλγινικού	82
6.5.2.	Συγκριτική αποτίμηση απόδοσης μεμβρανών τροποποιημένων με φυσικό εμποτισμό συνεχούς ροής, σε απομάκρυνση Cd ²⁺ με ροή εφαπτομενική	84
6.5.3.	Αποτελέσματα διαπερατότητας νερού και απόδοσης κατακράτησης πολυσυστατικού μίγματος βαρέων μετάλλων	89
6.6.	Μεμβράνες αλγινικού οξέως/κεραμικού υποστρώματος ανεπτυγμένες με χημική δέσμευση πολυσακχαρίτη	9
6.6.1.	Αποτελέσματα SEM μεμβρανών χημικής δέσμευσης	91
6.6.2.	Αποτελέσματα EDAX μεμβρανών χημικής εναπόθεσης	92
6.6.3.	Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης- επιφανειακής τιτλοδότησης	93
6.6.4.	Αποτελέσματα διαπερατότητας νερού και απόδοσης κατακράτησης Cd ²⁺ μεμβρανών ανεπτυγμένων με χημική εναπόθεση	97
7.	Αποτελέσματα Υβριδικών Μεμβρανών NF-UF / Φωτοκατάλυση	99
7.1.	Μεμβράνες Τιτανίας ανεπτυγμένες με εναπόθεση σωματιδίων	100
7.1.1.	Απεικονήσεις SEM	100
7.1.2.	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας UV-Vis	102
7.1.3.	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman	103
7.1.4.	Διαπερατότητα μεμβρανών νανοσωματιδίων TiO ₂	104
7.1.5.	Εξέλιξη διαπερατότητας H ₂ O κατά τα φωτοκαταλυτικά πειράματα	19
7.1.6.	Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης – πειράματα διαλείποντος έργου (batch) – Εξαγωγή σταθεράς αντίδρασης	111
7.1.7.	Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης σε διεργασία συνεχούς ροής με ακτινοβολία μόνο της εσωτερικής επιφάνειας	114
7.1.8.	Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης ΠΜ σε διεργασία συνεχούς ροής με UV ακτινοβολία της μεμβράνης εντός και εκτός	118
7.2.	Μεμβράνες Τιτανίας ανεπτυγμένες με την τεχνική διαδοχικής εναπόθεσης υπέρλεπτων υμενίων	119
7.2.1.	Αποτελέσματα διαπερατότητας αερίων	119
7.2.2.	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman	120
7.2.3.	Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης – Πειράματα Διαλείποντος έργου (batch) – Εξαγωγή σταθεράς αντίδρασης	122
7.2.4.	Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης σε διεργασία συνεχούς ροής με UV ακτινοβολία της μεμβράνης εντός & εκτός	123
7.2.5.	Εξέλιξη διαπερατότητας κατά τα φωτοκαταλυτικά πειράματα	124

7.2.6. Συγκριτική αποτίμηση της απόδοσης των παραχθέντων μεμβρανών κατά τις υβριδικές διεργασίες Φωτοκατάλυσης / Υπερδιήθησης	125
7.3. Υβριδικές κοίλες ίνες TiO ₂ /Αλγινικού οξέος'	128
7.3.1. Απεικονίσεις SEM	129
7.3.2. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού πορώδους δομής υβριδικών ινών - ποροσιμετρία LN2 – Διαπερατότητα αερίων	129
7.3.3. Σταθερότητα των υβριδικών ινών υπό UV ακτινοβολία	132
7.3.4. Επίδραση του πορώδους στην κινητική αντίδρασης αποδόμησης ΠΜ	133
7.3.5. Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς ροής με καταλυτικής μεμβράνης από CVD και υβριδικές ίνες τιτανίας/αλγινικού	135
7.3.6. Επίδραση των ινών στη διαπερατότητα των μεμβρανών	137
Σ υ μ π ε ρ ά σ μ α τ α	138
Βιβλιογραφία	141

A b s t r a c t

The aim of the work was to suggest a novel way of cleaning industry wastewater using ceramic membranes. The novel introduced technologies are a) Hybrid ceramic substrate/alginate membranes for heavy metal removal b) Photocatalytic ultrafiltration / nanofiltration membranes for simultaneous retention and degradation of organic mater.

The mechanism of heavy metal ion removal in one-step processes involving multi-layered tubular ultrafiltration and nanofiltration (UF/NF) membranes was investigated by conducting retention experiments in both flow-through and cross-flow modes. The prospect of the regeneration of the membranes through an acidic process was also examined and discussed. The UF/NF multi-layer tubular membranes (silica, zirconia and alumina) were functionalized with alginic acid, a natural organic polymer to develop hybrid inorganic/organic materials for continuous, single pass, wastewater treatment applications. Polymers of two different molecular weights (MW) were stabilized on the ceramic support via filtration followed by Ca^{2+} cross-linking, dropping the permeability value of about three and one orders of magnitude for the membranes modified by high 'MW' and low 'MW', respectively. The modified silica membranes exhibited higher retention factors R%, which was more than 99% for 200 ml yield of clean water from a feeding solution of 100 ppm in Cd^{2+} . Mercury intrusion measurements revealed that the high MW alginates had deposited mainly into larger pores of the α -alumina support (2.5 – 3 μm), while the low MW alginate could penetrate into all the succeeding intermediate layers. EDAX analysis revealed the existence of significant carbon content in both succeeding γ -alumina layers, probably because of the wide MW distribution of the high MW alginate.

Subsequently, the challenge laid in the induction of additional metal adsorption and improved regeneration capacity. This was accomplished by stabilizing alginates either into the pores or on the top-separating layer of the membrane via chemical (grafting) procedures. The materials developed by means of the filtration process exhibited a 25–60 % enhancement of their Cd^{2+} binding capacity, depending on the amount of the filtered alginate solution. The grafting process led to the development of alginate layers with adequate stability under acidic regeneration conditions, efficient water fluxes at moderate trans-membrane pressures and metal retention enhancement of 25–180 %, depending on the silane involved as grafting agent and the solvent of silanisation.

With the purpose to develop composite TiO₂ photocatalytic nanofiltration (NF) membranes for organic pollutant decomposition, two different chemical vapour deposition (CVD) based innovative approaches were applied. The first method involved pyrolytic decomposition of titanium tetraisopropoxide (TTIP) vapor and formation of TiO₂ nanoparticles through homogeneous gas phase reactions and aggregation of the produced intermediate species. The grown nanoparticles diffused and deposited on the surface of asymmetric NF alumina membrane tubes. The second proceeded through chemical vapour layer-by-layer deposition (LBL) of TiO₂. This technique comprised chemisorption or physisorption of the TTIP vapour and a subsequent oxidative treatment in order to promote heterogeneous surface reactions and generate new adsorption sites for the accomplishment of the successive adsorption/surface reaction steps.

The CVD reactor allowed for online monitoring of the carrier gas permeability during the treatment, providing a first insight on the pore efficiency and thickness of the formed photocatalytic layers, so thin TiO₂ deposits were developed on both membrane sides without sacrificing the high yield rates. Important innovation was also introduced in what concerns the photocatalytic performance evaluation. The membrane efficiency to photo degrade typical water pollutants, was evaluated in a continuous flow water purification device, applying UV irradiation on both membrane sides. The developed through the physisorption route composite NF membranes were highly efficient in the decomposition of methyl orange exhibiting low adsorption-fouling tendency and high water permeability.

Ca alginate polymer fibers were developed to effectively disperse and stabilize an efficient photocatalyst such as Degussa P-25 TiO₂ in their matrix. The biopolymer/TiO₂ fibers were prepared and tested either in the hydrogel non-porous form or in the highly porous aerogel form prepared by supercritical-CO₂ drying. Batch photocatalytic experiments showed that the hybrid fibers, exhibited high photocatalytic degradation rate which was not only faster than that of their non-porous analogues but also of the bulk P-25 TiO₂ powder. Furthermore the composite alginate/TiO₂ porous fibers were combined with CVD composed TiO₂ membranes in a continuous flow, photocatalytic/membrane ultrafiltration water treatment process for examining the capacity of the stabilised photocatalyst to inhibit the formation of toxic condensates at the retentate of the membrane cell, which, in fact, proved 84 % lower.

Εισαγωγή

Η εξασφάλιση ποιότητας υδάτων, σε εποχή βιομηχανικής ανάπτυξης που τροφοδοτεί με τεράστια ποσά ρυπαντών τον υδροφόρο ορίζοντα, απαιτεί νέες μεθόδους απορρύπανσης, υψηλής απόδοσης, οικονομικά και ενεργειακά συμφέρουσες. Τις τελευταίες δεκαετίες οι βιομηχανικοί διαχωρισμοί μεμβρανών έχουν καθιερωθεί σαν μια νέα οικογένεια αποδεκτών τεχνολογιών που συμπληρώνουν και συχνά υποκαθιστούν τις παραδοσιακές διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων όπως κροκίδωση, καθίζηση, φυγοκέντριση, παρέχοντας λύσεις σε ιδιαίτερος οξυμένα προβλήματα που αφορούν τη ρύπανση του περιβάλλοντος, την έλλειψη και την ποιότητα του νερού. Η εμπορική επιτυχία της τεχνολογίας μεμβρανών στηρίζεται στη συνεχή βελτίωσή τους όσον αφορά τα υλικά αλλά και τη διεργασία που την καθιστούν οικονομικά βιώσιμη και εφαρμόσιμη στην επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση αποβλήτων.

Τα ιόντα βαρέων μετάλλων αποτελούν την τοξικότερη μορφή μεταλλικών ρύπων αφού μέσω αντιδράσεων με τη ρίζα υδροξυλίου [HO[•]], προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και μεταλλάξεις που οδηγούν σε νεοπλασίες. Στη διεθνή βιβλιογραφία απαντάται πληθώρα μελετών [1,2,3,4,5] που αποδεικνύουν την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων που μελετώνται στην παρούσα διατριβή (κάδμιο, χαλκός, μόλυβδος). Το κάδμιο είναι παραπροϊόν της επεξεργασίας ορυκτών προς παραγωγή ψευδάργυρου και μολύβδου και βρίσκει ευρεία χρήση στις μπαταρίες νικελίου-καδμίου, ενώ επιχρίσματα καδμίου χρησιμοποιούνται στη ναυτιλία και την αεροναυπηγική καθώς προσδίδουν αντοχή στη διάβρωση σε ακραίες συνθήκες. Επίσης χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής σε πλαστικά και πρόσθετο σε χρώματα, φωσφορικά λιπάσματα, απορρυπαντικά και προϊόντα δύλισης πετρελαίου. Η τοξική του δράση αποδίδεται στην ομοιότητά του με τον ψευδάργυρο, ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τους βιολογικούς οργανισμούς. Προσλαμβάνεται από τον ανθρώπινο οργανισμό κυρίως μέσω του πόσιμου νερού (όριο συγκέντρωσης γύρω στα 10μg L⁻¹) απ' όπου προσλαμβάνονται κατά μέσο όρο 1μg/ημέρα, ενώ από τον αέρα προσλαμβάνονται περίπου 0,15μg/ημέρα. Ο χρόνος ημιζωής του στον ανθρώπινο οργανισμό είναι 10-30 έτη και εναποτίθεται σε ήπαρ, νεφρά και θυρεοειδή προκαλώντας νεφρικές διαταραχές, καρκίνο πνευμόνων, και οστικές δυσπλασίες.

Τα ανεπεξέργαστα απόβλητα βιομηχανίας ή γεωργίας περιέχουν οργανικούς ρύπους όπως βαφές, φαινόλες και φυτοφάρμακα, περί της τελικής διάθεσης των οποίων η νομοθεσία γίνεται όλο και πιο αυστηρή. Οι άζω-βαφές, που αποτελούν το

50–70% των διαθέσιμων σήμερα στην αγορά βαφών, συνιστούν περιβαλλοντικό ρύπο υψηλής επικινδυνότητας, καθώς περιέχουν στο μόριό τους από μια έως τρεις αζωομάδες –N=N–, και σχηματίζουν τοξικές αρωματικές αμίνες που ευθύνονται για καρκινογενέσεις. Η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να επιφέρει πλήρη οξειδωση οργανικών ρύπων χωρίς περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Στα πλεονεκτήματα της φωτοκατάλυσης συγκαταλέγονται το ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων, η χημική και βιολογική αδράνεια των καταλυτικών ημιαγωγών π.χ. TiO₂, το σχετικά χαμηλό κόστος των υλικών αυτών, η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίηση τους που μειώνει ακόμα το κόστος της όλης μεθόδου, χωρίς παράλληλα να επιβαρύνει το περιβάλλον περαιτέρω με χημικούς ρύπους, η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) προς ενεργοποίηση του καταλύτη.

Πίνακας 1: Σύγκριση μεταξύ των μεθόδων απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ύδατα

Μέθοδος	Μειονεκτήματα	Πλεονεκτήματα
Χημική καταβύθιση	Δύσκολος διαχωρισμός Απαιτεί μεγάλες συγκεντρώσεις Δημιουργία τοξικών αποβλήτων	Απλότητα Μικρό κόστος
Χημική οξείδωση/αναγωγή	Χρήση αντιδραστηρίων Ευαίσθητη σε αλλαγές συνθηκών	Παραλαβή μεταλλικών ουσιών
Ηλεκτροχημική κατεργασία	Ακριβή Απαιτεί μεγάλες συγκεντρώσεις	Ανάκτηση των ρύπων
Κατιονανταλλαγή	Ευαίσθητη σε σωματίδια Ακριβή	Παραλαβή καθαρού ύδατος
Διήθηση (NF/RO)	Εφαρμογή ψηλών πιέσεων/ Ακριβή Δημιουργία επικαθίσεων	Παραλαβή καθαρού ύδατος
Προσρόφηση	Όχι αρκετά αποτελεσματική	Αφθονία ροφητικών μέσων
Απόσταξη - Εξάτμιση	Ακριβή Δημιουργία τοξικών αποβλήτων	Παραλαβή καθαρού ύδατος

Ο συνδυασμός της φωτοκατάλυσης με την τεχνολογία μεμβρανών μπορεί να δώσει ώθηση στην επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση υδατικών αποβλήτων [6,7]. Οι μικροπορώδεις και μεσοπορώδεις ανόργανες μεμβράνες έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον στην επεξεργασία νερού, εξαιτίας της εξαιρετικής τους θερμικής και χημικής σταθερότητας και του πλεονεκτημάτος της επαναχρησιμοποίησης μετά από κάψιμο, σε σύγκριση με τις πολυμερικές [8,9]. Μεταξύ των φωτο καταλυτών εξέχουσα θέση κατέχει η TiO₂ [10, 11], που αντιμετωπίζει δραστικά τα βασικά μειονεκτήματα των τεχνολογιών μεμβράνης που είναι η παραγωγή τοξικού συμπυκνώματος και οι επικαθίσεις [12,13].

Η Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD) είναι μια διεργασία επεκτάσιμη σε μεγάλη κλίμακα και παρότι έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην ανάπτυξη μεμβρανών

πυριτίας για διαχωρισμούς αερίων [14,15,16,17], έχει μελετηθεί ελάχιστα ως προς την ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών μεμβρανών TiO_2 [18]. Η μέχρι σήμερα χρήση της στοχεύει κυρίως στο σχηματισμό φωτοκαταλυτικών στρωμάτων επί μη πορωδών υποστρωμάτων [19, 20] ή επί πορωδών υποστρωμάτων σε μορφή σκόνης [21,22]. Η φωτοκαταλυτική δράση μεμβρανών TiO_2 που προκύπτουν από διαδικασίες sol-gel, έχει αποτιμηθεί κυρίως εντός αντιδραστήρων διακοπτόμενης λειτουργίας [23, 24] ενώ δεν έχει γίνει χρήση της σε διεργασίες διήθησης εφαπτομενικής ροής. Ο συνδυασμός της τεχνολογίας μεμβρανών με φωτοκατάλυση έχει κυρίως μελετηθεί σε περιπτώσεις δυο ανεξάρτητων διεργασιών σε σειρά πχ αιώρημα φωτοκαταλυτικών νανοσωματιδίων ακολουθούμενο από διήθηση μεμβράνης [25, 26]. Ελάχιστες είναι οι ευρεσιτεχνίες που περιγράφουν λειτουργία αντιδραστήρων με χρήση μεμβράνης ταυτόχρονα ως φωτοκαταλυτικό και διηθητικό μέσο [27] και σε όλες τις περιπτώσεις η μεμβράνη φέρει μόνο μία φωτοκαταλυτικά ενεργή επιφάνεια.

Σκοπό της διατριβής αποτέλεσε ο σχεδιασμός, η παρασκευή, και η μελέτη συστημάτων μεμβρανών ικανών να απομακρύνουν από υδατικά διαλύματα τόσο ανόργανο φορτίο μεταλλικών ιόντων όσο και οργανικό φορτίο, εξασφαλίζοντας συγχρόνως μικρό κόστος παραγωγής, υψηλή απόδοση και ικανοποιητική διαθεσιμότητα στην αγορά.

Όσον αφορά τον καθαρισμό υδατικών αποβλήτων από μεταλλικά ιόντα, προτείνεται απλοποίηση των ισχυουσών τεχνολογιών μεμβράνης από διεργασίες δύο σταδίων σε ένα. Οι επικρατέστερες μέχρι στιγμής τεχνικές απομάκρυνσης προβλέπουν συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων με πολυμερές (στάδιο 1) ακολουθούμενη από διήθηση (στάδιο 2) σε αντίθεση με την προτεινόμενη τεχνική όπου η συμπλοκοποίηση και η διήθηση λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα επί της μεμβράνης [28,29,30].

Στη διατριβή επιχειρήθηκε επίσης διεξοδική μελέτη των δυνατοτήτων της μεθόδου CVD για ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών υμενίων TiO_2 και στις δύο επιφάνειες κυλινδρικών μεμβρανών υπερδιήθησης γ-αργιλίας, οι οποίες ελέγχθηκαν ως προς τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του ρύπου 'πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου' υπό συνθήκες συνεχούς ροής. Το περιέχον ρύπους απόβλητο τροφοδότησε αντιδραστήρα μεμβράνης που παρείχε τη δυνατότητα ομοιόμορφης ακτινοβόλησης με UV κάθε επιφάνειας της μεμβράνης ξεχωριστά και λειτουργούσε τόσο σε συνθήκες ροής κατά μέτωπο, όσο και εφαπτομενικά της μεμβράνης σε πίεση έως 15 bar. Αποδείχθηκε ότι η απόδοση των μεμβρανών που αναπτύχθηκαν σε φωτοαποδόμηση ρύπου σχεδόν διπλασιάστηκε όταν ακτινοβολήθηκαν συγχρόνως και οι δυο τους πλευρές και ότι

μπορεί να αποφευχθεί σε σημαντικό βαθμό η επικάλυψη οργανικού φορτίου στην επιφάνεια της μεμβράνης αφήνοντάς την ουσιαστικά ενεργή.

Θ ε ω ρ η τ ι κ ό Μ έ ρ ο ς

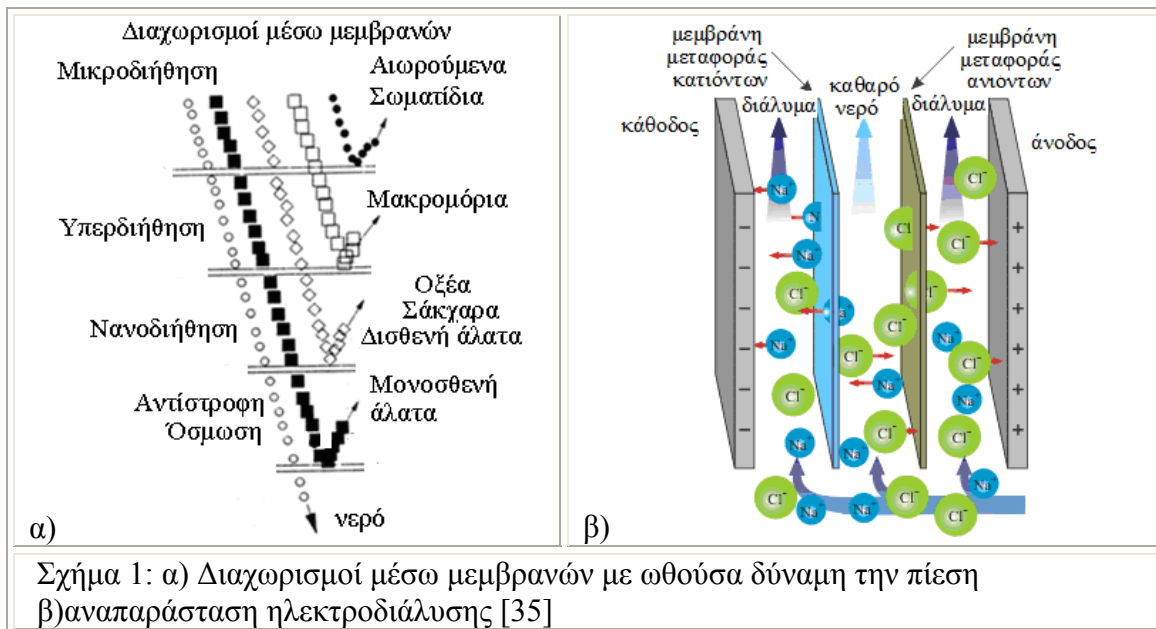
1. Η τεχνολογία μεμβρανών στην επεξεργασία νερού

Οι συνθετικές μεμβράνες λειτουργούν ως ενεργά διαφράγματα, που επιτρέπουν την εκλεκτική διέλευση ορισμένων μόνο από τα συστατικά ενός μίγματος. Διήθηση μέσω μεμβρανών καλείται ο διαχωρισμός των συστατικών υγρού ή αέριου μίγματος [31], που έχει ως συνέπεια τον εμπλουτισμό του διερχόμενου (διήθημα) και συγκρατούμενου (συμπύκνωμα) ρεύματος σε ένα ή περισσότερα από τα συστατικά. Ως μεμβράνη μπορεί να οριστεί «μια διακριτή, λεπτή, διεπιφάνεια η οποία τροποποιεί το πέρασμα χημικών ειδών, τα οποία έρχονται σε επαφή μαζί της. Αυτή η διεπιφάνεια μπορεί να είναι μοριακά ομοιογενής, δηλαδή εντελώς ομοιόμορφη σε σύνθεση και δομή, ή χημικά και φυσικά ετερογενής, δηλαδή να περιέχει πόρους πεπερασμένων διαστάσεων ή να αποτελείται από κάποια μορφή στρωματοποιημένης δομής [32]. Από τους ανωτέρω ορισμούς προκύπτει ότι η μεμβράνη μπορεί να είναι αέρια, υγρή, ή στερεή ή συνδυασμός αυτών [33]. Ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα είτε στην επιφάνεια είτε στο εσωτερικό της.

Η τεχνολογία μεμβρανών αποτελεί μια σχετικά σύγχρονη τεχνική διαχωρισμού, φιλική προς το περιβάλλον, με χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση (δεν απαιτείται αναγέννηση σε υψηλές θερμοκρασίες) και κύριες εφαρμογές στα τρόφιμα, στην επεξεργασία υδατικών αποβλήτων και στην ιατρική. Η εξέλιξη της ήταν σημαντικότερη τις τελευταίες δεκαετίες και διεύρυνε την εφαρμοσιμότητα των μεμβρανών σε πληθώρα διεργασιών όπως η αφαλάτωση, ο διαχωρισμός αερίων και οι ετερογενείς καταλύσεις συνεχούς ροής. Ωστόσο, πολλά σημεία της τεχνολογίας αυτής μένουν αδιευκρίνιστα εξαιτίας της πληθώρας των προσφερομένων πρώτων υλών αλλά και την περιορισμένη παροχή πληροφοριών από τους σχεδιαστές και κατασκευαστές μεμβρανών. Η συμπεριφορά μιας συγκεκριμένης μεμβράνης σε ένα προς διαχωρισμό σύστημα αποτελεί κάθε φορά ένα ξεχωριστό προς εξέταση πρόβλημα, στο οποίο υπεισέρχονται παράγοντες που αφορούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης (χημική δομή, κατανομή μεγέθους πόρων, πορώδες) αλλά και του προς διαχωρισμό συστήματος. Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας συνδέεται εκτός από το μηχανικό διαχωρισμό λόγω μεγέθους, και με τις αναπτυσσόμενες αλληλεπιδράσεις στην επιφάνεια της μεμβράνης. Δύο τύποι δομών εμφανίζονται στην κατηγορία των στερεών μεμβρανών, η συμμετρική και η ασύμμετρη. Οι συμμετρικές μεμβράνες διακρίνονται σε πορώδεις (με περίπου ισομεγέθεις πόρους) και μη πορώδεις (π.χ. πολυμερικές), ενώ οι ασύμμετρες μεμβράνες χαρακτηρίζονται από μη ομοιόμορφη δομή αποτελούμενη από ένα ενεργό εξωτερικό υμένιο υποστηριζόμενο από ένα πορώδες υπόστρωμα.

1.1 Ταξινόμηση διεργασιών μεμβράνης βάσει του μεγέθους των ρυπαντών

Κατά την εφαρμογή διεργασιών μεμβράνης, λαμβάνει χώρα περισσότερο ή λιγότερο εκλεκτική μεταφορά μάζας δια μέσου της μεμβράνης ως αποτέλεσμα μιας κινούσας δύναμης [34], η οποία μπορεί να είναι η διαφορά συγκέντρωσης, πίεσης ή ά δυναμικού. Στις περισσότερες διεργασίες μεμβρανών (μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση, αντίστροφη όσμωση) κινούσα δύναμη είναι η διαμεμβριανική πτώση πίεσης. [34, 35], ενώ στις εφαρμογές διαχωρισμού αερίων και στις εφαρμογές ηλεκτροδιάλυσης μπορεί να είναι η διαφορά συγκέντρωσης ή η διαφορά δυναμικού, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 1α παρουσιάζονται οι κατηγορίες διαχωρισμών μέσω μεμβρανών με κινούσα δύναμη την πίεση, καθώς και τα συστατικά που κατακρατούνται ανά κατηγορία.



Σχήμα 1: α) Διαχωρισμοί μέσω μεμβρανών με κινούσα δύναμη την πίεση β) αναπαράσταση ηλεκτροδιάλυσης [35]

1.1.1 Μικροδιήθηση (MF)

Στις εφαρμογές μικροδιήθησης οι μεμβράνες διαθέτουν μέγεθος πόρων 0,05-2 μm και πίεση λειτουργίας κάτω των 2 bar. Η μικροδιήθηση χρησιμοποιείται πρωταρχικά για τον διαχωρισμό σωματιδίων και βακτηρίων από μόρια διαλυμένων ουσιών.

1.1.2 Υπερδιήθηση (UF)

Οι μεμβράνες υπερδιήθησης χαρακτηρίζονται από μέγεθος πόρων μεταξύ 2 nm και 0,05 μm και πίεση λειτουργίας μεταξύ 1-10 bar. Χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό ουσιών κολλοειδούς φύσεως, όπως πρωτεϊνών από μικρότερα μόρια (σάκχαρα και άλατα). Η παρουσία ηλεκτρικών φορτίων και ενεργών ομάδων

(υδρόφιλων ή υδρόφοβων) στα μόρια των προς διαχωρισμό συστατικών επηρεάζουν την απόδοση και δε μπορούν να μη ληφθούν υπόψη στην επιλογή του υλικού κατασκευής της μεμβράνης κατά το σχεδιασμό μιας διεργασίας υπερδιήθησης. Στην υπερδιήθηση και γενικότερα στην περίπτωση των πορωδών δομών, ισχύει ο μηχανισμός μοριακού κόσκινου, όπου ο διαχωρισμός βασίζεται στη σχέση μεταξύ μεγέθους μορίου και πόρου [36, 37]. Σε γενικές γραμμές, η απόδοση των μεμβρανών υπερδιήθησης καθορίζεται από το ελάχιστο μοριακό βάρος συγκράτησης μη πολικών ενώσεων, όπως τα σάκχαρα και από το θεωρητικό μέγεθος πόρων. Οι τιμές αυτές βέβαια είναι προσεγγιστικές διότι το ίδιο μόριο, ή μόρια ίδιου μοριακού βάρους, μπορεί να έχουν διαφορετική κάθε φορά κινητική διάμετρο εξαρτώμενη από τις ιδιότητες του διαλύματος όπως το pH, η ιοντική ισχύς κλπ. Όσον αφορά το μέγεθος πόρων, υφίσταται πάντοτε μια κατανομή. Επιπρόσθετα, θα υπάρχουν αναπόφευκτα φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε διαλύτη και διαλυμένη ουσία και την επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις αθροιστικά μπορεί να είναι απωστικές ή ελκτικές και να οδηγήσουν στη μεγαλύτερη ή μικρότερη συγκράτηση και δέσμευση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια της μεμβράνης. Το γεγονός αυτό, ακολούθως, μπορεί να προκαλέσει μείωση στην διαπερατότητα [36, 38]. Η επίδραση της οσμωτικής πίεσης στις UF μεμβράνες είναι μικρή και η εφαρμοζόμενη στην πλευρά τροφοδοσίας πίεση, συνήθως 1-7 bar, ασκείται πρωταρχικά για να ξεπεραστεί η ιζώδης αντίσταση κατά την διέλευση του ρευστού από το δίκτυο πόρων της μεμβράνης [38]. Οι εμπορικές μεμβράνες υπερδιήθησης είναι ασύμμετρες, με ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα πάχους 0,1–1 μm , το οποίο έρχεται σε επαφή με το ρεύμα τροφοδοσίας. Αυτό το επιφανειακό στρώμα υποστηρίζεται από ένα μακροπορώδες στρώμα πάχους 50-250 μm .

1.1.3 Νανοδιήθηση (NF)

Η νανοδιήθηση χαρακτηρίζεται από μέγεθος πόρων μεταξύ 0,5 - 2 nm και πίεση λειτουργίας 5 - 40 bar. Χρησιμοποιείται για διαχωρισμό οργανικών μορίων (σακχάρων) και πολυσθενών αλάτων, τα οποία συγκρατούνται στην πλευρά συμπίκνωσης αφήνοντας τα μονοσθενή άλατα και το νερό να περάσουν μέσα από την πορώδη δομή στην πλευρά διαπέρασης. Ο διαχωρισμός με μεμβράνες NF ή UF μπορεί να ελέγχεται και από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ φορτίων της επιφανείας και του προς διαχωρισμό συστατικού. Κατάλληλα ρυθμισμένου φορτίου επιφάνειες μπορούν να απομακρύνουν φορτισμένα μόρια, σχεδόν μιας τάξης μεγέθους μικρότερα από το μέγεθος πόρων, μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Το φορτίο επιφανείας μπορεί να παίζει σημαντικότερο ρόλο στο διαχωρισμό από το μέγεθος πόρων του διαχωριστικού υμενίου.

1.1.4 Αντίστροφη Όσμωση (RO)

Οι μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης δεν κατατάσσονται στις πορώδεις μεμβράνες. Η μεταφορά του διαλύτη λαμβάνει χώρα μέσω του ελεύθερου όγκου μεταξύ των τμημάτων του πολυμερούς από το οποίο είναι κατασκευασμένη η μεμβράνη. Η τεχνική χρησιμοποιείται κυρίως για τον καθαρισμό νερού και τη συγκράτηση μονοσθενών αλάτων σε πίεση λειτουργίας μεταξύ 10 και 100 bar

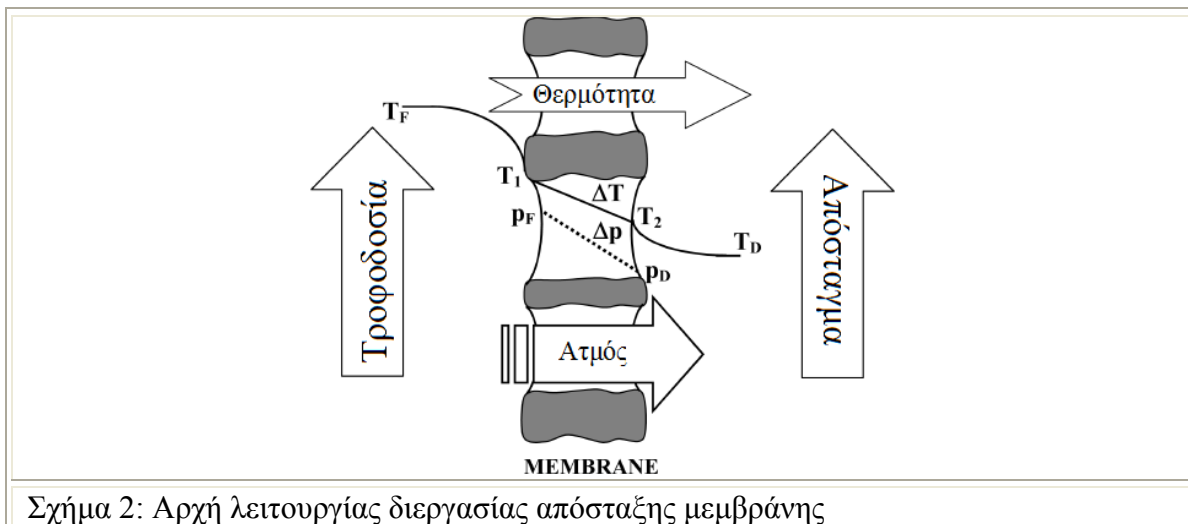
1.1.5 Ηλεκτροδιάλυση

Η ηλεκτροδιάλυση είναι μια ηλεκτροχημική μέθοδος διαχωρισμού. Βασική αρχή της είναι ο διαχωρισμός των αλάτων από το νερό με εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος σε αγωγικές μεμβράνες. Βασίζεται στη κίνηση και διαχωρισμό των ιόντων από μια σειρά εκλεκτικών μεμβρανών υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Με την εφαρμογή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος τα ιόντα μεταφέρονται μέσα από μεμβράνες, από την πλευρά όπου το διάλυμα έχει τη μικρότερη συγκέντρωση ιόντων σε αυτή με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση. Ενώ στην αρχή είχε χρήση μόνο σε υφάλμυρα ύδατα, πλέον έχει εφαρμογή και σε θαλάσσιο νερό. Χρησιμοποιείται στον καθαρισμό αμινοξέων και άλλων οργανικών διαλυμάτων, στην επεξεργασία προϊόντων εκχύλισης ή βιομηχανικών αποβλήτων και την παραγωγή αλατιού. Σε διάταξη ηλεκτροδιάλυσης, μεμβράνες που άγουν ανιόντα και κατιόντα αντίστοιχα τοποθετούνται διαδοχικά μεταξύ ανόδου και καθόδου. Η εφαρμογή κατάλληλης διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων μετακινεί τα κατιόντα προς την κάθοδο και τα ανιόντα προς την άνοδο. Κατά την κίνησή τους αυτή τα κατιόντα διαπερνούν τις μεμβράνες ανταλλαγής κατιόντων και παρακρατούνται από τις μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων. Σε αντίστοιχη διεργασία αντίθετης φοράς υπόκεινται ταυτόχρονα και τα ανιόντα τα οποία διαπερνούν τις μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων, που διαθέτουν σταθεροποιημένες θετικές χημικές ομάδες και παρακρατούνται από τις μεμβράνες ανταλλαγής κατιόντων. Αυτή η κίνηση ιόντων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσής τους σε συγκεκριμένες περιοχές της διάταξης και ταυτόχρονη μείωση της σε άλλες, Στο Σχήμα 1β απεικονίζεται η μεταφορά φορτίων σε σύστημα ηλεκτροδιάλυσης NaCl [35].

1.1.6 Απόσταξη Μεμβράνης

Η απόσταξη μεμβράνης συνδυάζει την τεχνολογία μεμβρανών και τη διεργασία εξάτμισης και περιλαμβάνει τη μεταφορά υδρατμού διαμέσου των πόρων υδρόφοβης μεμβράνης εξαιτίας της διαφοράς θερμοκρασίας κατά μήκος αυτής. Είναι μια εναλλακτική προσέγγιση σε συμβατικές τεχνολογίες αφαλάτωσης όπως η εξάτμιση

πολλαπλών σταδίων και η αντίστροφη όσμωση. Αυτές οι δυο τεχνικές απαιτούν εφαρμογή μεγάλων πιέσεων, έχουν υψηλό ενεργειακό κόστος και άρα λειτουργικό κόστος. Η ΑΜ έχει το πλεονέκτημα της λειτουργίας σε ατμοσφαιρική πίεση και χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες ($30^{\circ} - 90^{\circ}\text{C}$), και θεωρητικά δύναται να επιτύχει 100% απόρριψη αλάτων. Εξαιτίας των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων, η ΑΜ, συνδυαζόμενη με ηλιακή, γεωθερμική ενέργεια ή απορριπτόμενη θερμότητα μπορεί να είναι οικονομικά αποδοτική. Παρ'όλα αυτά η βιομηχανία δεν έχει σε μεγάλο βαθμό εναγκαλιστεί την ΑΜ για λόγους όπως ο χαμηλός ρυθμός παραγωγής καθαρού ύδατος και η μακροπρόθεσμη ελάττωση της απόδοσης λόγω της διαβροχής της υδρόφοβης μικροπορώδους μεμβράνης. Ευρύ πεδίο έρευνας ανοίγεται στους ερευνητές με στόχο την ανακάλυψη νέων υλικών ικανών να εξασφαλίζουν επιθυμητά χαρακτηριστικά πορώδους δομής, υδροφοβικότητα, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και χαμηλό ρυθμό επικαθίσεων επί της μεμβράνης. Μόνο όταν αυξηθεί η διαπερατότητα της μεμβράνης και η διάρκεια ζωής της θα καταφέρει να γίνει η ΑΜ εμπορεύσιμη τεχνολογία. [39]



Σχήμα 2: Αρχή λειτουργίας διεργασίας απόσταξης μεμβράνης

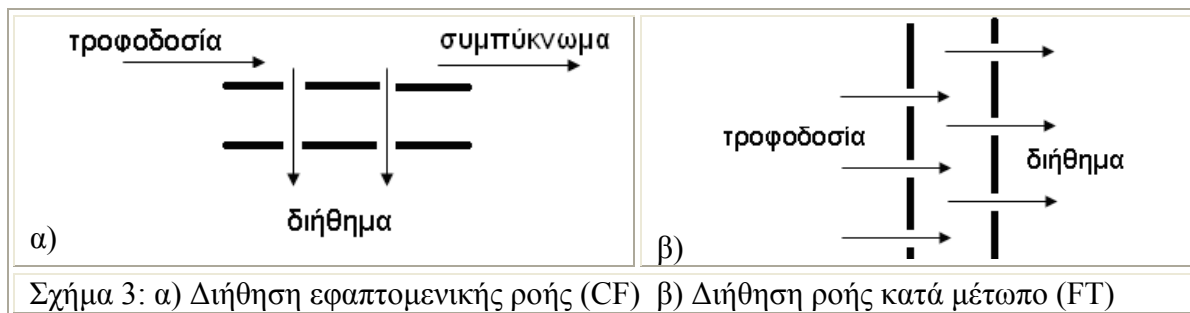
1.7. Διεργασίες μεμβράνης με κινούσα δύναμη τη διαφορά πίεσης

1.7.1. Διεργασίες διήθησης με εφαπτομενική ροή (cross – flow filtration)

Η διεργασία εφαπτομενικής ή εγκάρσιας ροής λαμβάνει χώρα με ροή τροφοδοσίας εφαπτομενικά προς την ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ η διήθηση έχει εγκάρσια διεύθυνση προς την τροφοδοσία και μπορεί να συμβαίνει λόγω διάχυσης σε περίπτωση που δεν εφαρμόζεται διαφορά πίεσης στα άκρα της μεμβράνης (Σχήμα 3α) [35, 40, 41].

1.7.2. Διεργασίες διήθησης με κατά μέτωπο ροή (flow-through filtration)

Η διεργασία κατά μέτωπο ροής (Flow-Through ή Dead-End) λαμβάνει χώρα με τροφοδοσία ρευστού που ρέει κάθετα ως προς την ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης και αναγκάζεται να περάσει εξολοκλήρου δια μέσου της μεμβράνης (Σχήμα 3β) [35, 40, 41].



1.8. Κεραμικές μεμβράνες Υπερδιήθησης και Νανοδιήθησης

Οι κεραμικές μεμβράνες, γενικά, αποτελούνται από ένα μακροπορώδες υπόστρωμα που προσφέρει σταθερότητα και ένα λεπτό ενεργό υμένιο αργιλίας, τιτανίας, πυριτίας ή ζirkονίας στην κορυφή [42,43]. Η επιλογή αυτού γίνεται ανάλογα με τη χημεία του προς κατεργασία διαλύματος, την απαιτούμενη θερμοκρασία λειτουργίας και την παρουσία ή μη υγρασίας στην περίπτωση εφαρμογών διαχωρισμού αερίων. Τα συνήθη μεγέθη πόρων που σχηματίζονται στα διασωματιδιακά διάκενα εμπίπτουν στο εύρος πόρων μικροδιήθησης έως νανοδιήθησης (1 μm - 0,9 nm). Το ελάχιστο μέγεθος πόρου (0,9 nm) καθορίζεται από την αδυναμία σύνθεσης νανοσωματιδίων με μέγεθος μικρότερο των τριών νανομέτρων. Αντίθετα στην περίπτωση επικάλυψης λεπτών υμενίων είναι δυνατόν να επιτευχθούν μεγέθη πόρων κατά πολύ μικρότερα του ενός νανομέτρου. Έναντι των πολυμερικών, παρουσιάζουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Αντοχή σε υψηλές διαφορές πίεσης ή σε απότομες αλλαγές πίεσης πράγμα πολύ σημαντικό για την αύξηση της απόδοσης σε επεξεργασμένο αέριο ή υγρό ρεύμα καθώς και για εφαρμογές απομάκρυνσης του εναποτιθέμενου στρώματος (fouling) με αντίστροφους παλμούς πίεσης.
- Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες ή απότομες θερμοκρασιακές αλλαγές - δυνατότητα αναγέννησης σε υψηλές θερμοκρασίες όπου τα οργανικά υπολείμματα αποσυντίθενται.
- Αντοχή σε οργανικούς διαλύτες και διαβρωτικά μέσα - καθαρισμός με οξέα ή βάσεις.

1.8.1. Τρόποι παρασκευής

Συνήθη τρόπο παρασκευής ενεργού στρώματος μεμβράνης αποτελεί η τεχνική 'sol-gel dip coating', η διαδοχική, δηλαδή, εμβάπτιση του υποστρώματος σε διαλύματα του προς επίστρωση υλικού σταδιακά ελαττούμενου σωματιδιακού μεγέθους, με φορά από το μακροπορώδες υπόστρωμα στο ενεργό στρώμα. Σκοπός των πολλαπλών εμποτισμών και επιστρώσεων είναι η κάλυψη των ατελειών του υποστρώματος [44,45,46,47]. Η εμβάπτιση σε διάλυμα πηκτής (γέλης) είναι οικονομική και απλή μέθοδος, ικανή να προσφέρει ακριβή έλεγχο του μεγέθους και της δομής των πόρων [48]. Η γρήγορη εξάτμιση διαλύτη κατά την τεχνική sol-gel εξασφαλίζει τη δημιουργία ενός πορώδους, λεπτού, ομοιόμορφου και ελεύθερου ατελειών στρώματος / υμενίου στην

επιφάνεια του μακροπορώδους υποστρώματος. Στο στάδιο της ξήρανσης που ακολουθεί, το στρώμα της πηκτής συστέλλεται εξαιτίας της περαιτέρω εξάτμισης του διαλύτη. Στο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης, το κάψιμο των οργανικών ενώσεων οδηγεί στο σχηματισμό πόρων [49] και στη σταθεροποίηση των σωματιδίων (sintering) ή ακόμη και στην αλλαγή κρυσταλλικής φάσης όπως για παράδειγμα στις μεμβράνες TiO_2 . Η ποιότητα και τα χαρακτηριστικά της υφής του τελικού στρώματος εξαρτώνται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων στο στάδιο προετοιμασίας του κολλοειδούς. Το pH του κολλοειδούς, ο τύπος και ο μοριακός λόγος των συστατικών καθώς και η θερμοκρασία είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος των σωματιδίων του κολλοειδούς διαλύματος. Η τεχνική sol-gel με τροποποιήσεις (πχ χρήση τασιενεργών ενώσεων) μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην προετοιμασία πορώδων μεμβρανών SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 προς χρήση σε πληθώρα εφαρμογών διαχωρισμού, επεξεργασίας λυμάτων, ως υποστρώματα καταλυτών αυτοκινήτων, υλικά αισθητήρων (πχ οξυγόνου) και ροφητές [50].

Η κατανομή του μεγέθους των πόρων είναι σημαντική παράμετρος για τη μελέτη απόδοσης μιας μεμβράνης. Κατά την παρασκευή μεμβρανών επιβάλλεται α) η αποφυγή ρωγμών και ατελειών που θα ελάττωναν την εκλεκτικότητα. β) ο ακριβής έλεγχος μεγέθους πόρων έτσι ώστε ο διαχωρισμός να λαμβάνει χώρα βάσει μεγέθους γ) η μεγιστοποίηση του πορώδους δ) η ελαχιστοποίηση του πάχους της μεμβράνης για να εξασφαλιστεί υψηλή ροή σε χαμηλή διαφορά πίεσης [48].

Εναλλακτική της τεχνικής αυτής, αποτελεί η Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD) με χρήση οργανομεταλλικών πρόδρομων ενώσεων προς ανάπτυξη επιστρώσεων οξειδίων των μετάλλων στο στόμιο πόρων και/ή εναπόθεσης νανοσωματιδίων μεγέθους μη επιτεύξιμου με τις συνήθεις πορείες εμβάπτισης. Τις πρώτες προσπάθειες παρασκευής μεμβρανών με CVD έκαναν οι Okubo και Inoue που εναπόθεσαν SiO_2 μέσα στους πόρους πορώδους ύαλου τύπου Vycor[®]. Ο Wu et. al. τροποποίησε τη δομή πόρων κυλινδρικής μεμβράνης $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ με τεχνική CVD με οξείδωση TEOS παρουσία O_2 (co-reagent) [51]. Οι Oyama et. al. [52, 53] με τεχνική CVD-TEOS, παρασκεύασαν λεπτές μεμβράνες SiO_2 επί πορώδων υποστρωμάτων ύαλου τύπου Vycor[®] και $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (διαμέτρου πόρων 4 nm) οι οποίες παρουσίασαν εξαιρετικά υψηλή εκλεκτικότητα σε H_2 (> 20,000). Η τεχνική έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση ενδιάμεσων στρωμάτων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [54, 55, 56, 57, 58, 59] μεταξύ του μακροπορώδους υποστρώματος και του ενεργού εξωτερικού υμενίου της μεμβράνης, για λόγους σταθεροποίησης του τελευταίου, όπως περιγράφηκε και ανωτέρω για την τεχνική διαδοχικών εμβάπτισεων σε διαλύματα πηκτής. Οι Morooka et. al. [55] εναπόθεσαν επί μακροπορώδους κυλινδρικού υποστρώματος $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ με διάμετρο πόρων 10–180 nm, τρία ενδιάμεσα στρώματα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ με μέγεθος πόρων κατώτερο των 10 nm. Η προσθήκη ενός επιπλέον στρώματος

SiO₂ με την τεχνική CVD κατέληξε σε μεμβράνη με τιμές εκλεκτικότητας 10–100 H₂/N₂ και διαπερατότητας 10⁻⁸–10⁻⁷ mol m⁻²s⁻¹Pa⁻¹ σε H₂ στους 873 K. Επίσης, οι de Lange et. al. [57] και de Vos και Verweij [59] πρόσθεσαν ένα ενδιάμεσο στρώμα γ-Al₂O₃ σε μακροπορώδη (160 nm) δισκία αργιλίας πριν την εναπόθεση του εκλεκτικού στρώματος SiO₂ με sol-gel, και οι τιμές διαπερατότητας που επιτεύχθηκαν κυμαίνονταν μεταξύ 4,7–17,7x10⁻⁷ για H₂ και 2–3,2x10⁻⁷ mol m⁻²s⁻¹Pa⁻¹ για CO₂. Η εκλεκτικότητα H₂/CO₂ κυμαινόταν μεταξύ 2,5–7,5 για τις μεμβράνες που είχαν θερμανθεί στους 400 °C, ενώ αυτές που θερμάνθηκαν στους 600°C παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές εκλεκτικότητας (18–130) και υποδιπλασιασμό της διαπερατότητας του H₂ λόγω της εκτενούς πυροσυσσωμάτωσης του εναποτεθέντος υμενίου πυριτίας.

1.8.2. Εφαρμογές

Η υπερδιήθηση είναι μια καθιερωμένη τεχνική διαχωρισμού με εφαρμογές σε πολλούς κλάδους της βιομηχανίας. Ο αριθμός των κατασκευαστών μεμβρανών είναι σημαντικός και μία μεγάλη ποικιλία μεμβρανών είναι διαθέσιμη στην αγορά. Μερικά παραδείγματα εφαρμογής κεραμικών μεμβρανών στη βιομηχανία τροφίμων είναι:

- Διαχωρισμός του γάλακτος σε κλάσματα πρωτεϊνών, λιπών, καζεΐνης και λακτόζης με χρήση της ασύμμετρης μεμβράνης ζirkονίας-τιτανίας (MWCO 50 kDa έως 140 nm)
- Διαύγαση μπύρας και κρασιού με μεμβράνη αργιλίας μεγέθους πόρων 5 nm.
- Συμπύκνωση τοματοχυμού με μεμβράνη τιτανίας μεγέθους πόρων 0,2 μm.
- Συμπύκνωση χυμών φρούτων με μεμβράνη τιτανίας μεγέθους πόρων 0,1 μm.
- Διαύγαση χυμών φρούτων με μεμβράνες ζirkονίας-άνθρακα (MWCO 15 και 50 kDa)
- Διαχωρισμός φυσικών αρωμάτων από τρόφιμα και χυμούς

Οι εμπορικές μεμβράνες διατίθενται συνοδευόμενες από τις προδιαγραφές απόδοσης που συνήθως αφορούν στον ρυθμό παραγωγής επεξεργασμένου νερού υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και διαφοράς πίεσης καθώς και στην ονομαστική τιμή του ελάχιστου ορίου απομάκρυνσης εκφρασμένου σε μοριακό βάρος μη πολικής ένωσης όπως σακχάρων. Ταυτόχρονα παρέχονται τεχνικά λειτουργικά στοιχεία όπως το επιτρεπόμενο εύρος pH, και η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή θερμοκρασίας και διαφοράς πίεσης. Ωστόσο, λεπτομερείς ιδιότητες επιφανείας όπως η κατανομή μεγέθους πόρων, το πορώδες, το ηλεκτρικό φορτίο και τυχόν χημικές τροποποιήσεις του βασικού υλικού των μεμβρανών, δε δίνονται από τον κατασκευαστή. Η έρευνα στον χαρακτηρισμό των μεμβρανών παραδοσιακά περιλαμβάνει δύο βασικές κατηγορίες παραμέτρων, οι οποίες είτε περιγράφουν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών είτε αποτελούν δείκτες της αποδοτικότητας τους. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην εκτίμηση α) του μεγέθους πόρων και της κατανομής τους β) των χαρακτηριστικών διαχωρισμού με χρήση

ουσιών-πρότυπα. Τεχνικές που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό παραμέτρων μορφολογίας και απόδοσης μεμβρανών φαίνονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα [60].

Πίνακας 2: Τεχνικές προσδιορισμού παραμέτρων μορφολογίας και απόδοσης μεμβρανών

Μέθοδος	Παράμετρος	Σχόλια	M/A
Προσρόφηση - Εκρόφηση Αερίου / ατμού	Μέγεθος / κατανομή πόρων	Ξηρά δείγματα	M
Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία, SEM, TEM	Πάχος άνω στρώματος, Επιφανειακό πορώδες, Μέγεθος / κατανομή πόρων, ποιοτική ανάλυση δομής	Ανάλυση επιφανείας	M
Μετρήσεις ροής	Υδραυλική ακτίνα πόρου		A
Συντελεστής Συγκράτησης, Εκλεκτική διέλευση	Τιμή cut - off	Πειράματα υπερδιήθησης	A
Μέθοδος σημείου φυσαλίδας, Μέθοδος μετατόπισης υγρού	Κατανομή πόρων	Ενεργοί πόροι	A/M
Ποροσιμετρία υδραργύρου	Κατανομή πόρων	Μέτρηση διαστάσεων εισόδου πόρου	M
Θερμο-ποροσιμετρία	Κατανομή μεγέθους πόρων, Σχήμα πόρου	Διαβρεγμένα δείγματα	A/M

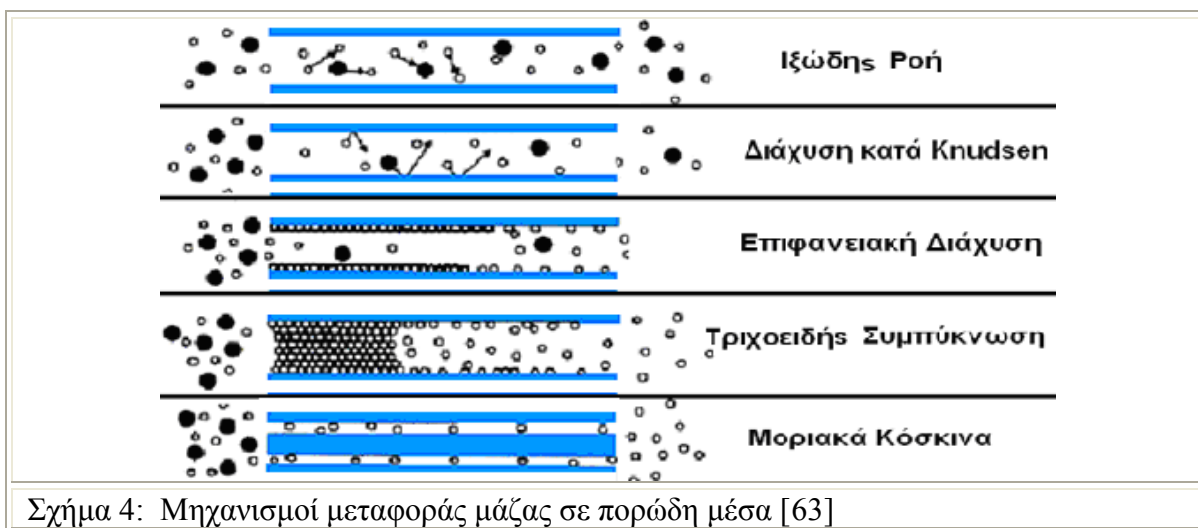
1.9. Μηχανισμοί διάχυσης αερίων σε μεσο/μακροπορώδεις μεμβράνες

Τα πορώδη υλικά, ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους, χωρίζονται σε μικροπορώδη ($d < 20 \text{ \AA}$), μεσοπορώδη ($20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$), μακροπορώδη ($d > 500 \text{ \AA}$). Οι κυριότεροι μηχανισμοί διάχυσης αερίων εντός μεμβρανών είναι: η ιξώδης ροή, η διάχυση κατά Knudsen, η επιφανειακή διάχυση, και η τριχοειδής συμπίκνωση. Η σχετική συνεισφορά κάθε μηχανισμού εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, την αλληλεπίδραση επιφάνειας - αερίου, τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Η επίδραση της χημικής εναπόθεσης ατμών στο μέγεθος πόρων των μεμβρανών υπερδιήθησης (5-10nm) και νανοδιήθησης (<5nm), όπως αυτές που τροποποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, μπορεί να ελεγχθεί με πειράματα μέτρησης της διαπερατότητας αερίων και περαιτέρω μελέτη των επικρατούντων μηχανισμών διάχυσης μέσα στην πορώδη δομή. Συγκεκριμένα, το μέγεθος πόρων μιας μεμβράνης, προϊόν της στένωσής της κατά τη χημική εναπόθεση ατμών, συνδέεται άμεσα με τον μηχανισμό διάχυσης, ο οποίος και διαπιστώνεται βάσει της εξάρτησης της διαπερατότητας από το μοριακό βάρος του μετρούμενου αερίου, τη θερμοκρασία μέτρησης και την κινητική διάμετρο του αερίου. Έτσι διακρίνονται οι ακόλουθοι τρεις βασικοί μηχανισμοί: α) η Ιξώδης ροή (Poiseuille) για μακροπόρους ή για πολύ υψηλές πιέσεις, β) η Μοριακή διάχυση (ή διάχυση τύπου Knudsen) για μεσοπόρους και μικροπόρους (2-50 nm) ή πολύ χαμηλές πιέσεις, γ) ο μηχανισμός Μικροπορώδους διάχυσης για μικροπόρους (<1 nm).

Εκτός, όμως, από μέτρο της προόδου της εναπόθεσης, οι μηχανισμοί διάχυσης αερίων παρέχουν πληροφορίες και για το αν οι μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαχωρισμούς αερίων κυρίως όταν διαπιστωθεί ότι το μέσο μέγεθος πόρων έχει πέσει κάτω από μια κρίσιμη τιμή που εξαρτάται από το μέγεθος των διερχόμενων μορίων. Σε μεσοπορώδεις μεμβράνες η ολική πυκνότητα ροής είναι το άθροισμα της ροής της αέριας φάσης εντός των πόρων (διάχυση τύπου Knudsen) και της ροφημένης φάσης (επιφανειακή διάχυση) [61, 62]. Σε μακροπορώδη υποστρώματα επικρατεί ο Μηχανισμός Ιξώδους ροής. Κάθε μεμβράνη παρουσιάζει μια κατανομή μεγέθους πόρων, συνεπώς η διαπερατότητα των αερίων εξαρτάται από ένα συνδυασμό των μηχανισμών μεταφοράς.

Η αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών που τροποποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, με ονομαστική διάμετρο πόρων 10 nm, 5 nm και 1 nm, περιγράφεται από τους μηχανισμούς Ιξώδους ροής (Poiseuille), διάχυσης Knudsen και μικροπορώδους διάχυσης.



1.9.1. Μηχανισμός Ιξώδους ροής (Poiseuille) εντός μεμονωμένου πόρου

Η μεταφορά μάζας μέσω ιξώδους ροής (ή ροή κατά Poiseuille) λαμβάνει χώρα όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή λ είναι πολύ μικρότερη από τη διάμετρο πόρων της μεμβράνης και προκαλείται από τη διαφορά πίεσης στα άκρα τριχοειδούς αγωγού. Στην περίπτωση αυτή οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων είναι πιο συχνές από ότι οι συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα της μεμβράνης.

Η ιξώδης ροή δεν αποτελεί επιθυμητή μορφή μεταφοράς σε καταλυτικές διεργασίες μεμβρανών, γιατί τα μόρια των αερίων μιγμάτων δεν συμπεριφέρονται ανεξάρτητα κατά την κίνησή τους και η μεταφορά τους μέσω πορώδων μέσων οφείλεται στη διαφορά πίεσης κατά μήκος των πόρων, που είναι μη εκλεκτική. Η ροή κατά την ιξώδη μεταφορά σε πορώδη μέσα, για ιδανικά αέρια, δίνεται από το νόμο του Darcy. Ο συντελεστής διάχυσης ιξώδους ροής, σε κυλινδρικό τριχοειδή σωλήνα είναι:

$$D_{Poiseuille} = \frac{k_B T}{2} \cdot \frac{r_p^2}{8\eta} = \frac{Pr_p^2}{8\eta} \quad (1)$$

όπου T η απόλυτη θερμοκρασία, P η πίεση, r_p η ακτίνα του τριχοειδούς και η ο συντελεστής ιξώδους. Η σχέση Poiseuille θεωρείται ότι ισχύει όταν πληρείται η συνθήκη $r_p > 50\lambda$, όπου λ η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων του ρευστού. Η ιξώδης ροή επικρατεί στην αέρια φάση όταν η συχνότητα των διαμοριακών συγκρούσεων είναι υψηλή, δηλαδή σε σχετικά μεγάλους πόρους.

1.9.2. Μηχανισμός διάχυσης Knudsen εντός μεμονωμένου πόρου

Η μεταφορά των αερίων μέσω πορωδών μεμβρανών γίνεται με το μηχανισμό διάχυσης κατά Knudsen, όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή λ (μέση απόσταση μεταξύ των συγκρούσεων μορίων-μορίων στην αέρια φάση) είναι πολύ μεγαλύτερη από τη μέση απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων των πόρων. Το κριτήριο για τον καθορισμό του τύπου της διάχυσης αερίων εντός πόρου είναι ο αριθμός Knudsen, Kn, ο οποίος ορίζεται από το πηλίκο: $Kn = \lambda/d_e$, όπου λ είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή του αερίου και d_e η ισοδύναμη διάμετρος του πόρου που ορίζεται από την σχέση: $d_e = 2r_e = 4\epsilon/S_V$, όπου r_e η ισοδύναμη ακτίνα πόρων του υλικού, ϵ το πορώδες και S_V η ειδική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου, σε cm^2/cm^3 υλικού. Η τιμή της λ εξαρτάται από την πίεση, τη θερμοκρασία και τη φύση του αερίου μέσω της σχέσης (2, που ισχύει για τα ιδανικά συμπεριφερόμενα αέρια:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma_m^2 N} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma_m^2} \frac{k_B T}{P} \quad (2)$$

όπου σ_m είναι η ενεργός διατομή κρούσης, N είναι ο αριθμός των μορίων ανά cm^3 , k_B η σταθερά Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), T η απόλυτη θερμοκρασία και P η πίεση ($P=Nk_B T$). Η μέση ελεύθερη διαδρομή συνεπώς, είναι ανάλογη της θερμοκρασίας και αντιστρόφως ανάλογη της πίεσης. Όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων του αερίου διαχύτη είναι πολύ μεγαλύτερη από το χαρακτηριστικό μέγεθος των πόρων, τα μόρια συγκρούονται με τα τοιχώματα των πόρων πολύ συχνότερα από ότι μεταξύ τους, γεγονός που συμβαίνει όταν η πίεση (πυκνότητα) του αερίου είναι χαμηλή και το μέγεθος των πόρων μικρό. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει διάκριση μεταξύ ροής (διαβάθμιση πίεσης) και διάχυσης (διαβάθμιση συγκέντρωσης). Ο διαχωρισμός αερίων επιτυγχάνεται λόγω του ότι διαφορετικά αέρια κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες.

Στη διάχυση Knudsen η μεταφορά αερίων συμβαίνει μέσω συγκρούσεων των αερίων με τα τοιχώματα του πόρου, ενώ οι συγκρούσεις μεταξύ των αερίων μορίων είναι πιο σπάνιες και άρα μπορεί να θεωρηθεί ότι το κάθε μόριο κινείται ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα. Σε κάθε σύγκρουση με τα τοίχωμα του πόρου, τα μόρια αερίων προσροφώνται

στιγμιαία. Κατά το χρονικό διάστημα προσρόφησης, το σωματίδιο χάνει την ορμή του σε σχέση με τη στερεή επιφάνεια και ανακλάται με εντελώς τυχαία γωνία. Ο συντελεστής διάχυσης, D_K , σε μακρύ κυλινδρικό πόρο διαμέτρου d_p , δίνεται [64,65] από τη:

$$D_K = \frac{1}{3} \cdot d_p \cdot \bar{v} = 0.66 \cdot r_p \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3)$$

όπου \bar{v} είναι η μέση μοριακή ταχύτητα ($\bar{v} = (8RT/\pi M)^{1/2}$), r_p είναι η ακτίνα του κυλινδρικού πόρου, M το μοριακό βάρος του αερίου, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την κατανομή των μοριακών ταχυτήτων (κινητική θεωρία), προκύπτει για το συντελεστή διάχυσης, D_K , η μορφή:

$$D_K = r_p \sqrt{\frac{32 k_B T}{9\pi m}} = 9700 r_p \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (4)$$

Η τιμή του D_K (σε $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) που υπολογίζεται από τη σχέση (3) διαφέρει από αυτή της (4) κατά έναν παράγοντα ίσο με $3\pi/8$ ή περίπου 18%. Ο συντελεστής διάχυσης τύπου Knudsen είναι ανεξάρτητος της πίεσης, εφ' όσον ο μηχανισμός διάχυσης δεν εξαρτάται από διαμοριακές συγκρούσεις στην αέρια φάση, είναι ανάλογος προς την τετραγωνική ρίζα της θερμοκρασίας και μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα προς την τετραγωνική ρίζα του μοριακού βάρους. Το κύριο χαρακτηριστικό της ροής κατά Knudsen είναι η μη εξαρτησης της διαπερατότητας των αερίων από την πίεση και είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μοριακό βάρος του αερίου. Διαχωρισμός αερίων επιτυγχάνεται λόγω των διαφορετικών ταχυτήτων με τις οποίες κινούνται διαφορετικά αέρια μόρια.

1.9.3. Επέκταση σε πορώδη μέσα

Για την περίπτωση της Ιξώδους ροής, η διαπερατότητα, $P_{e,v}$, σε σχέση με την πορώδη δομή ενός υλικού, περιγράφεται [66] από την:

$$P_{e,v} = \frac{J_v L}{\Delta P} = \frac{\varepsilon \cdot r_p^2}{8\tau\eta RT} P_m \quad (5)$$

όπου ε , τ και η είναι το πορώδες, το δαιδαλώδες και ο συντελεστής ιξώδους του αερίου αντίστοιχα. Η $P_{e,v}$, όπως προκύπτει από τη σχέση (5) ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και επειδή το ιξώδες των αερίων αυξάνεται με την άνοδο της T ($\eta \sim T^{1/2}$) η ολική εξάρτηση της $P_{e,v}$ από τη θερμοκρασία είναι $P_{e,v} \sim T^{-3/2}$. Για υψηλές πιέσεις (10 bar), η ιξώδης ροή υπολογίζεται περίπου στο 40 % της συνολικής ροής, ακόμη και σε πόρους διαμέτρου 200 Å.

Αυτός ο τύπος ροής δεν εμφανίζεται στην περιοχή χαμηλών, σχεδόν μηδενικών πιέσεων, ή στην περίπτωση πόρων μικρού μεγέθους. Τότε η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων, μπορεί να γίνει συγκρίσιμη ή μεγαλύτερη από τη διάμετρο των πόρων και οι

συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα να είναι συχνότερες από τις διαμοριακές συγκρούσεις. Κάθε αέριο μόριο προσκρούοντας στα τοιχώματα του πόρου, ανακλάται προς τυχαία κατεύθυνση, με ταχύτητα ανεξάρτητη της ταχύτητας πρόσκρουσης. Επίσης τα διάφορα συστατικά ενός μίγματος αερίων ρέουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Σε τέτοιες περιπτώσεις ισχύει ο μηχανισμός διάχυσης τύπου Knudsen, σύμφωνα με αυτόν η διαπεραση του αερίου, Q_K , σε σχέση με τα χαρακτηριστικά πορώδους δομής μίας μεμβράνης, δίνεται από την:

$$Q_K = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \cdot r_p}{\tau L} \left(\frac{8}{\pi R T M} \right)^{0.5} \quad (6)$$

η οποία δηλώνει ότι η διαπερατοεκλεκτικότητα (perm-selectivity, θεωρητική τιμή εκλεκτικότητας) μίας μεμβράνης ως προς ένα δυαδικό αέριο μείγμα στην περιοχή διάχυσης τύπου Knudsen, είναι ίση με την τετραγωνική ρίζα του αντιστρόφου του λόγου μοριακών βαρών των δύο αερίων. Με άλλα λόγια, για ένα μείγμα δύο αερίων 1 και 2 με μοριακά βάρη M_1 και M_2 ισχύει ότι:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (7)$$

1.9.4. Διάχυση σε Μικροπορώδεις μεμβράνες

Στην περίπτωση μικροπορωδών μεμβρανών η μεταφορά αέριας μάζας διαμέσου της πορώδους δομής συμβαίνει με την ταυτόχρονη συμβολή δύο μηχανισμών, αυτού της απευθείας μετάβασης των μορίων του αερίου από την αέρια φάση στο εσωτερικό του πόρου (ρόφηση) που χαρακτηρίζεται από την ισοστερική θερμότητα ρόφησης (q_{st}) και αυτού της μικροπορώδους διάχυσης που περιγράφεται ως μια συνεχής μετάβαση των συγκεντρωμένων (ροφημένων) στον πόρο μορίων από σημείο ρόφησης σε σημείο ρόφησης μέχρι την τελική έξοδο τους από αυτόν. Ο δεύτερος μηχανισμός χαρακτηρίζεται από ένα ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεράσει κάθε μόριο προκειμένου να μεταβεί σε γειτονικό σημείο ρόφησης και καλείται ενέργεια ενεργοποίησης (E_1). Με βάση τα ανωτέρω η ροή μέσα από μικροπορώδη μεμβράνη δίνεται από την:

$$J = \frac{p_l - \varepsilon_p}{l_{\varepsilon_p}} D_0 \exp\left(\frac{-E_l}{RT}\right) K_0 \exp\left(\frac{q_{st}}{RT}\right) \Delta P \quad (8)$$

όπου ρ_1 (kg/cm³) είναι η στερεή πυκνότητα του υπέρλεπτου μικροπορώδους υμενίου, D_0 (m²/sec) ο εγγενής συντελεστής μικροπορώδους διάχυσης, K_0 η σταθερά ρόφησης Henry, ε_p το πορώδες του ενεργού μικροπορώδους υμενίου και ΔP η διαφορά πίεσης στα άκρα της μεμβράνης. Με την πραγματοποίηση πειραμάτων διαπερατότητας σε τρεις τουλάχιστον θερμοκρασίες και την κατάστρωση με βάση τα αποτελέσματα ενός

διαγράμματος Arrhenius είναι δυνατόν να υπολογιστεί η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης E_{app} , η οποία δίνεται από μια σχέση της μορφής $E_1 = E_{app} + q_{st}$. Η ισοστερική θερμότητα ρόφησης q_{st} δύναται να υπολογιστεί από πειράματα προσρόφησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες και εξ' αυτών, προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης μικροπορώδους διάχυσης E_1 , η τιμή της οποίας είναι χαρακτηριστική για κάθε μέγεθος πόρων και κυμαίνεται στα 10-30 kJ/mol για πόρους μικρότερους του 1 nm.

1.9.5. Συνεισφορά Επιφανειακής διάχυσης

Οι τρεις μηχανισμοί που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα, περιγράφουν τη διάχυση στην κεντρική περιοχή του πόρου. Αν τα διαχεόμενα μόρια αερίων παρουσιάζουν έντονη συνάφεια με τα τοιχώματα των πόρων, λαμβάνει χώρα και επιφανειακή διάχυση, δημιουργείται, δηλαδή, μια συμπαγής στιβάδα στην επιφάνεια των πορωδών μέσων. Τότε εμφανίζεται μίας πρόσθετη ροή, εξαιτίας της διάχυσης μέσα από τη ροφημένη φάση. Τα προσροφημένα μόρια διαχέονται στα τοιχώματα των πόρων από τη μία θέση προσρόφησης στην άλλη και εκροφώνται στο διελθόν τμήμα της μεμβράνης. Η κινητήρια δύναμη κατά την επιφανειακή διάχυση είναι το χημικό δυναμικό. Ο διαχωρισμός εξαρτάται από τη ρόφηση του αερίου και όχι από το μέγεθος των μορίων. Η επιφανειακή διάχυση λαμβάνει χώρα παράλληλα με τη διάχυση κατά Knudsen και λαμβάνεται υπόψη σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις, όπου τα μόρια των αερίων μπορούν πιο εύκολα να προσροφηθούν στα τοιχώματα των πόρων.

Έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα που περιγράφουν την επιφανειακή διάχυση: α) το υδροδυναμικό μοντέλο (Gilliland), όπου το προσροφημένο αέριο θεωρείται υγρό φιλμ που ολισθαίνει στην επιφάνεια υπό την επίδραση της διαφοράς πίεσης β) το μοντέλο αναπήδησης (hopping) όπου τα μόρια αναπηδούν στην επιφάνεια από τη μια θέση στην άλλη γ) το μοντέλο τυχαίας αναπήδησης (random walk hopping model) που χρησιμοποιείται με μεγαλύτερη συχνότητα [67, 68]. Τα φυσικά ροφημένα μόρια έχουν μια σχετική κινητικότητα, μικρότερη από αυτήν στην αέρια κατάσταση. Οι ροές στη ροφημένη φάση και στην αέρια είναι ανεξάρτητες και επομένως προσθετικές, ώστε η διαχυτότητα να δίνεται από το άθροισμα των συνεισφορών

$$D = D_p + K' D_s \quad (9)$$

όπου D_s η επιφανειακή διάχυση και K' η αδιάστατη σταθερά ισορροπίας ρόφησης εκπεφρασμένη σε γραμμομόρια ανά μονάδα όγκου πόρων ή γραμμομόρια ανά μονάδα όγκου αέριας φάσης, ενώ το D_p , περιλαμβάνει τη συνεισφορά από τη διάχυση Knudsen, τη μοριακή διάχυση και τη ροή Poiseuille, αν αυτή είναι σημαντική.

1.10. Μηχανισμοί διάχυσης υγρών σε μεμβράνες υπερδιήθησης

Η ροή σε πορώδη μέσα μελετήθηκε για πρώτη φορά το 1856, από το Γάλλο μηχανικό Henry Darcy, στον οποίο είχε ανατεθεί ο σχεδιασμός του δικτύου ύδρευσης της Γαλλικής πόλης Dijon.. Διαπίστωσε ότι η ογκομετρική παροχή του νερού (Q) είναι ανάλογη του εμβαδού διατομής της κλίνης (A), ανάλογη του μήκους της (L) και αντιστρόφως ανάλογη της διαφοράς στάθμης του νερού στο μανόμετρο (H_1-H_2), αυτά περιγράφονται από την εμπειρική σχέση που σήμερα ονομάζεται νόμος του Darcy:

$$Q = K \frac{A(H_1 - H_2)}{L} \quad (10)$$

όπου Q η παροχή του ρευστού σε όγκο ανά μονάδα χρόνου, A είναι το εμβαδό της κάθετης προς τη ροή διατομής του πορώδους μέσου και L είναι το μήκος του. Η διαφορά H_1-H_2 αναφέρεται στη διαφορά υδραυλικού ύψους μεταξύ των άκρων του μέσου. Ως υδραυλικό ύψος (hydraulic head) ορίζεται το άθροισμα της δυναμικής ενέργειας λόγω θέσης και της ενέργειας πίεσης, ανά μονάδα βάρους του ρευστού

$$H = \frac{E_{\Delta YN} + PV}{mg} = \frac{mgz + P \frac{m}{\rho}}{mg} = z + \frac{P}{\rho g} \quad (11)$$

όπου ρ η πυκνότητα του ρευστού, g η επιτάχυνση της βαρύτητας. Το K είναι η σταθερά αναλογίας του νόμου του Darcy που ονομάζεται διαπερατότητα (permeability). Η διαπερατότητα εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του ρευστού όσο και από τις ιδιότητες του πορώδους υλικού. Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι για μονοδιάστατη και στρωτή ροή νευτωνικού ρευστού σε πορώδες υλικό που δεν αλληλεπιδρά με το ρευστό, η διαπερατότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους μ του ρευστού. Γι' αυτό ορίζεται η εγγενής διαπερατότητα (intrinsic permeability) ή απόλυτη διαπερατότητα (absolute permeability) k ως: $k = K \mu$, όπου μ το ιξώδες του ρευστού. Η εγγενής διαπερατότητα είναι ανεξάρτητη από τις ιδιότητες του ρευστού κι εξαρτάται από τις ιδιότητες του μέσου και τη θερμοκρασία. Συχνά, στη βιβλιογραφία αναφέρεται απλά ως διαπερατότητα και όχι ως εγγενής διαπερατότητα και έτσι θα αναφέρεται στη διατριβή στο εξής.

Ως 1 Darcy ορίζεται η διαπερατότητα ενός πορώδους μέσου διατομής 1 cm^2 και μήκους 1 cm , κορεσμένου με κάποιο ρευστό ιξώδους 1 cP , στο οποίο όταν εφαρμόζεται διαφορά πίεσης ίση με 1 atm , το ρευστό κινείται στους πόρους με μέση ταχύτητα 1 cm/s . Η μονάδα διαπερατότητας αυτή, είναι ανεξάρτητη του ιξώδους του ρευστού και χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις υγρής διαπερατότητας των παρόντων πειραμάτων

$$D = \frac{Ql\mu}{\Delta pS} \quad (12)$$

όπου Q η ογκομετρική παροχή ρευστού σε mL/sec , l το πάχος της μεμβράνης σε cm , μ το ιξώδες του ρευστού σε cP , Δp η πτώση πίεσης στα άκρα της μεμβράνης σε atm και S η

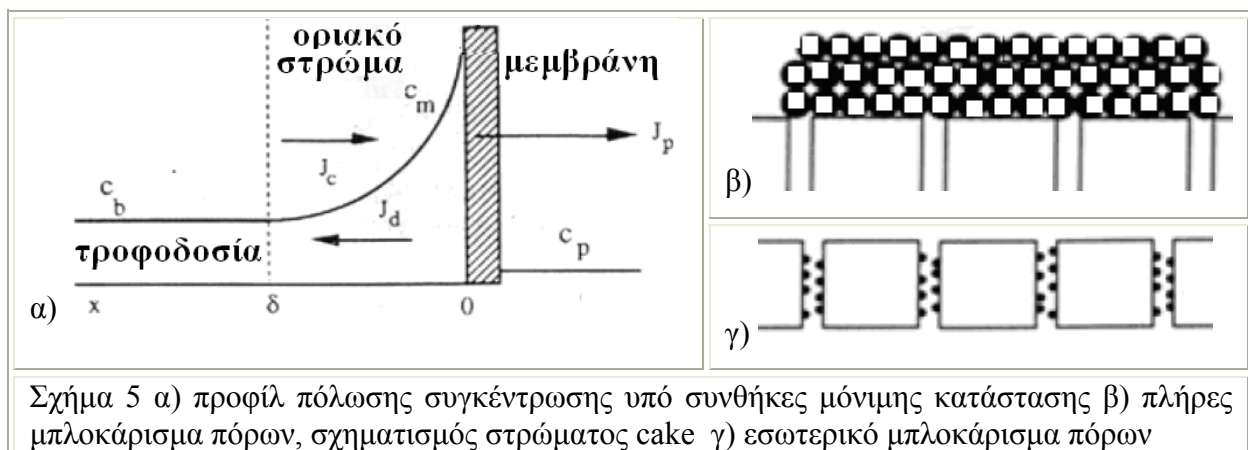
επιφάνεια αυτής σε cm^2 . Η διαπερατότητα ενός πορώδους υλικού από διάφορα ρευστά υπολογίζεται με μέτρηση της πτώσης πίεσης που αναπτύσσεται κατά την οριζόντια ροή μέσα από ένα δείγμα του μέσου. Αν δεν προκύπτει σταθερή τιμή (στα όρια πειραματικού σφάλματος) υπάρχει ένδειξη για αλληλεπίδραση των ρευστών με το πορώδες υλικό.

1.10.1. Παράγοντες που επηρεάζουν τη ροή μέσα από μεμβράνες υπερδιήθησης

Η ροή περάσματος στις πραγματικές διεργασίες είναι συνήθως πολύ μικρότερη από αυτή του καθαρού διαλύτη. Αυτό συμβαίνει σε ένα ή περισσότερα στάδια, συνήθως ταχέως στα πρώτα λεπτά για τους εξής λόγους [69]: α) μεταβολές στις ιδιότητες της μεμβράνης μπορεί να συμβούν λόγω φυσικής (βαθμιαία παραμόρφωση εξαιτίας υψηλών πιέσεων) ή χημικής φθοράς (pH, θερμοκρασία, συνθήκες καθαρισμού, σε ασυμβατότητα με το υλικό της) β) μεταβολές στις ιδιότητες του ρεύματος τροφοδοσίας (ιξώδες, πυκνότητα) μεταβάλλουν τη διάχυση και έτσι η ροή γίνεται χαμηλότερη από αυτή του καθαρού διαλύτη γ) πόλωση συγκέντρωσης δ) φαινόμενο επικαθίσεων (fouling)

1.10.2. Πόλωσης συγκέντρωσης (concentration polarization)

Επειδή τα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας διαπερνούν τη μεμβράνη με διαφορετικούς ρυθμούς, αν τα διαλύματα δεν αναδεύονται, εμφανίζεται βαθμίδωση συγκέντρωσης στο υγρό και στις δύο άκρες της μεμβράνης. Το φαινόμενο καλείται πόλωση συγκέντρωσης [35]. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και σε άλλες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν μεταφορά μάζας ή θερμότητας κατά μήκος μιας διεπιφάνειας. Αυτή η αύξηση της συγκέντρωσης δημιουργεί μια οπισθέλκουσα ροή διάχυσης στον κύριο όγκο του ρεύματος τροφοδοσίας (diffusive flow), αλλά ύστερα από μια δεδομένη χρονική περίοδο επέρχονται συνθήκες μόνιμης κατάστασης [69]. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό με μείωση της εφαρμοζόμενης πίεσης, ελάττωση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας, ή αύξηση της ταχύτητας εφαπτομενικής ροής (cross flow velocity). Εάν δεν αντιστραφεί, η μείωση ροής οφείλεται σε επικαθίσεις και όχι σε πόλωση συγκέντρωσης.



1.10.3. Υποβάθμιση της μεμβράνης ή φαινόμενο επικαθίσεων (fouling)

Περιοριστικό βήμα στην τεχνολογία μεμβρανών είναι το φαινόμενο fouling, η συνεχής, δηλαδή, πτώση της ροής με το χρόνο, όταν όλες οι παράμετροι λειτουργίας, όπως πίεση, ροή, θερμοκρασία, συγκέντρωση τροφοδοσίας, παραμένουν σταθερές. Οφείλεται σε απόθεση και συσσώρευση των συστατικών τροφοδοσίας (αιωρούμενα σωματίδια ή διαλυμένες ουσίες, διερχόμενες ή μη) στην επιφάνεια της μεμβράνης ή/και μέσα στους πόρους της. Σχεδόν όλα τα συστατικά τροφοδοσίας έχουν την τάση να προκαλούν στόμωμα σε κάποιο βαθμό στη μεμβράνη. Καθώς η πόλωση συγκέντρωσης και το fouling είναι εγγενή φαινόμενα των διεργασιών υπερδιήθησης, δεν είναι δυνατόν να παραχθούν μεμβράνες οι οποίες δεν υφίστανται στόμωμα. Την τελευταία δεκαετία έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην κατανόηση του μηχανισμού εκδήλωσης του φαινομένου με μετριάσμο των συνεπειών [70]. Η πόλωση συγκέντρωσης θεωρείται πρώτο βήμα προς το fouling, δηλαδή την απόθεση συστατικών στην επιφάνεια ή στους πόρους (Σχήμα 5γ). Ένα συστατικό που συσσωρεύεται πλησίον του τοιχώματος μεμβράνης αλλά βρίσκεται ακόμα στο διάλυμα, συμβάλει στην πόλωση. Όταν αφήσει τη ρευστή φάση και προσροφηθεί ή συσσωρευθεί στην επιφάνεια τότε συμβάλει στο fouling, χωρίς όμως η πόλωση συγκέντρωσης να αποτελεί προϋπόθεση για την εμφάνιση του [35].

1.11. Τροποποίηση μεμβρανών

Οι διαχωρισμοί δε βασίζονται μόνο στο μέγεθος πόρων αλλά και στις ηλεκτροχημικές της ιδιότητες (επιφανειακό φορτίο, υδροφιλικότητα, υδροφοβικότητα). Επειδή οι εμπορικές μεμβράνες δεν εμφανίζουν πάντα τα απαιτούμενα για την εκάστοτε εφαρμογή χαρακτηριστικά, αντικείμενο έρευνας έχει αποτελέσει η μεταβολή των επιφανειακών χαρακτηριστικών ή των διαστάσεων των πόρων μεμβράνης με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης της μεμβράνης. Η τροποποίηση αυτή γίνεται με δέσμευση (φυσική ή χημική) μορίων με ειδικές ιδιότητες (πχ σύμπλοκοποίησης κατιόντων). Τα βασικά στοιχεία της επιφάνειας των οξειδίων των μετάλλων είναι οι γέφυρες με οξυγόνο (πχ Si-O-Si, Al-O-Al) και τα επιφανειακά υδροξύλια (πχ Si-OH, Al-OH). Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι μεταλλικές γέφυρες μπορούν να διασπασθούν παρουσία υγρασίας σχηματίζοντας περισσότερα επιφανειακά υδροξύλια. Μόρια μπορούν να χημειοροφηθούν τόσο στις πυριτικές γέφυρες όσο και στα επιφανειακά υδροξύλια. Επίσης πολικά μόρια μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με το υδρογόνο της υδροξειλομάδας

1.11.1. Αλγινικό Οξύ

Ως βιοροφητής βαρέων μετάλλων, επιλέχθηκε το αλγινικό οξύ, που αποτελεί δευτερογενή μεταβολίτη κυρίως των φαιοφυκών. Αυτό ευθύνεται μερικώς για την

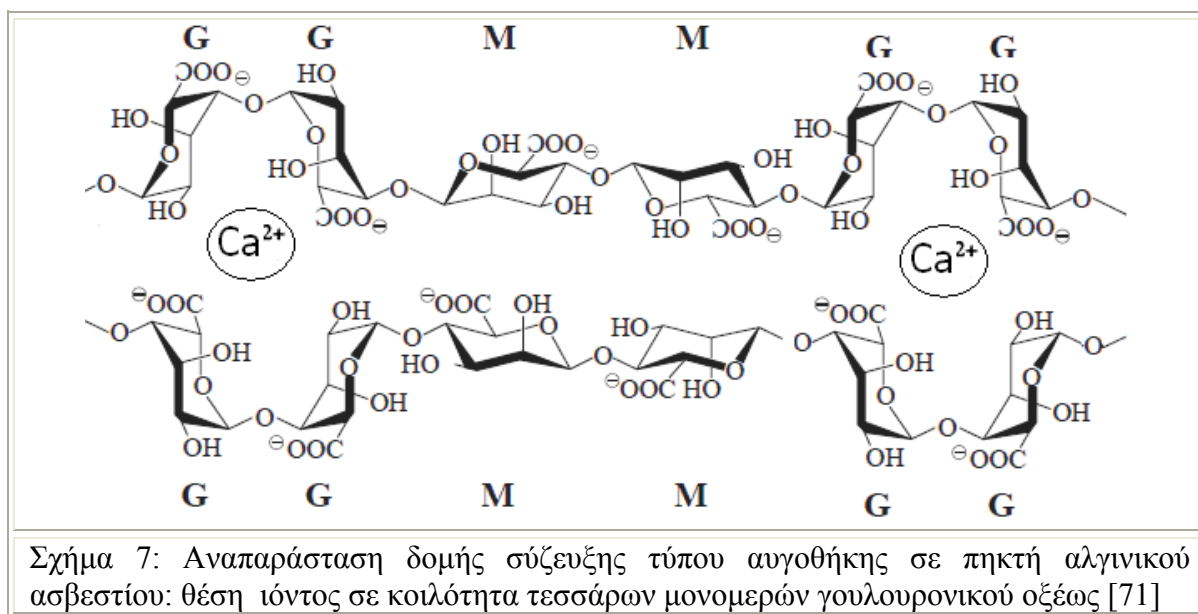
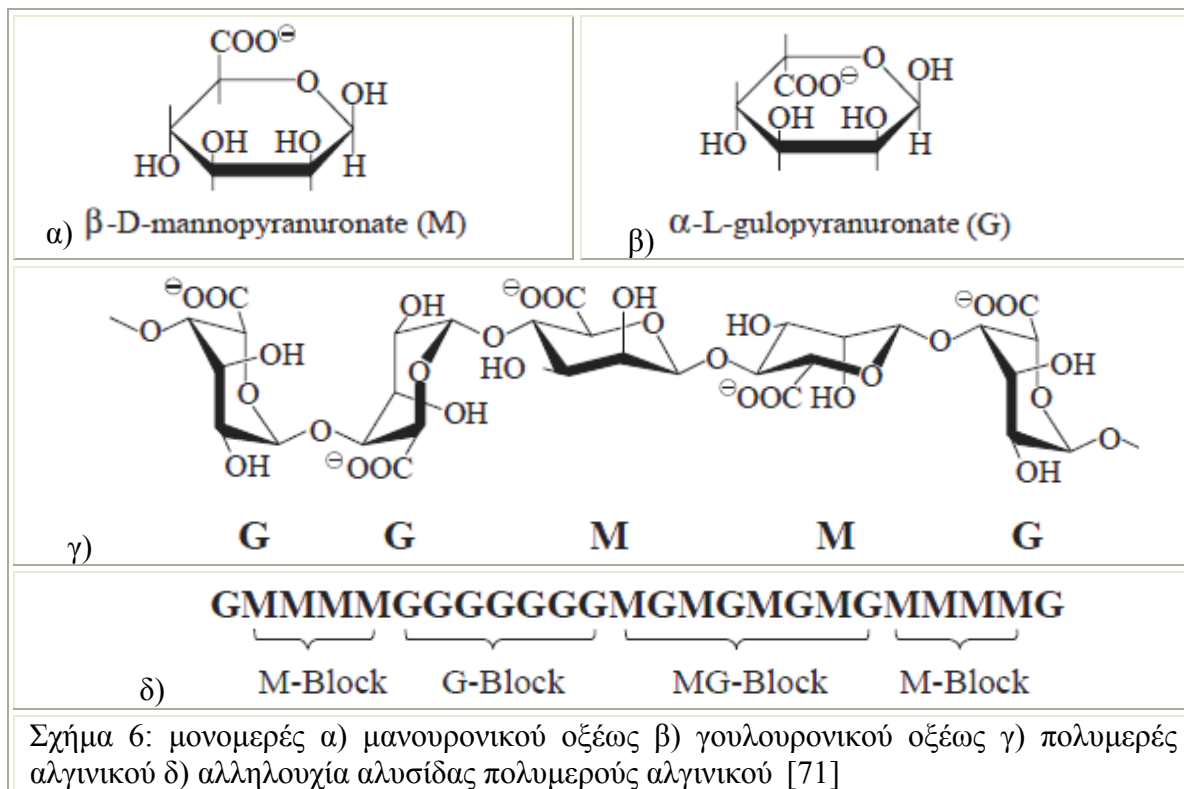
ελαστικότητα του φύκου, γι αυτό φύκη που ευδοκιμούν σε οικοσυστήματα με πιο παραγμένα νερά παρουσιάζουν συνήθως μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε αλγινικό οξύ από οργανισμούς που αναπτύσσονται σε συνθήκες μεγαλύτερης ηρεμίας. Η αφθονία του εξαρτάται από το βάθος όπου φύεται το άλγος και την εποχή του έτους και μπορεί να αποτελεί μεταξύ του 10% και 40% του ξηρού βάρους του ανεπεξέργαστου φύκου [71].

Είναι ένα γραμμικό μη διακλαδισμένο συμπολυμερές αποτελούμενο από τα μονομερή 1,4-(β-D)-μανουρονικό οξύ (M) και 1,4-(α-L)-γουλουρονικό οξύ (G). (Σχήμα 6α,β) Παρ' όλο που είναι επιμερή (το D-μανουρονικό μετατρέπεται ενζυματικά σε L-γουλουρονικό μετά τον πολυμερισμό) και διαφέρουν μόνο στον C5, τα δύο μονομερή έχουν πολύ διαφορετικές διευθετήσεις αφού στο D-μανουρονικό έχουμε C-(1→4) δισημερινή σύνδεση ενώ το L-γουλουρονικό C-(1→4) διαξονική. Τα αλγινικά δεν είναι τυχαία συμπολυμερή αλλά αποτελούνται από τμήματα μονομερών κατά συστάδες (MMMMMM, GGGGGG) καθώς και από τμήματα εναλλασσόμενων μονομερών (GMGMGMGM), σε αναλογία που εξαρτάται από τον οργανισμό από τον οποίον προήλθαν καθώς και από την εποχή της συγκομιδής, και οι διαφορές στη δομή τους επηρεάζουν δραματικά τόσο τη μακροσκοπική τους δομή όσο και τη συμπεριφορά τους. Παράδειγματα τέτοιων συστάδων φαίνονται στο Σχήμα 6δ. Ο λόγος μονομερών M/G στο μακρομόριο είναι χαρακτηριστικός για κάθε αλγινικό οξύ, εξαρτάται από το είδος του φύκου, τον τόπο και την εποχή της συλλογής του και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα δέσμευσης κατιόντων, και τις ιδιότητες του προϊόντος της σταυροδέσμευσης.

Το αλγινικό οξύ ως βιοροφητής βαρέων μετάλλων συγκεντρώνει αρκετά ευνοϊκά χαρακτηριστικά όπως μεγάλη διαθεσιμότητα, υψηλή συγκέντρωση ενεργών ροφητικών κέντρων στο μόριο του και εύκολο χειρισμό, δεδομένης της ιδιότητάς του να δημιουργεί σταθερές δομές μετά τη σταυροδέσμευσή του με ιόντα δισθενών μετάλλων. Τα μετά μονοσθενών κατιόντων άλατά του (αλκάλια ή αμμώνιο) είναι υδατοδιαλυτά, ενώ τα μετά δισθενών μεταλλικών ιόντων (εκτός του Mg^{2+}) είναι αδιάλυτα. Οι αλυσίδες πολυ-1,4-(β-D)-μανουρονικού οξέως δε συμμετέχουν στη δημιουργία πηκτής. Αυξημένη περιεκτικότητα σε G μονομερή δίνει πηκτή με καλές μηχανικές ιδιότητες και θερμική σταθερότητα, ενώ μεγάλη περιεκτικότητα σε M σχηματίζει πηκτή ασθενέστερη με μεγαλύτερη ελαστικότητα [72].

Η δημιουργία πηκτής εξαρτάται κυρίως από το ιόν σύμπλεξης ($Mg^{2+} \ll Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ [73]) ενώ η διαλυτότητα του αλγινικού καθώς και η ικανότητά του απομάκρυνσης ύδατος εξαρτώνται από το pH (το αλγινικό καταβυθίζεται σε pH μικρότερο του 3,5), από το μοριακό βάρος, την ιοντική ισχύ και το ιόν σύμπλεξης. Σ' αυτή τη δομή τα ιόντα Ca^{2+} βρίσκονται ανάμεσα σε αλυσίδες πολυσακχαρίτη, σε κοιλότητες που δημιουργούνται από τέσσερα μονομερή γουλουρονικού οξέως. Παρότι

υπάρχουν μελέτες του υλικού αυτού καθ' εαυτού ως προς τις ιδιότητες ρόφησης μετάλλων από υδατικά διαλύματα, η σταθεροποίησή του επί μεμβράνης και ο σχεδιασμός μιας ολοκληρωμένης πορείας ενός σταδίου καθαρισμού ύδατος, αποτελούν καινοτομία.



Στο μηχανισμό της βιορόφησης βαρέων μετάλλων συμμετέχουν τα καρβοξύλια και η ολική χωρητικότητα ρόφησης του φύκους είναι ευθέως ανάλογη της στο πολυμερές αλγινικού το οποίο αποτελεί σημαντικό ποσοστό του όλο φύκους, περίπου το 40 % του ξηρού βάρους του. Οι σταθερές διάστασης καρβοξυλικού οξέως των M και G έχουν

προσδιορίζεται ως $pK_a = 3,38$ και $pK_a = 3,65$, αντίστοιχα, με παρόμοια τιμή pK_a για το πολυμερές, όπου $pK_a = -\log K_a$, $K_a = \frac{[-COO^-][H^+]}{[-COOH]}$ [71].

1.11.2. Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών είναι μια αμιγώς χημική διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων πάνω σε διάφορα υλικά, κατά την οποία λαμβάνει χώρα σειρά αντιδράσεων μεταξύ υλικών που καλούνται πρόδρομα υλικά (precursors) και βρίσκονται συνήθως στην αέρια φάση. Χρησιμοποιείται στην ανάπτυξη λεπτών υμενίων επί επιφανειών για προστασία από φθορά και διάβρωση, στη βιομηχανία των ημιαγωγών και των ηλεκτρονικών συστημάτων. Η διαδικασία ξεκινά με μεταφορά των πρόδρομων υλικών εντός του αντιδραστήρα, διάχυση και προσρόφηση μέρους αυτών στην επιφάνεια. Η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων παρέχεται μέσω θέρμανσης, οι οποίες μπορεί να λάβουν χώρα τόσο στην επιφάνεια του υποστρώματος όσο και στον αέριο χώρο πάνω από αυτή. Συγκροτούνται κρύσταλλοι και αρχίζει η δημιουργία στερεών λεπτών υμενίων. Τελικό στάδιο της διαδικασίας αποτελεί η εκρόφιση των παραπροϊόντων της αντίδρασης, η αέρια μεταφορά και απομάκρυνση τους από τον χώρο της αντίδρασης. Παραλλαγές της διεργασίας αποτελούν [74] :

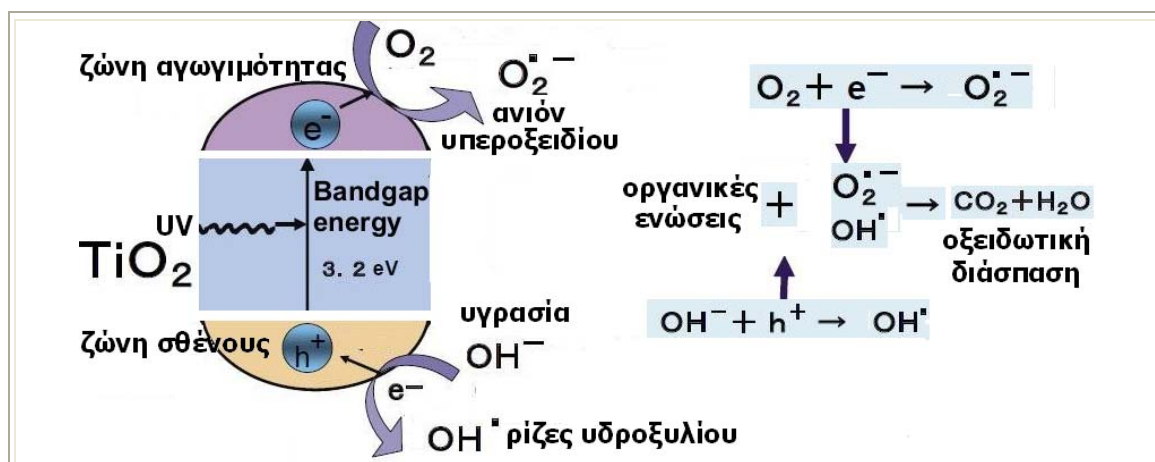
- AP-CVD (Atmospheric Pressure). Η εναπόθεση γίνεται σε ατμοσφαιρική πίεση.
- AL-CVD (Atomic Layer Epitaxy ή Deposition). Χαρακτηριστικό της είναι η ύπαρξη δυο πρόδρομων υλικών (πχ $Al(CH_3)_3$ και H_2O) τα οποία συμπληρώνουν το ένα το άλλο και εισάγονται εναλλακτικά εντός του δοχείου του αντιδραστήρα. Ένα από τα δύο πρόδρομα υλικά θα προσροφηθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος, χωρίς όμως να μπορεί να αντιδράσει όταν απουσιάζει το δεύτερο και θα καλύψει μέρος της επιφάνειας. Η ανάπτυξη του υμενίου αρχίζει μόνο μετά την εισαγωγή και της δεύτερης πρόδρομης ένωσης. Έτσι επιτυγχάνεται έλεγχος του πάχους του υμενίου μέσω του αριθμού των κύκλων (επαναλήψεων εισαγωγής) των πρόδρομων υλικών. Η AL-CVD επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο του πάχους και της ομοιομορφίας του υμενίου.
- LP-CVD (Low Pressure). Η εναπόθεση γίνεται σε πιέσεις κάτω της ατμοσφαιρικής, με στόχο την εξάλειψη ανεπιθύμητων αντιδράσεων της αέριας φάσης και τη βελτίωση της ομοιομορφίας του υμενίου σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Ο ρυθμός εναπόθεσης καθορίζεται από την ταχύτητα της αντίδρασης των πρόδρομων υλικών.
- MO-CVD (Metal Organic CVD) Βασίζεται σε οργανομεταλλικά υλικά όπως είναι το TTIP τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου ($Ti(OC_3H_7)_4$) για την παραγωγή TiO_2 .

2. Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης για την επεξεργασία νερού

Στα πλαίσια αναζήτησης αποτελεσματικών, φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων για την απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά απόβλητα, έχει ενταθεί το ενδιαφέρον για τις λεγόμενες ‘Προηγμένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης’. Ο όρος αυτός αφορά τις μεθόδους εκείνες οι οποίες στηρίζονται στη συνεργατική δράση της UV-B υπεριώδους ακτινοβολίας με οξειδωτικά μέσα όπως το O_3 και το H_2O_2 , ή της ορατής και UV-A ακτινοβολίας με ημιαγώγιμα οξείδια όπως το TiO_2 (ετερογενής φωτοκατάλυση) ή το αντιδραστήριο, Fe^{+3}/H_2O_2 , (ομογενής). Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες με δυναμικό οξειδωσης 2,8V αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά μέσα για όλες σχεδόν τις οργανικές ενώσεις, φιλικά προς το περιβάλλον. Εξαιτίας της μεγάλης τους αστάθειας πρέπει να παράγονται “in situ” μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Οι ελεύθερες ρίζες HO_2^{\cdot} (υδροϋπεροξύ ρίζες) και οι συζυγείς τους $O_2^{\cdot -}$ (ρίζες του ανιόντος του υπεροξειδίου) παίζουν ρόλο στην διαδικασία της αποικοδόμησης αλλά είναι πολύ λιγότερο δραστικές από τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου

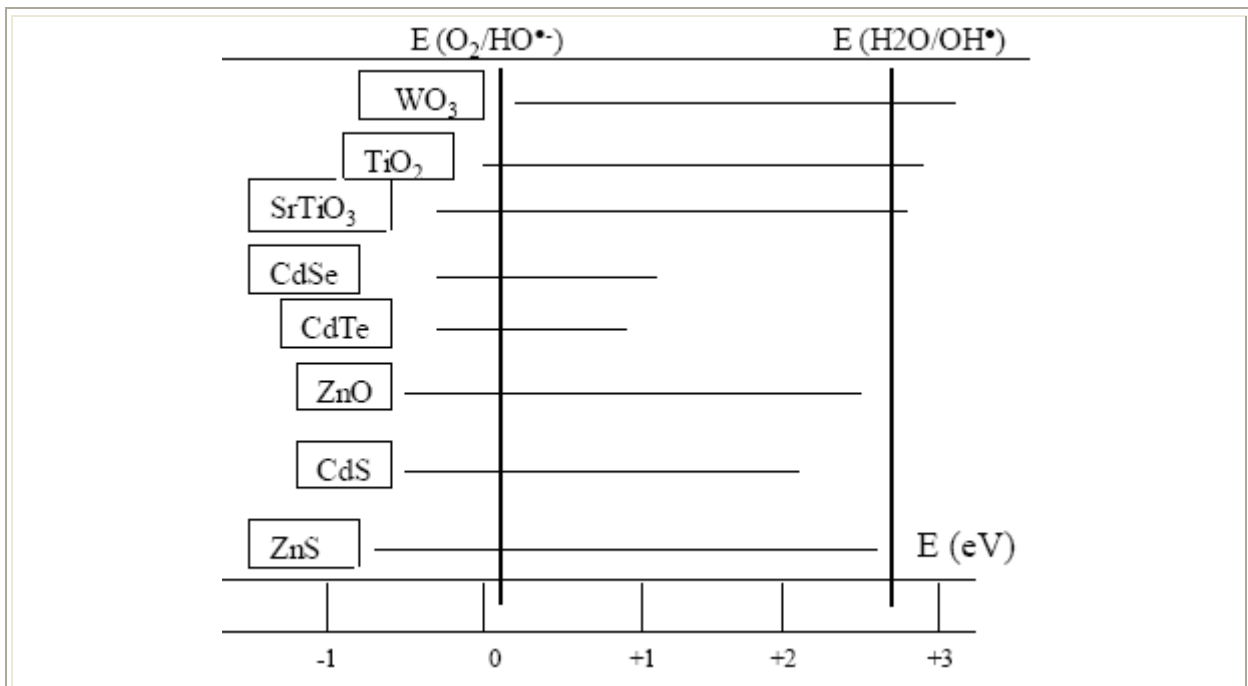
2.1. Ετερογενής Φωτοκατάλυση

Ετερογενής φωτοκατάλυση ονομάζεται η ανάμειξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν χημικά και βιολογικά αδρανή ημιαγώγιμο καταλύτη, και ακτινοβολία του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως. Έτσι δημιουργούνται εντός του καταλύτη ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικοί (οπές h^+) και αναγωγικοί (ηλεκτρόνια e^-) φορείς. Οι οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με μόρια H_2O προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού οξειδώνοντάς τα προς τις αντίστοιχες ρίζες OH^{\cdot} (Σχήμα 8). Οι υπεροξειδικές ρίζες είναι το κύριο οξειδωτικό μέσο που προσβάλλει τα οργανικά μόρια του διαλύματος και τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα (Σχήμα 8).



Σχήμα 8: Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διάσπασης οργανικών ρύπων [75]

Λόγω του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών, είναι δυνατή πρακτικά η προσβολή όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση, καθώς και η οξείδωση διαφόρων ανόργανων ιόντων όπως τα κυανιούχα, θειούχα, αμμωνία, κτλ. Κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία συμβαίνει ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ της υψηλότερης κατειλημμένης ενεργειακής ζώνης (ζώνη σθένους) και της χαμηλότερης κενής (ζώνη αγωγιμότητας) [75]. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δυο αυτών ζωνών ονομάζεται ενεργειακό χάσμα, το οποίο στους ημιαγωγούς είναι μικρότερο των 4 eV. Εφόσον στον ημιαγωγό δοθεί ενέργεια ίση η μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος, τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους (Valence Band) στη ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band), αφήνοντας πίσω οπές θετικά φορτισμένες. Όπως ισχύει για τα ηλεκτρόνια, έτσι και οι οπές σθένους είναι φορείς αγωγιμότητας αφού η εξουδετέρωσή τους από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με μετακίνηση τους στην αντίθετη κατεύθυνση. Θερμική διέγερση μπορεί να υποστεί μόνο ημιαγωγός με μικρό ενεργειακό χάσμα ($E_g < 0,5 \text{ eV}$).



Σχήμα 9: Θέση του ενεργειακού χάσματος καταλυτών και των ζευγών $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$ και $\text{O}_2/\text{HO}_2^\bullet$

Για να επιτευχθεί φωτοδιέγερση πρέπει η ενέργεια του φωτονίου να υπερβαίνει αυτή του ενεργειακού χάσματος δηλ $h\nu \geq E_g$, ενώ το μήκος κύματος λ_g του φωτονίου που αντιστοιχεί σε ενέργεια ζώνης υπολογίζεται από τη σχέση

$$\lambda_g \text{ (nm)} = h * c / E_g \text{ (eV)} \quad (13)$$

Μήκη κύματος μεγαλύτερα από λ_g δεν απορροφώνται, ενώ για μήκη μικρότερα του λ_g , τα φωτόνια απορροφώνται σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του. Μέσα στον ημιαγωγό η απόσβεση του φωτός ακολουθεί τον εκθετικό νόμο

$$I = I_0^{-al} \quad (14)$$

όπου I_0 η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας και I η ένταση της ακτινοβολίας σε βάθος l εντός του υλικού, α ο συντελεστής απορρόφησης (η τιμή του οποίου είναι το αντίστροφο του βάθους διείσδυσης). Για το TiO_2 το α έχει τιμή $2,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ στα 320 nm και δείχνει ότι το φως μήκους κύματος 320 nm απορροφάται σε βάθος $l = 0,348 \times 10^{-4} \text{ cm}$.

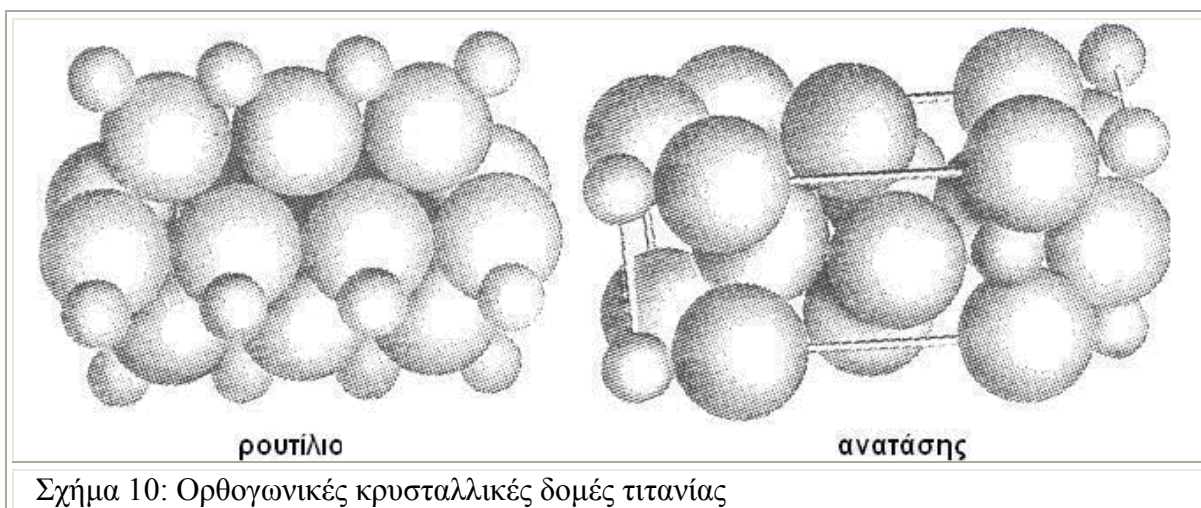
Κριτήριο επιλογής ημιαγωγού για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι η απορρόφηση σε μεγάλο εύρος του φάσματος της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, αλλά και η σταθερότητα έναντι της φωτοδιάσπασης. Παραδείγματα είναι τα Si , ZnO , CdS , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 . Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των ζευγών $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$ και $\text{O}_2/\text{HO}_2^\bullet$ εμπίπτουν στο εύρος ενεργειακού χάσματος του καταλύτη.

2.2. Διοξείδιο του Τιτανίου (Τιτανία)

Το TiO_2 είναι ημιαγωγός n-τύπου με ενεργειακό χάσμα από 3 έως 3,2 eV, άρα για τη διέγερσή του απαιτείται ακτινοβολία στο υπεριώδες. Βρίσκεται σε μορφή λευκής, χημικά αδρανούς σκόνης, υψηλής σταθερότητας, βιολογικής αδράνειας, μη τοξικότητας χαμηλού κόστους. Η δομή του προκύπτει από τον υβριδισμό των 2p τροχιακών του οξυγόνου, με τα 3d τροχιακά του τιτανίου. Κρυσταλλογραφικά απαντάται σε τρεις κύριες δομές πολυμορφισμού που παρουσιάζουν διαφορετική διεύθυνση των ατόμων στο χώρο: ανατάση, ρουτιλίου και μπρουκίτη. Στις δυο πρώτες και συνηθέστερες μορφές οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί ενώ στον μπρουκίτη ορθορομβικοί. Η δομή του ρουτιλίου έχει διαπιστωθεί από πολλούς ερευνητές ότι είναι φωτοκαταλυτικά ανενεργή ή τουλάχιστον, λιγότερο δραστική δομή. Η δομή του ανατάση αντιθέτως, θεωρείται η πιο δραστική και φωτοκαταλυτικά ενεργή δομή του διοξειδίου του τιτανίου. Λόγω του ότι μπορεί να παρασκευαστεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($< 600 \text{ }^\circ\text{C}$), παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια και μεγαλύτερη πυκνότητα ενεργών κέντρων στην επιφάνεια, τα οποία είναι διαθέσιμα για προσρόφηση και κατάλυση. Μια άλλη εξήγηση γιατί η δομή του ανατάση είναι πιο φωτοκαταλυτικά ενεργή απ' ό,τι αυτή του ρουτιλίου, είναι η διαφορά που παρουσιάζουν στο ενεργειακό τους χάσμα (E_g). Για τον ανατάση είναι $E_g = 3,2 \text{ eV}$ το οποίο αντιστοιχεί σε υπεριώδη ακτινοβολία UV (388 nm), ενώ για το ρουτίλιο είναι $E_g = 3,0 \text{ eV}$ το οποίο αντιστοιχεί σε ιώδη ακτινοβολία (413 nm). Η ζώνη σθένους και των δύο δομών έχει περίπου την ίδια ενέργεια σημαίνοντας ότι οι φωτοπαραγόμενες οπές έχουν περίπου την ίδια οξειδωτική ικανότητα. Η ζώνη αγωγιμότητας όμως του ρουτιλίου, είναι κοντά στο δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού σε αέριο υδρογόνο, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση είναι ψηλότερα στο ενεργειακό διάγραμμα που σημαίνει ότι έχει μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μπορεί να προωθήσει μία πολύ

σημαντική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει την ηλεκτρολυτική αναγωγή του μοριακού οξυγόνου (O_2) σε ρίζα του ανιόντος του υπεροξειδίου ($O_2^{\bullet -}$). Η ικανότητα αυτών των παραγόμενων ριζών να καταστρέφουν τις οργανικές ενώσεις έχει βρεθεί ότι είναι εξίσου σημαντική. Γενικά όμως η χαμηλότερη φωτοκαταλυτική ικανότητα του ρουτιλίου σε σχέση με αυτή του ανατάσης, οφείλεται στον ταχύτερο επανασυνδυασμό του ζεύγους σπής-ηλεκτρονίου στην δομή του ρουτιλίου, καθώς επίσης και στη σημαντικά μικρότερη ικανότητα προσρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια του συγκεκριμένου ημιαγωγικού σωματιδίου [76].

Η μορφή τιτανίας που χρησιμοποιείται κατά κόρον και παρουσιάζει τις καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες είναι ο P25 της Degussa, ο οποίος παράγεται με υδρόλυση του $TiCl_4$ σε υψηλή θερμοκρασία (άνω των $1200\text{ }^\circ C$) παρουσία O_2 και H_2 . Ο καταλύτης αυτός είναι ένα μη πορώδες μίγμα ανατάσης:ρουτιλίου σε αναλογία 70 : 30 % (99,5 % καθαρό TiO_2), σε κυβικά σωματίδια με στρογγυλεμένες άκρες. Η σκόνη P25 έχει ενεργή επιφάνεια $55 \pm 15\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ και μέση διάμετρο σωματιδίων 21 nm. Το 90 % των σωματιδίων δε βρίσκονται το ένα ανεξάρτητα από το άλλο αλλά είναι κυρίως σε συσσωματώματα με διάμετρο γύρω στα 0,1 μm . Ο λόγος που ο P25 υπερέχει έναντι των άλλων μορφών διοξειδίου του τιτανίου είναι ότι ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη αγωγιμότητας του ανατάσης μπορεί να μεταπηδήσει στο λιγότερο θετικό ρουτίλιο, παρεμποδίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τον επανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών στον ανατάση.



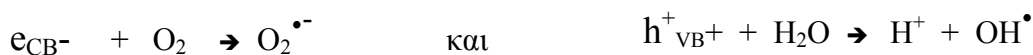
Το TiO_2 έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα, δρα, δηλαδή, τόσο ως οξύ όσο και ως βάση κατά Bronstead-Lowry (δότης ή δέκτης H^+), με αποτέλεσμα να ενυδατώνεται πολύ εύκολα. Καθώς το ροφημένο νερό διασπάται, το υδροξύλιο σχηματίζει βασικές ομάδες $Ti-OH$ και το πρωτόνιο όξινης $Ti-OH^+-Ti$. Οι ομάδες υδροξυλίου δρουν σαν Lewis όξινης θέσεις όταν βρεθούν σε επαφή με ενώσεις που διαθέτουν κενό ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ. μέταλλα μετάπτωσης). Ο βασικός, κατά Lewis, χαρακτήρας εκδηλώνεται σε επαφή με

οργανικά οξέα. Το ισοηλεκτρικό σημείο του TiO_2 είναι $\text{pH} = \frac{1}{2} (4,95 + 7,8) = 6,4$ [77], κατά συνέπεια, η επιφάνεια του TiO_2 σε pH μικρότερο του 6,4 είναι θετικά φορτισμένη λόγω πρωτονίωσης των επιφανειακών υδροξυλίων [78].



2.2.1. Μηχανισμός οξείδωσης

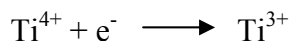
Έναρξη του μηχανισμού φωτοκατάλυσης γίνεται με την απορρόφηση φωτονίων ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης εκείνης του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($E_g = 3,2\text{eV} \rightarrow \lambda \leq 387,5 \text{ nm}$). Τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας ζεύγος αντίθετα φορτισμένων φορτίων φωτοηλεκτρόνια (e_{CB}^-) στη ζώνη αγωγιμότητας και θετικές οπές στη ζώνη σθένους (h_{VB}^+). Τα φορτία αυτά μπορούν είτε να επανασυνδεθούν (recombination) μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική, είτε να ‘ταξιδέψουν’ στην επιφάνεια του ημιαγωγού, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του ημιαγωγού, όπου μπορούν να δράσουν με μόρια δότες (μοριακό οξυγόνο) ή μόρια δέκτες ηλεκτρονίων (νερό) σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες σύμφωνα με τις αντιδράσεις



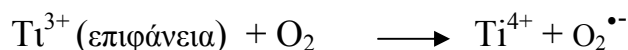
Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξείδωσης για την αποδόμηση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων. Η αποδόμηση δε γίνεται άμεσα αλλά απαιτεί πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια. Ωστόσο, τα τελικά προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι CO_2 και H_2O . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν φωτοκαταλυτική αποδόμηση ρύπων ακόμα και σε απόσταση 500 μm από την επιφάνεια του TiO_2 , η ταχύτητα της αντίδρασης, όμως, είναι σαφώς μειωμένη σε αυτές τις αποστάσεις.

Αναλυτικά η πορεία σχηματισμού των ενδιάμεσων ριζών έχει ως ακολούθως [79]:

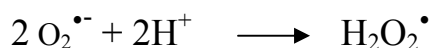
Τα ηλεκτρόνια που έχουν διεγερθεί στη στιβάδα αγωγιμότητας μπορούν να παγιδευτούν από τα κατιόντα Ti^{4+} στο κρυσταλλικό πλέγμα (στην επιφάνεια ή εσωτερικά) σύμφωνα με την αντίδραση:



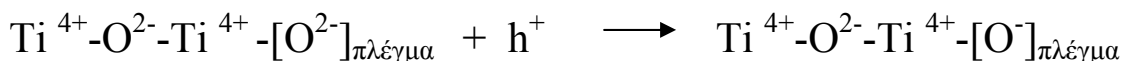
Τα επιφανειακά κατιόντα Ti^{3+} , αλληλεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια O_2 προς σχηματισμό ριζών ανιονικού οξυγόνου ($\text{O}_2^{\bullet -}$) σύμφωνα με την αντίδραση:



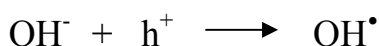
Το $O_2^{\bullet-}$ έχει πολύ μεγάλο χρόνο ζωής αφού μπορεί εύκολα να πρωτονιώνεται στην επιφάνεια του αγωγού σχηματίζοντας ρίζες υπεροξειδίου του υδρογόνου σύμφωνα με την αντίδραση [80]:



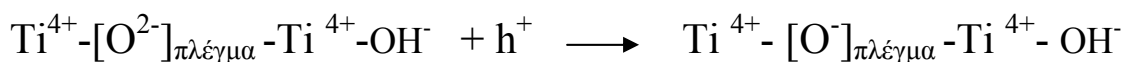
Από την άλλη πλευρά, οι θετικές οπές (h^+) οι οποίες έχουν σχηματιστεί στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού μπορούν να παγιδευτούν στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρώντας είτε με ιόντα οξυγόνου του πλέγματος (lattice) σύμφωνα με την αντίδραση:



είτε με υδροξυλικές ομάδες της επιφανείας προς σχηματισμό ριζών υδροξυλίου (OH^-):



Επίσης οι θετικές οπές μπορούν να σταθεροποιηθούν μέσω των επιφανειακών υδροξυλίων σε πλεγματοειδές οξυγόνο κάτω από την επιφάνεια:



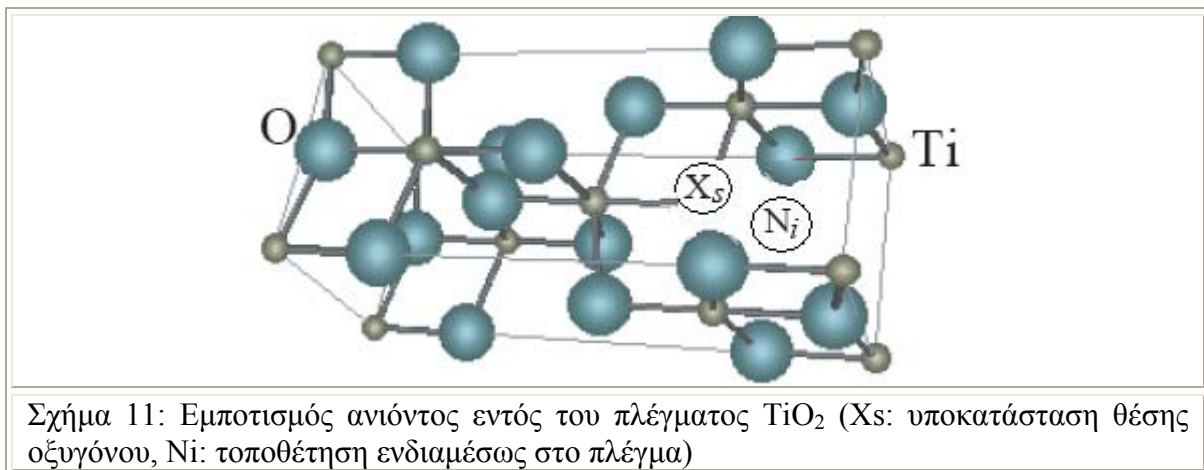
Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού εξαρτάται από δυο κυρίως διεργασίες: τον αποδοτικό διαχωρισμό των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων και την διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου προς δημιουργία των ιδιαίτερα οξειδωτικών ελευθέρων ριζών. Η ρύθμιση αυτών των δύο παραγόντων μπορεί να αυξήσει την απόδοση του ποσοστού μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική. Τέτοιες ρυθμίσεις είναι α) ο έλεγχος κατά την παρασκευή των επιφανειακών χαρακτηριστικών και του μεγέθους των κρυσταλλιτών TiO_2 , β) η τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος (doping), γ) ο περιορισμός της απενεργοποίησης του καταλύτη.

2.2.2. Εμπλουτισμός (Doping)

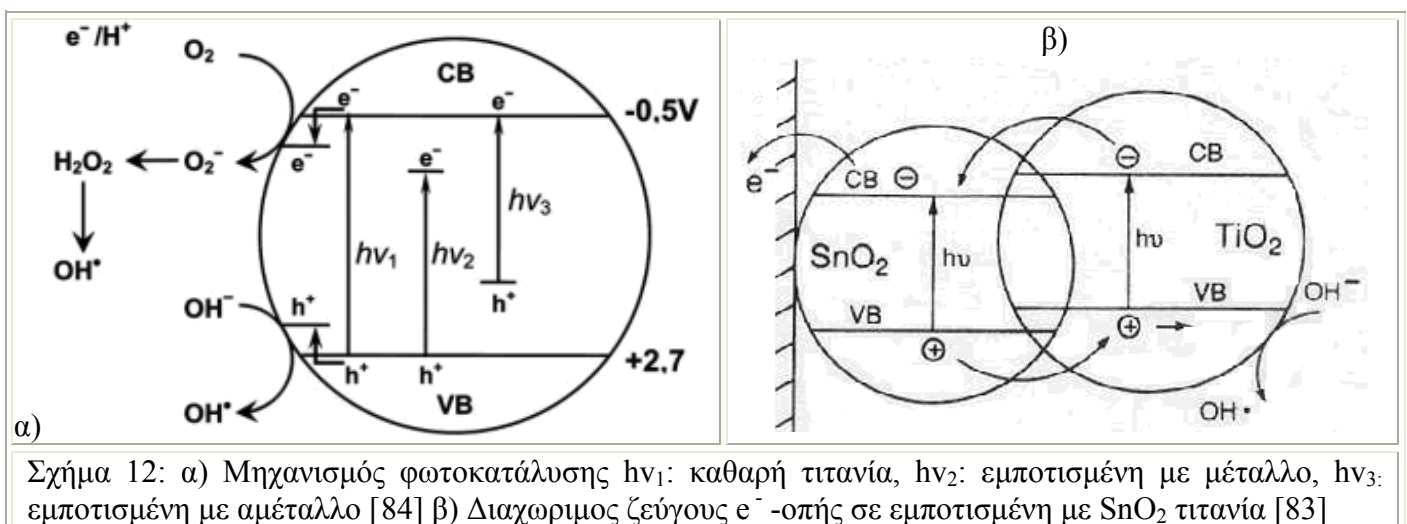
Κατόπιν παρατήρησης της φωτοτροπίας συμπλόκων οξειδίων του τιτανίου παρουσία προσμίξεων από μεταβατικά μέταλλα, έγιναν διάφορες προσπάθειες μετατόπισης της ενεργής περιοχής του φωτοκαταλύτη στο ορατό μέρος του φάσματος. Η προσθήκη εμπλουτιστών (dopants) σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις (0,01 έως 10%) είχε σαν αποτέλεσμα επέκταση των φασματικών ιδιοτήτων του υλικού στο ορατό ή ελάττωση του ρυθμού επανασυνδυασμού του ζεύγους ηλεκτρονίου–οπής.

Παράδειγμα της πρώτης περίπτωσης αποτελεί η υποκατάσταση στο κρυσταλλικό πλέγμα της τιτανίας ατόμων O με N, C, P, F ή S [81,82,84] ή απλή ενσωμάτωση του ανιόντος στο πλέγμα (Σχήμα 11). Μεταξύ των πολύ κοντικών ενεργειακά 2p τροχιακών του N και των 2p του O λαμβάνει χώρα φαινόμενο υβριδισμού, στενεύοντας το ενεργειακό χάσμα της τιτανίας και δίνοντάς της τη δυνατότητα να απορροφά στο ορατό.

Υμένια και σκόνες $\text{TiO}_2\text{-xNx}$ επιδεικνύουν φωτοκαταλυτική δράση έναντι του κυανού του μεθυλενίου υπό ορατό φώς ($\lambda < 500 \text{ nm}$) [82]



Παράδειγμα της δευτερης περίπτωσης δίνεται στο σχήμα που ακολουθεί, όπου απεικονίζονται οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$. Το SnO_2 έχει χαμηλότερη ζώνη αγωγιμότητας από το TiO_2 οπότε τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια έχουν την τάση να συσσωρεύονται στην ζώνη αγωγιμότητας των σωματιδίων του SnO_2 . Εφόσον οι οπές έχουν την τάση να κινούνται αντίθετα, μπορούν να δεσμευτούν στα σωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου. Με αυτό τον τρόπο, ο διαχωρισμός του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής αυξάνεται και ο επανασυνδυασμός μειώνεται αυξάνοντας έτσι την φωτοκαταλυτική ικανότητα της τιτανίας [83].

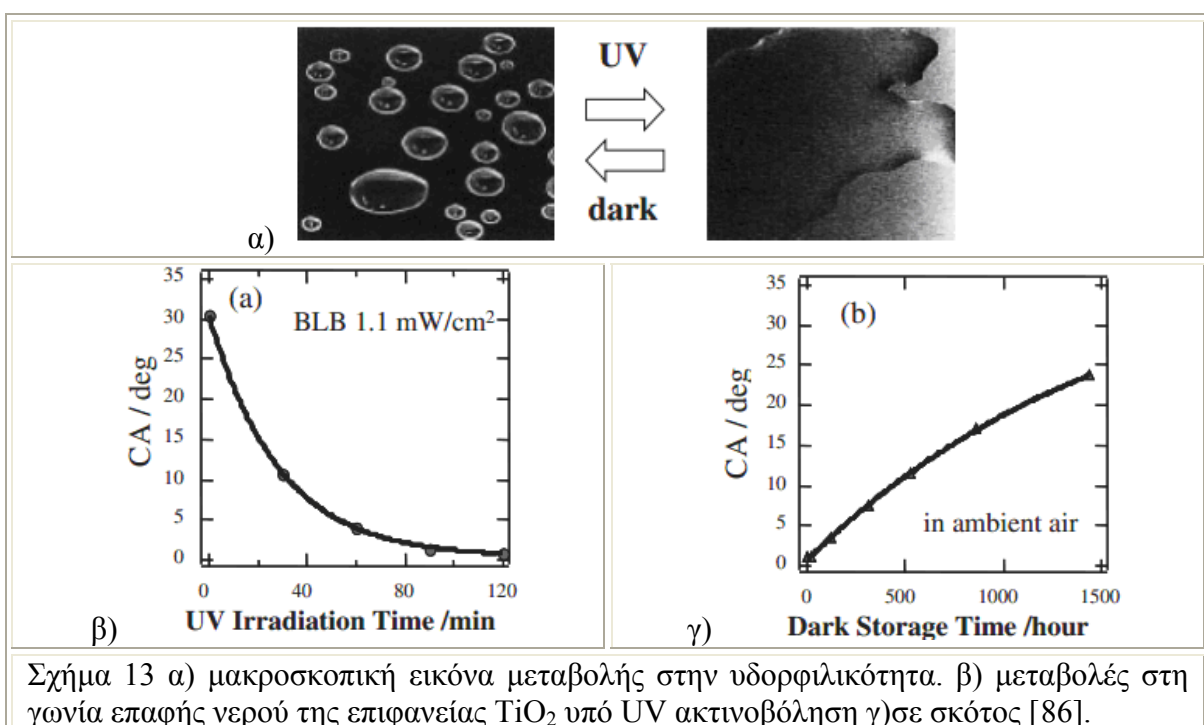


2.2.3. Φωτοεπαγόμενη Υδροφιλικότητα

Είναι γνωστό ότι η υδροφιλικότητα της επιφάνειας του TiO_2 αυξάνεται κατά την διέγερσή του κατόπιν της ακτινοβολήσης με UV, ιδιότητα που ανακαλύφθηκε τυχαία το 1995. Η ιδιότητά του αυτή ευθύνεται για τις εφαρμογές αυτοκαθαρισμού (πχ οι λεκέδες

επί γυαλιών καλυμμένων με τιτανία ξεπλένονται εύκολα) και 'αντι-θάμπωσης' (anti-fogging) που εμφανίζουν οι καθρέπτες οχημάτων με εξωτερική επίστρωση τιτανίας παρέχουν καθαρή απεικόνιση ακόμα και σε βροχερές μέρες. Η θάμπωση συμβαίνει όταν ο ατμός ψύχεται επί των επιφανειών αυτών, σχηματίζοντας σταγονίδια. Όταν οι επιφάνειες είναι καλυμμένες με υμένια τιτανίας υψηλής υδροφιλικότητας, δε σχηματίζονται σταγονίδια, αλλά ένα λεπτό ομοιόμορφο στρώμα νερού.

Η διαβρεξιμότητα μιας επιφάνειας αποτιμάται γενικά μέσω της γωνίας επαφής νερού (water contact angle-CA), που ορίζεται ως η γωνία μεταξύ της επιφάνειας στερεού και της εφαπτομένης του υγρού στη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ στερεού - υγρού και αέρα. Ένα υμένιο TiO_2 επιδεικνύει αρχική τιμή γωνίας επαφής νερού αρκετών δεκάδων βαθμών που εξαρτάται από τις ιδιότητες της επιφάνειας, κυρίως της τραχύτητα. Όταν αυτή η επιφάνεια εκτεθεί σε UV, η τιμή αυτή αρχίζει να ελαττώνεται, το οποίο μακροσκοπικά φαίνεται από την τάση του νερού να "ξαπλώνει" και όχι να σχηματίζει σφαιρικά σταγονίδια. Τελικά η τιμή της γωνίας επαφής αγγίζει το 0, όπως φαίνεται στο Σχήμα 13α. Στο σημείο αυτό η επιφάνεια δεν 'απωθεί' καθόλου το νερό και ορίζεται ως "υψηλής υδροφιλικότητας". Διατηρείται την κατάσταση αυτή για μια-δυο μέρες σε ΚΣ χωρίς να εκτίθεται σε UV φως. Μετά η τιμή γωνίας επαφής αρχίζει να αυξάνεται και η επιφάνεια γίνεται σταδιακά λιγότερο υδροφιλική (Σχήμα 13β). Η υψηλή υδροφιλικότητα μπορεί να επανέλθει με απλή επανέκθεση της επιφάνειας σε UV. Όσον αφορά το μηχανισμό, πειράματα ηλεκτροχημείας έδειξαν ότι οι φωτο-παραγόμενες οπές, και όχι τα ηλεκτρόνια, ευθύνονται για την υδροφιλικότητα, οι οποίες και ενεργοποιούν τα υδροξείλια της επιφάνειας της τιτανίας [85].

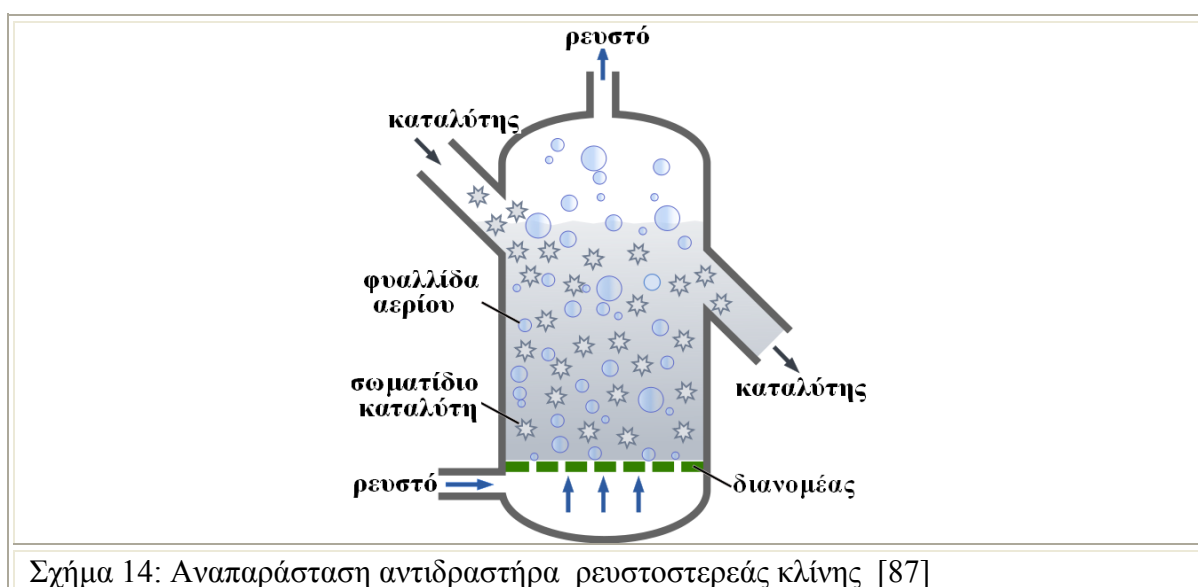


2.3. Τύποι φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων

Οι διεργασίες φωτοκατάλυσης είναι ετερογενείς καταλυτικές διεργασίες που συμβαίνουν σε πολυφασικούς (συνήθως διφασικούς ή και τριφασικούς) αντιδραστήρες, οι οποίοι μπορεί να είναι ασυνεχείς με ανάδευση (διαλείποντος έργου - batch), είτε συνεχούς ροής, που διακρίνονται σε ρευστοστερεάς κλίνης και σταθεροποιημένου καταλύτη.

2.3.1. Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης

Οι αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης (fluidized-bed) αποτελούν συνδυασμό των δυο πιο γνωστών ειδών αντιδραστήρων, συνεχούς ροής και σταθεροποιημένης κλίνης. Ευρέως χρησιμοποιούμενοι στη χημική μηχανική εξαιτίας των άριστων επιδόσεών τους σε μεταφορά μάζας και θερμότητας, ενδείκνυται για ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις. Σε αυτούς, τα σωματίδια καταλύτη, είναι διεσπαρμένα εντός της ρευστής φάσης, από την οποία και περιβάλλονται ολοκληρωτικά. Ο καταλύτης υποστηρίζεται από ένα πορώδες υπόστρωμα, γνωστό ως διανομέα. Το ρευστό αναγκάζεται να διέλθει μέσα από τον διανομέα και διαμέσου των σωματιδίων καταλύτη. Σε χαμηλές ταχύτητες τα σωματίδια στερεού παραμένουν ακίνητα και το αέριο περνάει ανάμεσά τους (σταθερή κλίση). Καθώς αυξάνεται η ταχύτητα, ο αντιδραστήρας έρχεται σε ένα σημείο που η δύναμη του ρευστού θα εξισορροπεί το βάρος του στερεού. Το σημείο αυτό καλείται αρχική υγροποίηση και συμβαίνει στην ελάχιστη ταχύτητα υγροποίησης. Μόλις ξεπεραστεί το όριο της ελάχιστης ταχύτητας, τα περιεχόμενα της κλίνης αναταράσσονται και αναμειγνύονται σαν να βρισκόταν η δεξαμενή υπό ανάδευση. Ο αντιδραστήρα πλέον λειτουργεί σαν ρευστοστερεά κλίση [87].



Σχήμα 14: Αναπαράσταση αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης [87]

2.3.2. Αντιδραστήρες σταθεροποιημένου φωτοκαταλύτη

Στην περίπτωση των αντιδραστήρων σταθεροποιημένου φωτοκαταλύτη, αυτός βρίσκεται ακινητοποιημένος επί κατάλληλου υποστρώματος όπως ενεργός άνθρακας, δέσμες οπτικών ινών, ίνες γυαλιού, υάλινοι σωλήνες, μεμβράνες, άμμος χαλαζία, ζεόλιθοι, γέλες πυριτίας, ανοξειδωτο ατσάλι και Teflon. Πολλά από αυτά τα συστήματα (ενεργός άνθρακας, άμμος, ζεόλιθοι) μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης. Στους αντιδραστήρες σταθεροποιημένου φωτοκαταλύτη είναι συνθηθέστερο ο φωτοκαταλύτης να εναποτίθεται φυσικά ή χημικά επί των τοιχωμάτων του κελύφους του αντιδραστήρα γύρω από την πηγή ακτινοβολήσης, όπως για παράδειγμα σε υάλινους σωλήνες, ή σε κατάλληλα υποστρώματα εμβαπτισμένα στην υγρή φάση εντός του κελύφους, όπως σε οπτικές ίνες και κυλινδρικές μεμβράνες.

2.3.3. Σύγκριση αντιδραστήρων κινητού & ακινητοποιημένου καταλύτη

Και στους δυο τύπους αντιδραστήρων υπερβολική αύξηση της μάζας του φωτοκαταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την ελλιπή ακτινοβολήση της επιφάνειάς του, καθώς δεν επιτυγχάνεται πλήρης αξιοποίηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Προβλήματα προκύπτουν και από τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων φωτοκαταλύτη που οδηγεί σε σημαντική μείωση του πορώδους και της εκτιθέμενης για ακτινοβολήση επιφάνειας. Ο κάτωθι πίνακας συνοψίζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των αντιδραστήρων.

Πίνακας 3: Σύγκριση αντιδραστήρων κινητού και ακινητοποιημένου καταλύτη

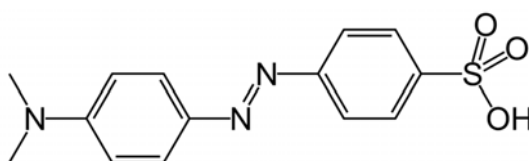
ρευστοστερεάς κλίνης πλεονεκτήματα	ακινητοποιημένου φωτοκαταλύτη πλεονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none">ομοιόμορφη κατανομή καταλύτηαυξάνεται ο λόγος: επιφάνεια καταλύτη / όγκο αντιδραστήραελάχιστα προβλήματα στομάματος του καταλύτη, λόγω δυνατότητας επανατροφοδότησης του συστήματος με φρέσκο καταλύτηελάχιστη διαφορά πίεσης στα άκρα του αντιδραστήρα	<ul style="list-style-type: none">συνεχής λειτουργίαδε χρειάζεται πρόσθετο φιλτράρισμαεπιτυχής απομάκρυνση οργανικών υλικών, με χρήση υποστρώματος με ροφητικές ικανότητες
μειονεκτήματα	μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none">ανάγκη διήθησης μετά την αντίδρασηφαινόμενα σκέδασης ακτινοβολίας αν υπάρχει υψηλή συγκέντρωση σωματιδίων καταλύτη	<ul style="list-style-type: none">πιθανή απενεργοποίηση του καταλύτη και αποκόλλησή του από το υπόστρωμα.χαμηλή ικανότητα αξιοποίησης της ακτινοβολίας, λόγω της ακινητοποίησης του καταλύτη επί υποστρώματοςπτώση πίεσης στα άκρα του αντιδραστήρα

Για την τιτανία η βέλτιστη μάζα είναι από 0,15 g/L έως και 8 g/L, όπου L ο όγκος του αντιδραστήρα. Σε συστήματα όπου ο καταλύτης είναι σταθεροποιημένος σε υπόστρωμα, η

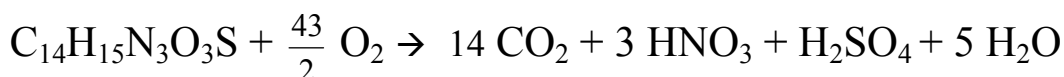
αύξηση της μάζας του αντιστοιχεί σε αύξηση του πάχους του φωτοκαταλυτικού υμενίου. Στην περίπτωση αυτή ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνει έως ότου το πάχος του υμενίου αντιστοιχεί στο επιτρεπόμενο βάθος διείσδυσης της προσπίπτουσας στον ημιαγωγό ακτινοβολίας. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να καθοριστεί η βέλτιστη μάζα φωτοκαταλύτη ώστε να γίνεται αποτελεσματική εκμετάλλευση των φωτονίων.

2.4. Επιλογή οργανικού ρύπου για πειράματα φωτοκατάλυσης

Η επιλογή του ρύπου επηρεάζει την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για συγκεκριμένο καταλύτη. Έτσι, για την αξιολόγηση των καταλυτικών μεμβρανών TiO_2 που παρασκευάστηκαν επιλέχθηκε ως ρύπος το προτοκαλόχρουν του μεθυλίου (methyl orange, MO), κλασικό μέλλος της οικογένειας των αζωχρωμάτων, εύκολα ανιχνεύσιμο φωτομετρικά. Πλεονεκτήματα της χρωστικής αυτής αποτελούν α) ο υψηλός συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας σε υδατικό διάλυμα, σε μήκος κύματος ορατού φωτός ($\epsilon = 251000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ σε $\lambda = 466 \text{ nm}$), β) η υψηλή διαλυτότητα στο νερό με αποτέλεσμα να παρασκευάζονται εύκολα διαλύματα με μεγάλη οπτική απορρόφηση γ) η ελάχιστη απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες φως (350nm), εκεί δηλαδή που λαμβάνει χώρα η διέγερση του ημιαγωγού δ) το γεγονός ότι ο ρύπος παρουσιάζει ελάχιστο απορρόφησης εκεί που παρουσιάζουν μέγιστο εκπομπής οι συνήθεις λυχνίες UVA, αποτελεί πλεονέκτημα γιατί αποκλείει την αυτόματη φωτοδιέγερση του ρύπου χωρίς την μεσολάβηση του καταλύτη. Εάν συνέβαινε αυτό, το φωτοδιεγερμένο μόριο MO, θα απέδιδε ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ το ίδιο θα υφίστατο οξείδωση και άρα αποδόμηση [88,89,90].



Η αντίδραση οξείδωσης του MO είναι:



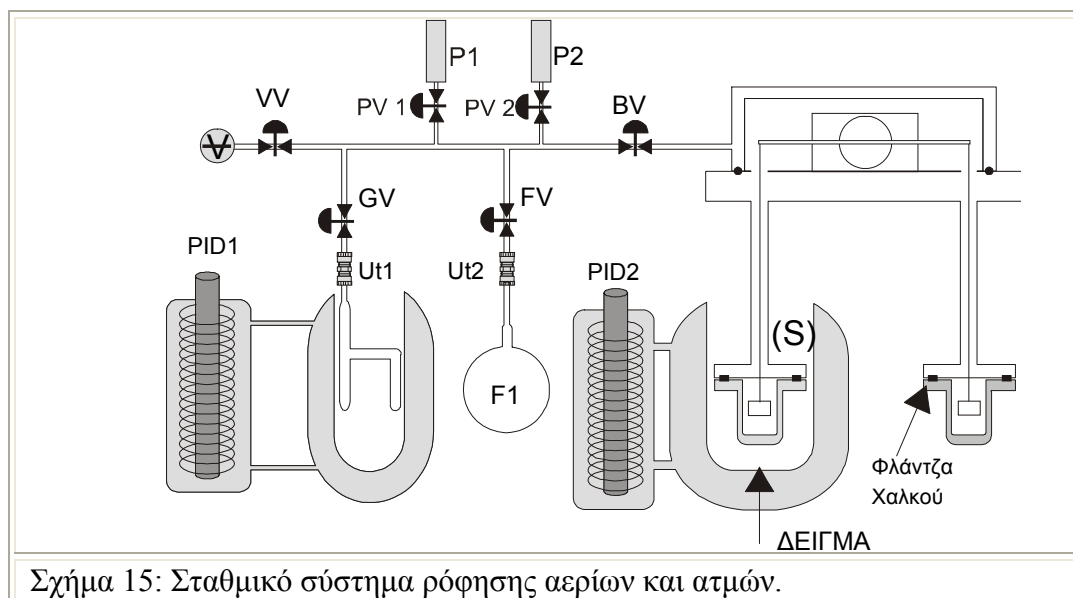
Οι ποσότητες του παραγόμενου διοξειδίου είναι αμελητέες. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση ρύπων στην επιφάνεια πολυώροφου κτηρίου με επιφανειακή επιστροφή διοξειδίου του τιτανίου, είναι αντίστοιχη με αυτή που παράγεται από την καύση ενός τσιγάρου.

Πειραματικό Μέρος

3. Συσκευές χαρακτηρισμού μεμβρανών

3.1. Σταθμικό σύστημα προσρόφησης ατμών

Το σταθμικό σύστημα προσρόφησης ατμών παρέχει το πλεονέκτημα της ακριβούς ρύθμισης της πίεσης για πειράματα ρόφησης έως 1 bar. Περιλαμβάνει δύο πιεζοηλεκτρικά μανόμετρα P1, P2, (ColePalmer, τύπου K1, 1-5VDC), ευαισθησίας 100 mbar, 300 mbar αντίστοιχα, που συνδέονται με το σύστημα μέσω των στρόφιγγων PV1, PV2 και η επιλογή τους γίνεται ανάλογα με την τάση ατμών της προς ρόφηση ουσίας. Ο ζυγός που προσαρτήθηκε στο σύστημα είναι της C.I. (Control Instruments), και η επικοινωνία του με τον υπόλοιπο χώρο γίνεται μέσω της στρόφιγγας BV. Στο σύστημα έχουν προσαρτηθεί υάλινη φιάλη 5 lt (F1), για τη διατήρηση σταθερής πίεσης, και υάλινος υποδοχέας σχήματος Π, που φέρει την προς ρόφηση ουσία. Η σύνδεσή τους έγινε με συνδέσμους Ultra Torr της εταιρείας Cajon® UT1, UT2. Το δείγμα S, θερμοστατείται μέσω ελαιόλουτρου, που διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία, ($\pm 0,05^{\circ}\text{C}$), με τη βοήθεια θερμοστάτη PID-αναδευτήρα, (Julabo E07), (PID2). Ομοίως, θερμοστατείται και ο υάλινος υποδοχέας, σχήματος Π. Με άνοδο της θερμοκρασίας μέσω του ρυθμιστού PID1 και με ανοιχτές τις στρόφιγγες GV, BV, επιτυγχάνεται κάθε φορά η επιθυμητή αύξηση πίεσης στο χώρο του δείγματος. Αυτή η διαδικασία ρύθμισης δεν εμπεριέχει κίνδυνο εκρόφησης του δείγματος λόγω πτώσης της πίεσης του κλειστού χώρου.



Η ισορροπία επιτυγχάνεται σε σχετική πίεση P/P_0 , όπου: P η τάση ατμών της προς ρόφηση ουσίας στη θερμοκρασία του ελαιόλουτρου, που ελέγχεται από τον ρυθμιστή, PID1 και P_0 η τάση ατμών της προς ρόφηση ουσίας στη θερμοκρασία του ελαιόλουτρου, που ελέγχεται από τον ρυθμιστή, PID2. Ολόκληρος ο χώρος που φαίνεται στο Σχήμα 15, είναι

θερμικά μονωμένος και θερμοστατείται, ($\pm 0,1$ °C), με κυκλοφορητή αερίου και θερμοστάτη PD, (XENON TSL 100 με μονάδα τροφοδοσίας θερμικής προστασίας XENON DP800). Ο χώρος του δείγματος θερμοστατείται με ελαιόλουτρο. Το αναλογικό σήμα του ζυγού, ($\pm 5V$, DC), μετατρέπεται απευθείας σε ψηφιακό, μέσω ενός μετατροπέα (XENON-CI 315 Voltage Input), και οι μετρήσεις καταγράφονται σε προσωπικό υπολογιστή. Ομοίως συμβαίνει και για την καταγραφή του αναλογικού σήματος, των αισθητήρων πίεσης.

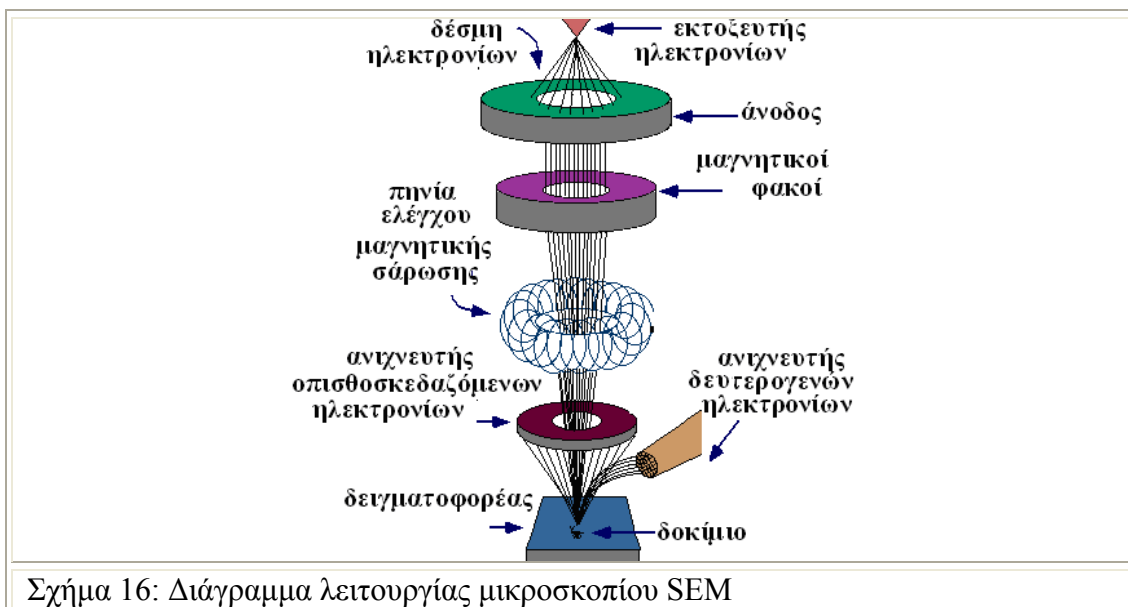
3.2. Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDS)

Η Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής πλήθους υλικών. Χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων, καθώς αποτυπώνει εικόνες υψηλού βαθμού διείδυσης. Το SEM λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια, λόγω της κυματικής τους φύσης, μπορούν να εστιάσουν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την οποία αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας.

Οι βασικές διατάξεις του μικροσκοπίου είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι: α) σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού β) χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος γ) οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολήση του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η εξερχόμενη από τη γεννήτρια ηλεκτρονίων δέσμη δεν είναι παράλληλη. Ένα μαγνητικό πεδίο (μαγνητικοί φακοί) αναλαμβάνει να εστιάσει τη δέσμη αυτή ακριβώς πάνω στο τελικό διάφραγμα. Η μονάδα ανίχνευσης μετράει τον αριθμό των ηλεκτρονίων τα οποία προσπίπτουν σε αυτή και έχει τέτοια θέση έτσι ώστε να ανιχνεύονται μόνο ηλεκτρόνια που προέρχονται από το δείγμα. Η ποιότητα

της εικόνας εξαρτάται από την ευαισθησία του ανιχνευτή και το θορύβου. Τα βαρύτερα στοιχεία (μεγάλου ατομικού αριθμού) οπισθοσκεδάζουν ηλεκτρόνια με μεγαλύτερη ευκολία, εμφανίζονται στην εικόνα ως πιο φωτεινές περιοχές (π.χ. μεταλλικά σωματίδια καταλύτη σε υπόστρωμα άνθρακα) με αποτέλεσμα να εξάγονται συμπεράσματα και για τη χημική σύσταση της επιφάνειας.



Σχήμα 16: Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου SEM

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία κάνει χρήση των ιδιοτήτων των ηλεκτρονίων καθώς αυτά οπισθοσκεδάζονται από ένα σώμα ή διέρχονται μέσα από αυτό. Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο υπερέχει πολύ του οπτικού, ως προς την ικανότητα μεγέθυνσης. Στην οπτική μικροσκοπία η ελάχιστη λεπτομέρεια που μπορεί να διακριθεί είναι περίπου 200 nm, όριο το οποίο τίθεται από την κυματική φύση του ορατού φωτός και το ελάχιστο μήκος κύματος του. Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκμεταλλεύεται την κυματική φύση των ηλεκτρονίων σε πολύ μικρότερα μήκη κύματος. Η σχέση μήκους κύματος και ορμής ή ενέργειας δίνεται από τον τύπο $\lambda = h / p = hc / E$, όπου h , η σταθερά του Planck, p η ορμή και E η ενέργεια. Για ηλεκτρόνια ενέργειας 3600 eV και σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο, το μήκος κύματος ισούται με 0,02 nm, αν και η συνήθης τελική μέγιστη ανάλυση είναι της τάξεως του 1 nm καθώς υπεισέρχονται περιορισμοί από τη κατασκευή του οργάνου. Στο Σχήμα 17 εμφανίζονται οι περιοχές διακριτικής ικανότητας των οπτικών και ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Σύστημα κενού είναι απαραίτητο προκειμένου να παραχθούν, επιταχυνθούν και ανιχνευτούν τα ηλεκτρόνια. Τυπική τιμή κενού είναι τα 9×10^{-5} Pascal. Οι ακτίνες X που παράγονται μέσω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με αυτά των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων του δείγματος, έχοντας χαρακτηριστική ενέργεια για κάθε στοιχείο, ανιχνεύονται με κατάλληλες τεχνικές με τις οποίες μπορεί να είναι εξοπλισμένο ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπως η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτινών-X (energy-dispersive X-ray spectroscopy EDS) και να παρέχει τη

δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης ενός δείγματος. Η τεχνική EDS κάνει ταυτόχρονη ανίχνευση όλων των ενεργειών (και επομένως στοιχείων), υπολείπεται, όμως, σε ακρίβεια και ανιχνευτική ικανότητα.



Σχήμα 17: Σύγκριση διακριτικής ικανότητας οπτικών και ηλεκτρονικών μικροσκοπίων

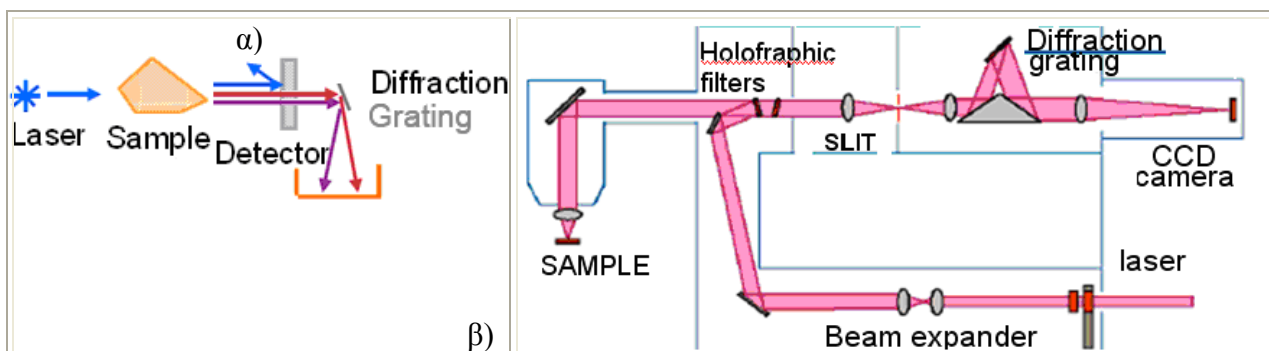
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για χαρακτηρισμό της μορφολογίας επιφανείας των ανεπτυγμένων υλικών είναι το JEOL®-JSM 7401F Field Emission Scanning Electron Microscope, του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ 'Δημόκριτος', το οποίο είναι εξοπλισμένο με Gentle Beam mode και το νέο r-φίλτρο. Η τεχνολογία Gentle Beam μπορεί να ελαχιστοποιήσει το φαινόμενο 'charging' της επιφανείας και να βελτιώσει τη διακριτική ικανότητα μεταξύ σήματος και θορύβου και τη φωτεινότητα της δέσμης, κυρίως σε χαμηλά δυναμικά δέσμης (100V). Ταυτόχρονα το όργανο είναι εξοπλισμένο με την τεχνική EDS για την πραγματοποίηση και στοιχειακής ανάλυσης.

3.3. Φασματοσκοπία Raman

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia-Reflex σε διάταξη οπισθοσκέδασης. Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε laser ιόντων Ag^+ εκπέμπον σε μήκος κύματος 514,5 nm (ορατό) ή στα 785 nm (εγγύς IR). Το φασματόμετρο διαθέτει δύο φράγματα περίθλασης, με 1800 και με 1200 χαραγές/mm, που χρησιμοποιούνται για διέγερση στο ορατό και στο υπέρυθρο, αντίστοιχα. Το σήμα Raman λαμβάνεται από ανιχνευτή CCD, υψηλής ευαισθησίας και προβάλλεται σε οθόνη υπολογιστή. Η εστίαση της δέσμης laser στην επιφάνεια του δείγματος γίνεται με φακούς μικροσκοπίου $\times 5$, $\times 20$ και $\times 50$ της εταιρίας Leica DMLM. Για τις περισσότερες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ο φακός $\times 50$ (NA=0,75) εστιακής απόστασης 0,37 mm που εστιάζει τη δέσμη σε επιφάνεια διαμέτρου $\sim 1,0$ μm. Το όργανο παρέχει τη δυνατότητα ορισμού της χρονικής διάρκειας καταγραφής μιας μέτρησης καθώς και τον αριθμό επανάληψης μετρήσεων πάνω στο ίδιο σημείο.

Στο σχήμα φαίνεται μια απλοποιημένη αναπαράσταση της πορείας που ακολουθεί η δέσμη laser από την πηγή έως τον ανιχνευτή, σε ένα φασματόμετρο Renishaw Invia Reflex.. Τα βασικά μέρη του συστήματος είναι η δέσμη laser που προσπίπτει πάνω στο δείγμα, το φίλτρο αποκοπής της συνιστώσας Rayleigh, το φράγμα περίθλασης, όπου

πραγματοποιείται η ανάλυση της δέσμης και ο ανιχνευτής CCD (Charge-Coupled Device) που μετατρέπει τα φωτόνια που προσπίπτουν πάνω του σε ψηφιακό σήμα.



Σχήμα 18: α) Σύντομο διάγραμμα ροής της ακτινοβολίας σε ένα σύστημα micro-Raman. β) Σχηματική αναπαράσταση της εστίασης της δέσμης του laser στο δείγμα και της ανάλυσης της στο φασματομέτρο micro-Raman.

Η δέσμη οδηγείται με κάτοπτρα (αλλάζουν αυτόματα με την αλλαγή του laser) στο φίλτρο αποκοπής, το οποίο ανακλά πλήρως τη δέσμη και την οδηγεί μέσω φακού μικροσκοπίου στο δείγμα. Το οπισθοσκεδαζόμενο φως συλλέγεται από τον φακό και οδηγείται εκ νέου στο φίλτρο αποκοπής από το οποίο διέρχεται μόνο η συνιστώσα μη ελαστικής σκέδασης Raman. Στη συνέχεια το φως εστιάζεται με ένα φακό στην είσοδο (slit) του τμήματος του φασματομέτρου όπου και γίνεται η ανάλυση του φωτός (φασματογράφος). Στην πορεία της δέσμης παρεμβάλλεται φακός ο οποίος ρυθμίζει τη δέσμη ώστε, μετά την ανάκλασή της σε ένα πρισματικό καθρέπτη, να προσπίπτει παράλληλα στο φράγμα περίθλασης όπου και αναλύεται σε διάφορα μήκη κύματος. Στη συνέχεια η αναλυμένη δέσμη ανακλάται εκ νέου στην άλλη πλευρά του κατοπτρικού πρίσματος και εστιάζεται στον ανιχνευτή (CCD). Το μήκος εστίασης του φακού είναι 250 mm. Το μέγεθος της σχισμής εισόδου καθορίζει τη διακριτική ικανότητα του οργάνου. Η φασματική διακριτική ικανότητα για τις μετρήσεις στο ορατό είναι $1,8 \text{ cm}^{-1}$ ενώ στο υπέρυθρο λίγο μεγαλύτερη. Η διάμετρος εστίασης του laser (spot) πάνω στο δείγμα καθορίζεται από τη τιμή του μήκους κύματος λ του laser. Τα φάσματα ελήφθησαν με συνεχείς σαρώσεις στην περιοχή $100\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$, είτε με σταθερή έκθεση του CCD σε συγκεκριμένο φασματικό εύρος περίπου 800 cm^{-1} . Ως αναφορά για μελέτη των μεταβολών των διαφόρων συχνοτήτων, χρησιμοποιήθηκε το φάσμα του κρυσταλλικού πυριτίου. Η λειτουργία αυτή υποστηρίζεται από το λογισμικό της Renishaw. Η ανάλυση των κορυφών του φάσματος Raman έγινε με το ίδιο πρόγραμμα, εφαρμόζοντας ρουτίνα γραμμικής προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων και προσαρμόζοντας το προφίλ των φασματικών γραμμών με μικτή συνάρτηση Lorentz/Gauss. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζεται η θέση, το εύρος, την ένταση και την ολοκληρωμένη ένταση των φασματικών γραμμών Raman.

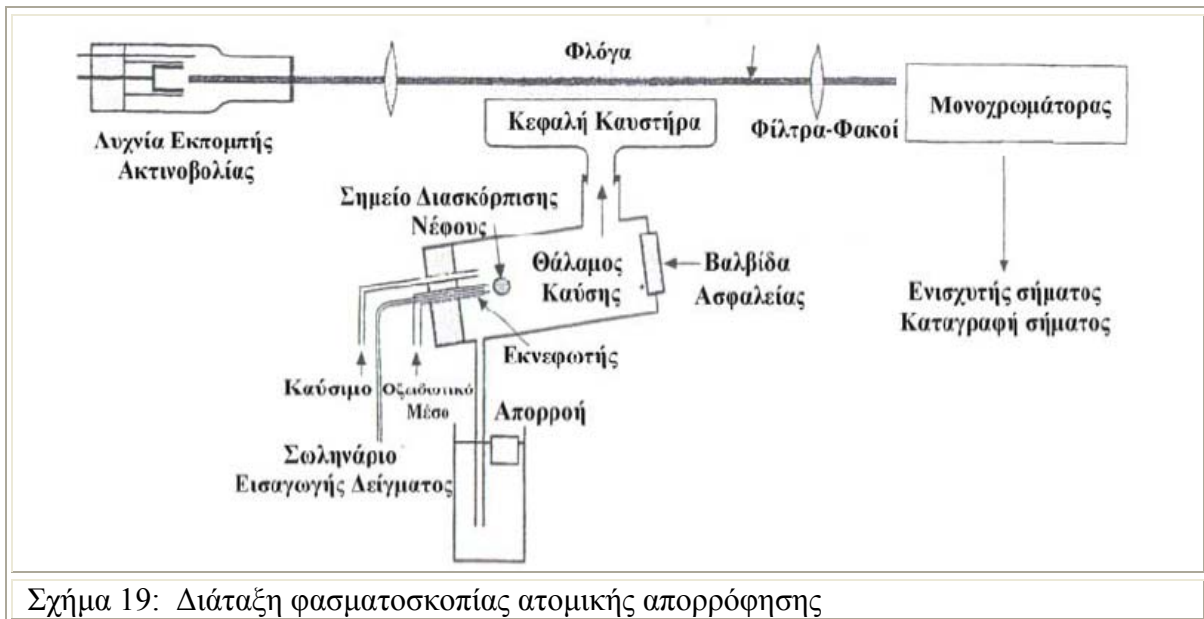
3.4. Στοιχειακός αναλυτής

Οι αναλύσεις των στερεών ως προς C, H, και N έγιναν στον στοιχειακό αναλυτή της εταιρείας Perkin-Elmer 2400 CHN, του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ 'Δημόκριτος'. Η λειτουργία του στηρίζεται στη χρήση δύο διαφορετικών καταλυτών, ενός οξειδωτικού και ενός αναγωγικού, τοποθετημένων σε δύο σωληνωτούς φούρνους διαφορετικής θερμοκρασίας. Η καύση του δείγματος πραγματοποιείται σε θερμοκρασία κοντά στους 1000°C, παρουσία οξυγόνου, και το απαέρια της καύσης οδηγούνται μέσω φέροντος αερίου (συνήθως ήλιο) στον οξειδωτικό καταλύτη για την πλήρη τους οξείδωση και απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών όπως το θείο, τα αλογόνα και ο φώσφορος. Στη συνέχεια το αέριο ρεύμα μεταφέρει τα απαέρια στον αναγωγικό καταλύτη όπου τα οξείδια του αζώτου μετατρέπονται σε άζωτο. Το τελικό αέριο ρεύμα περιέχει CO₂, N₂ και H₂O που έχουν παραχθεί από τα τρία στοιχεία ενδιαφέροντος C, N, H. Τα τρία αυτά αέρια διαχωρίζονται με χρωματογραφική στήλη και αναλύονται ποσοτικά σε ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Για το νερό χρησιμοποιείται παγίδα υγρασίας και η ανάλυση προκύπτει από τη διαφορά σήματος του ανιχνευτή πριν και μετά την παγίδα.

3.5. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων μεταλλικών ιόντων χρησιμοποιήθηκε ΦΑΑ GBC Avanta. Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει τη μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το στοιχείο που εξετάζουμε. Η διάταξη περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και ένα ανιχνευτή μονοχρωμάτορα. Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου αποτελείται από το προς ανίχνευση στοιχείο. Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζεται το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία (μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες) η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύουμε. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από τη λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στο καυστήρα. Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για τη μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη, η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο Beer-Lambert, όπου A η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα, P_0 η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, T η διαπερατότητα, b η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας, ϵ η μοριακή απορροφητικότητα, και c η συγκέντρωση.

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (15)$$



Σχήμα 19: Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης

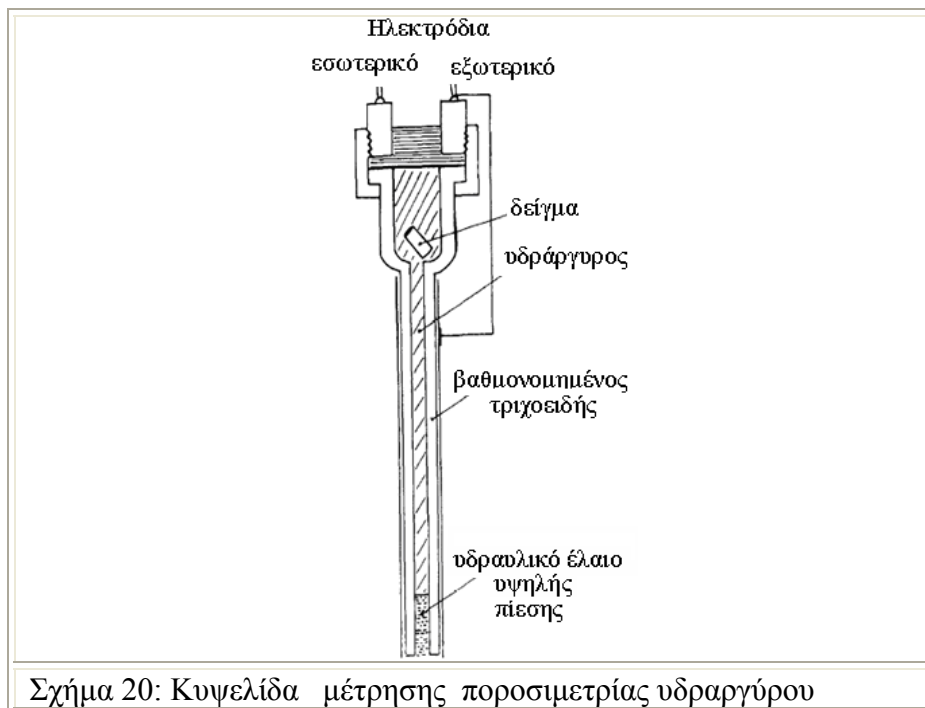
3.6. Ποροσιμετρία Υδραργύρου

Μια ευρέως διαδομένη μέθοδο χαρακτηρισμού της πορώδους δομής μεμβρανών αποτελεί η Ποροσιμετρία Υδραργύρου. Η θεωρία όλων των ποροσιμέτρων υδραργύρου βασίζεται στη φυσική αρχή ότι ένα μη αντιδρόν, μη διαβρέχον υγρό δε θα εισχωρήσει στους πόρους ενός πορώδους υλικού έως ότου εφαρμοστεί ικανοποιητική πίεση. Η σχέση μεταξύ εφαρμοζόμενης πίεσης και μεγέθους πόρων μέσα στους οποίους εισέρχεται ο υδράργυρος δίνεται από τη σχέση Washburn

$$P \cdot D = -4\gamma \cos \theta \quad (16)$$

όπου P είναι η εφαρμοζόμενη πίεση, D η διάμετρος των πόρων, γ η επιφανειακή τάση του υδραργύρου στη διεπιφάνεια υγρού/αέρα ($480 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$) και θ είναι η γωνία επαφής μεταξύ του Hg και των τοιχωμάτων των πόρων, συνήθως ίση περίπου με 140° . Το αρνητικό πρόσημο εισάγεται επειδή η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη από 90° και συνεπώς το $\cos \theta$ έχει αρνητική τιμή. Καθώς αυξάνεται η πίεση, το όργανο μετράει τον όγκο του Hg που εισχωρεί στην κυψελίδα του δείγματος (Σχήμα 20). Καθώς η στήλη του υδραργύρου ελαττώνεται, τα δεδομένα εισερχόμενου όγκου και εφαρμοζόμενης πίεσης καταγράφονται συνεχώς από ένα συνδεδεμένο Η/Υ. Σε χαμηλές εφαρμοζόμενες πιέσεις οι γεμίζουν πρώτα οι μεγαλύτεροι πόροι, ενώ καθώς η πίεση αυξάνει γεμίζουν σταδιακά και οι μικρότεροι πόροι [91]. Αυτό συνεχίζεται μέχρι την πλήρωση όλων των πόρων, οπότε ο εισερχόμενος όγκος θα έχει λάβει τη μέγιστη τιμή του. Από την καμπύλη 'εισερχόμενου όγκου Hg - εφαρμοζόμενης πίεσης' είναι δυνατόν να εξαχθεί η κατανομή μεγέθους πόρων, εφόσον κάθε τιμή πίεσης σχετίζεται με μία συγκεκριμένη διάμετρο πόρων. Η σχέση 16

υποθέτει κυλινδρικούς πόρους υλικού, περίπτωση σπάνια, άρα απαιτείται η εισαγωγή ειδικής παραμέτρου, ανάλογα με τη γεωμετρία των πόρων. Τα όρια προσδιορισμού της διαμέτρου πόρων είναι από 3,6 nm έως 10 μm. Η μέθοδος προσδιορίζει ακόμα και τους τυφλούς πόρους (dead-end).



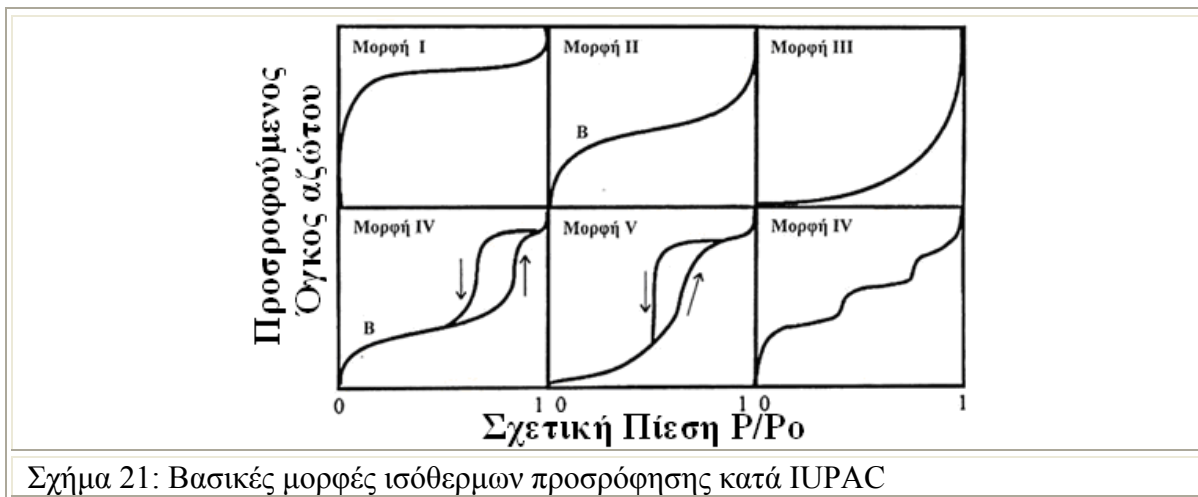
Μειονέκτημα της αποτελεί το ότι η εισχώρηση Hg σε πολύ μικρούς πόρους απαιτεί πολύ υψηλές πιέσεις οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν καταστροφή στην πορώδη δομή του υλικού καθώς και η τοξικότητα του Hg. Η διερεύνηση της πορώδους δομής των μελετούμενων μεμβρανών μέσω ποροσιμετρίας Hg πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του ποροσιμέτρου Autoscan 25/Autoscan 60 (Quantachrome). Στη συσκευή Autoscan 25 πραγματοποιείται η απαέρωση του πορώδους δείγματος και η εισαγωγή υδραργύρου στους μεγάλους μακροπόρους με πίεση, που μπορεί να φτάσει τα 25 psia. Στη συσκευή Autoscan 60 λαμβάνει χώρα η εισχώρηση του Hg μέσα στους πόρους με την εφαρμογή υψηλών πιέσεων και η καταγραφή και επεξεργασία των δεδομένων μέσω συνδεδεμένου Η/Υ. Στη συσκευή Autoscan 60 εφαρμόζονται πολύ υψηλές πιέσεις που φτάνουν περίπου τα 60000 psia. Κατά τη διάρκεια των αναλύσεων, στην οθόνη του Η/Υ καταγράφεται η καμπύλη εισερχόμενου όγκου Hg/g δείγματος ως προς την εφαρμοζόμενη πίεση. Η καμπύλη αυτή περιλαμβάνει κλάδο εισχώρησης και εκρόφησης του υδραργύρου

3.7. Ποροσιμετρία Υγρού Αζώτου

Για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, συνολικός όγκος πόρων, μέση διάμετρο πόρων και κατανομή μεγέθους πόρων χρησιμοποιείται η ποροσιμετρία N₂ σε θερμοκρασία 77 K. Οι υπολογισμοί των μεγεθών αυτών γίνονται με τη μέθοδο BET.

Για τον προσδιορισμό της ισόθερμου ρόφησης διοχετεύεται στον πόρο γνωστός όγκος του N_2 και καταγράφεται το ποσό της ροφούμενης ουσίας ως προς τη σχετική πίεση του N_2 υπό σταθερή θερμοκρασία. Για την ισόθερμο εκρόφησης ακολουθείται παρόμοια διαδικασία καταγράφοντας τον όγκο του ήδη προσροφημένου N_2 που απομακρύνεται από τον πόρο για μειωμένες σχετικές πιέσεις N_2 , υπό σταθερή θερμοκρασία. Η μορφή της ισόθερμου εξαρτάται κυρίως από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, από τη γεωμετρία των πόρων και από τον μηχανισμό πλήρωσης των πόρων. Έτσι σε πολλές περιπτώσεις από τη μορφή της ισόθερμου προσρόφησης μπορούμε να κάνουμε εκτιμήσεις για την πορώδη δομή του προσροφητικού υλικού και να επιλέγουμε την καταλληλότερη μέθοδο για αξιόπιστο προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους πόρων.

Μεγάλο πλήθος ισόθερμων ρόφησης, που παρουσιάζουν διαφορετική μορφή, έχει καταγραφεί στη βιβλιογραφία, σε διάφορα συστήματα αερίου-υγρού. Η ισόθερμη τύπου I (Σχήμα 21) δηλώνει ρόφηση με σχηματισμό μικρού αριθμού μοριακών στρωμάτων, εμφανίζεται κυρίως σε μικροπορώδη υλικά όπου το μέγεθος των πόρων τους δεν ξεπερνά κατά πολύ την διάμετρο των προσροφούμενων μορίων και είναι γνωστή ως ισόθερμος Langmuir. Η ισόθερμη τύπου II εμφανίζεται κυρίως σε μη-πορώδη υλικά καθώς και σε υλικά με μεγάλους πόρους. Με την αύξηση της πίεσης παρατηρείται μεν ο σχηματισμός του μονομοριακού στρώματος, αλλά στη συνέχεια σχηματίζεται το πολυμοριακό στρώμα σύμφωνα με τη διαδικασία τριχοειδούς συμπίκνωσης. Η ισόθερμος τύπου III συναντάται όταν η ενθαλπία προσρόφησης είναι μικρότερη από την ενθαλπία υγροποίησης του προσροφούμενου αερίου. Στην περίπτωση αυτή, οι διαμοριακές δυνάμεις του προσροφούμενου αερίου ή υγρού με το προσροφημένο μονομοριακό στρώμα είναι ισχυρότερες από τις αντίστοιχες δυνάμεις με την επιφάνεια του προσροφητικού. Η μορφή της ισόθερμου IV δηλώνει προσρόφηση σε υλικά με πόρους στην περιοχή 2-200 nm. Αρχικά σχηματίζεται το μονομοριακό στρώμα στους πόρους αλλά με την αύξηση της πίεσης τα μόρια αζώτου προσροφούνται πέραν αυτού. Ο σχηματισμός του πρώτου γόνατος της ισόθερμου συμπίπτει με την ολοκλήρωση της δημιουργίας του μονομοριακού στρώματος. Η ισόθερμος τύπου V προκύπτει όταν οι διαμοριακές δυνάμεις προσροφημένου προσροφητικού είναι ασθενείς. Είναι παρόμοια με τη μορφή III, αλλά τείνει σε κορεσμό σε υψηλές πιέσεις. Συναντάται σε πορώδη υλικά με μέγεθος πόρων αντίστοιχο με εκείνο της μορφής IV. Η ισόθερμος VI χαρακτηρίζει βαθμιαία πολυχρωματική προσρόφηση. Συνήθως παρατηρείται σε μικρο/σπορώδη υλικά με οργανωμένους πόρους (MCM, γραφίτης) [92].



Σχήμα 21: Βασικές μορφές ισόθερων προσρόφησης κατά IUPAC

Οι μετρήσεις ρόφησης N_2 της διατριβής έγιναν σε αυτόματο πολωσίμετρο αερίων του οίκου Quantachrome τύπου Autos orb-1, όπου μπορούν να επιτευχθούν μετρήσεις σε πολύ χαμηλούς λόγους P/P_0 (10^{-5}), όπως απαιτείται συνήθως για τη μελέτη μικροπρεπών υλικών. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την τοποθέτηση των δειγμάτων σε κατάλληλες υάλινες κυψελίδες και στην συνέχεια την αμαύρωση τους στους αντίστοιχους σταθμούς, υπό υψηλό κενό (10^{-5} torr) και θερμοκρασία 350°C για 24-48 ώρες. Η απαιτούμενη μάζα δείγματος, καθορίζεται από την αναμενόμενη ειδική επιφάνεια (m^2/gr), και την αναλυτική ικανότητα του οργάνου ($>1,0 \text{ m}^2$). Η διαδικασία εκτέλεσης των πειραμάτων είναι πλήρως αυτοματοποιημένη, αφού καθοριστούν πρώτα τρεις κύριες παράμετροι: α) τα πειραματικά σημεία P/P_0 για τα οποία θα προσδιοριστούν οι τιμές της ισόθερμου, β) ο χρόνος ισορροπίας (εύρος 0-99 min) που μπορεί να είναι διαφορετικός για κάθε σημείο και γ) το όριο ανοχής (σχετικοί πίνακες του οργάνου), δηλαδή το πόσο κοντά θα είναι τελικά οι πραγματικές τιμές του P/P_0 σε σχέση με τις επιθυμητές. Η συνολικά ροφημένη ποσότητα για κάθε σημείο προκύπτει από την:

$$n_k^a = \sum_{i=1}^N \Delta n_i^m + \Delta n_k^s \quad \text{όπου}$$

n_k^a : η συνολικά ροφημένη ποσότητα (mol) για το σημείο k της ισόθερμου,

Δn_i^m : η διαφορά των γραμμομορίων που υπάρχουν στο manifold πριν και μετά την εκτόνωση στο χώρο του δείγματος για την i δόση (mol),

N : ο συνολικός αριθμός των δόσεων που απαιτήθηκαν για τον προσδιορισμό του k σημείου της ισόθερμου και

$\Delta n_k^s = n_{k-1}^s - n_k^s$: τα γραμμομόρια που υπάρχουν στην αέρια φάση στο χώρο δείγματος πριν ξεκινήσει η μέτρηση για το σημείο k καθώς και αμέσως μετά την επίτευξη ισορροπίας για το σημείο, με $k_0 = 0$.

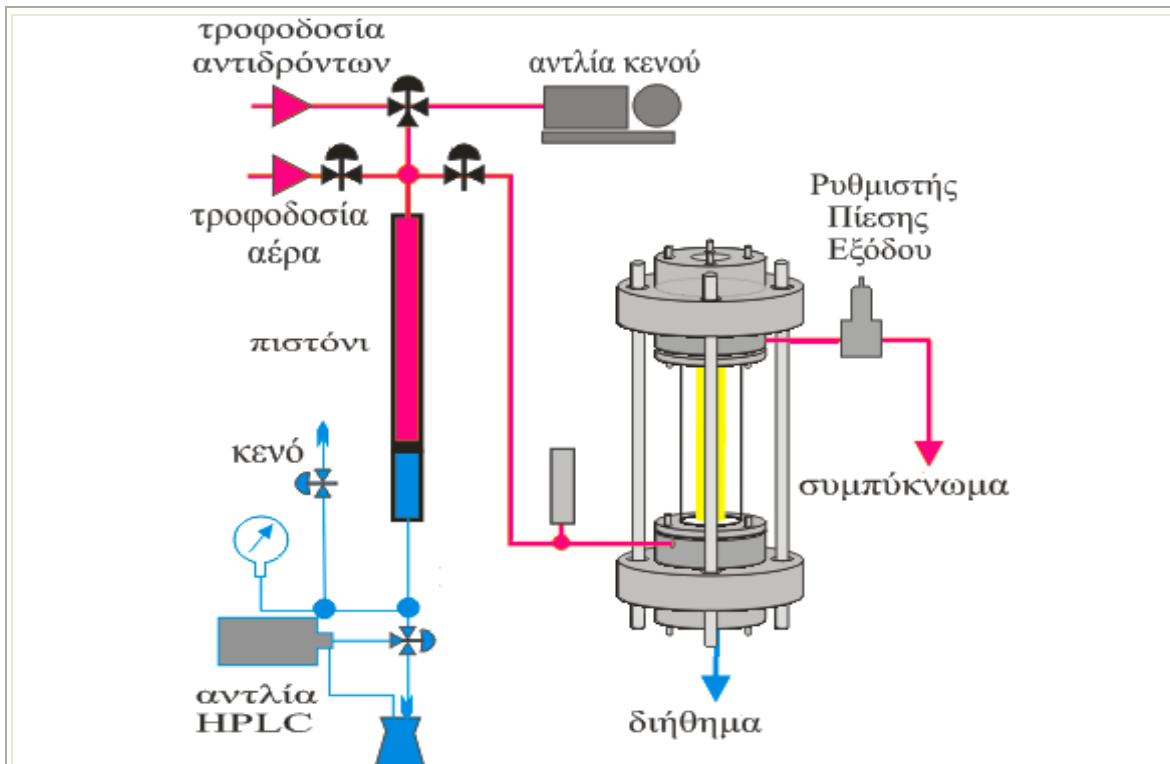
4. Συσκευές τροποποίησης και μελέτης της απόδοσης μεμβρανών

4.1. Ολοκληρωτικό σύστημα ανάπτυξης υβριδικών μεμβρανών αλγινικού/κεραμικού υποστρώματος και μέτρησης διαπερατότητας νερού και απόδοσης σε απομάκρυνση Cd^{2+}

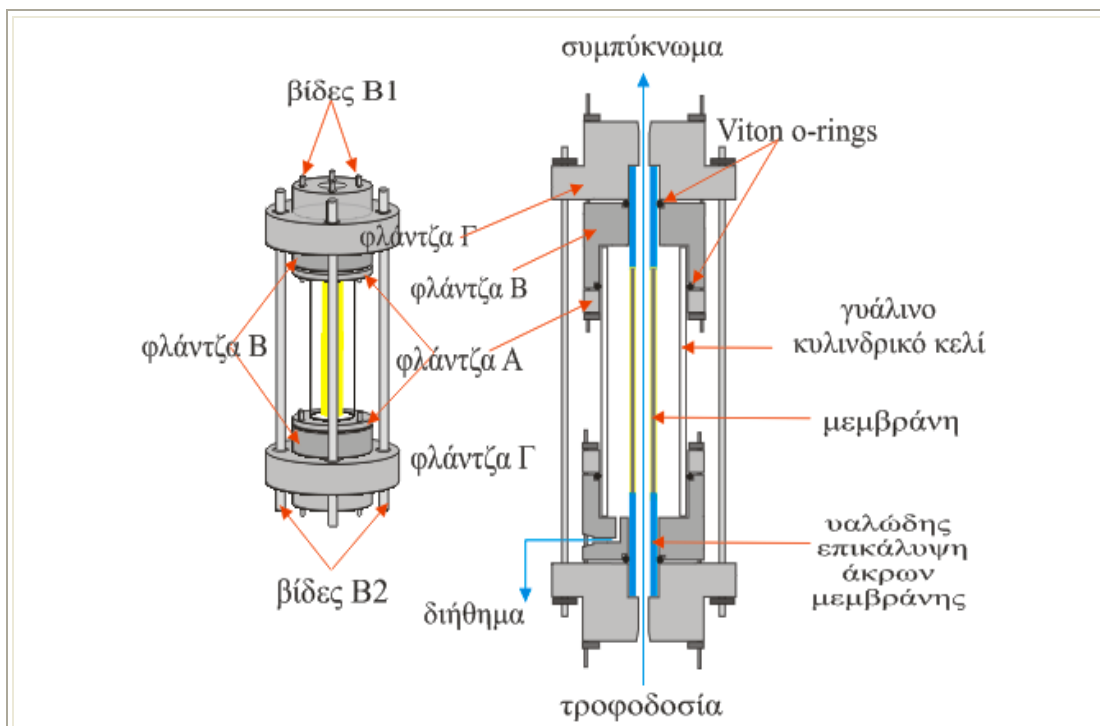
Στα πλαίσια της διατριβής σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ολοκληρωμένη διάταξη που εξυπηρετεί τόσο τη φυσική ή χημική τροποποίηση της επιφάνειας και της πορώδους δομής κεραμικών μεμβρανών κυλινδρικού σχήματος, όσο και την αξιολόγηση της απόδοσής τους σε απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από απόβλητα. Η διάταξη είναι κατασκευασμένη εξολοκλήρου από ανοξείδωτο χάλυβα και δύναται να λειτουργήσει σε περιοχή πιέσεων από κενό έως και 10 MPa. Το σύστημα παροχής ρευστών αποτελείται από μια αντλία HPLC (Waters 515), έναν ταμιευτήρα ρευστών (πιστόνι) τύπου πλωτού εμβόλου (TEMCO CFR series, floating piston) και μια μηχανική αντλία κενού (Σχήμα 22). Ένας ηλεκτρονικός μεταδότης απολύτου πίεσης (Wika, E-10, 0–100 bar), το κελί της μεμβράνης, ένας μηχανικός ρυθμιστής πίεσης εξόδου (back pressure regulator) (TESCOM) και οι απαιτούμενες τρίοδες βαλβίδες αποτελούν το λοιπό ηλεκτρομηχανικό εξοπλισμό της διάταξης, η οποία θερμοστατείται εντός αερόλουτρου με τη θερμοκρασία να ελέγχεται μέσω PID ρυθμιστή (JUMO 316). Το κελί της μεμβράνης είναι διαιρετό και εξυπηρετεί την τοποθέτηση κυλινδρικών μεμβρανών εξωτερικής διαμέτρου 10mm και οποιουδήποτε μήκους. Το εξωτερικό κέλυφος του κελιού της μεμβράνης (Σχήμα 23) μπορεί να είναι είτε υάλινος (Pyrex) είτε ανοξείδωτος σωλήνας, εσωτερικής διαμέτρου 2,4cm και μήκους που μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το μήκος της προς τροποποίηση και έλεγχο μεμβράνης. Στην παρούσα διατριβή τροποποιήθηκαν μεμβράνες μήκους 15cm και ως κέλυφος χρησιμοποιήθηκε υάλινος σωλήνας μήκους 12cm. Η μεμβράνη εισέρχεται ομοαξονικά (Σχήμα 23) εντός του κελύφους και φέρει στα δύο άκρα της μη πορώδες υάλωμα (μήκους 25mm) που εξυπηρετεί την στεγάνωση μεταξύ της εξωτερικής και εσωτερικής της επιφάνειας, καθώς και την στεγάνωση μεταξύ της εξωτερικής της επιφάνειας και του περιβάλλοντος χώρου.

Η στεγάνωση επιτυγχάνεται με δύο ελαστικούς δακτυλίους Viton[®] (o-rings) τα οποία αγκαλιάζουν το άνω και κάτω υάλωμα και είναι τοποθετημένα μεταξύ δύο ανοξείδωτων φλαντζών Γ, Β (Σχήμα 23). Η τρίτη φλάντζα (Α) εξυπηρετεί την στεγάνωση μεταξύ του εσωτερικού χώρου του κελύφους και του περιβάλλοντα χώρου και επιτυγχάνεται με ελαστικό δακτύλιο Viton[®] που αγκαλιάζει το εξωτερικό του κελύφους και είναι τοποθετημένος μεταξύ των φλαντζών Α και Β. Η τελική συναρμολόγηση ενέχει την ελαστική παραμόρφωση των δακτυλίων μέσω της συμπίεσης μεταξύ των φλαντζών Α, Β, Γ, που επιτυγχάνεται με 4 ανοξείδωτες βίδες τύπου T1 (OD 5 mm). Οι τέσσερις ανοξείδωτες βίδες τύπου B2 (ντίζες, OD 8 mm) συγκρατούν τις εκατέρωθεν φλάντζες Γ,

για περιπτώσεις πειραμάτων υψηλών πιέσεων, έως και 10 MPa ούτως ώστε να αποφευχθεί το άνοιγμα του κελιού υπό την επίδραση της εσωτερικής πίεσης.



Σχήμα 22: Ολοκληρωμένο σύστημα ανάπτυξης υβριδικών μεμβρανών μέτρησης διαπερατότητας νερού και απόδοσης απομάκρυνσης μετάλλων.



Σχήμα 23: Κελί μέτρησης διαπερατότητας και αποτίμησης απόδοσης μεμβράνης

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: με το πλωτό έμβολο στην κατώτερη θέση εκκενώνεται ο άνω χώρος του πιστονιού (ταμιευτήρας διαλύματος), ο οποίος εν' συνεχεία

γεμίζει με υδατικό διάλυμα 100 ppm Cd^{2+} μέσω αναρρόφησης. Η διαδικασία αυτή, η γόμωση του συστήματος, εξυπηρετείται από τις τρεις τρίοδες βαλβίδες (Σχήμα 22) την αντλία κενού και την φιάλη αερίου. Η αντλία HPLC παρέχει μια σταθερή ροή $A(\text{mL}/\text{min})$ δις απεσταγμένου ύδατος στον χώρο κάτω από το πλωτό έμβολο που το εξαναγκάζει να κινηθεί προς τα πάνω μεταφέροντας το διάλυμα Cd^{2+} με την ίδια σταθερή ροή $A(\text{mL}/\text{min})$ στο εσωτερικό της NF μεμβράνης. Ο ρυθμιστής πίεσης εξόδου (backpressure) μπορεί να τεθεί είτε στην εντελώς κλειστή θέση, εξαναγκάζοντας όλο το μεταφερόμενο ρευστό να περάσει μέσα από τους πόρους της μεμβράνης (ροή κατά μέτωπο-FT), είτε σε μια ενδιάμεση θέση, επιτρέποντας ένα κλάσμα αυτού να διέλθει μέσα από τη μεμβράνη (εφαπτομενική ροή-CF). Στην περίπτωση αυτή, το κλάσμα της ροής τροφοδοσίας που λαμβάνεται από το διήθημα (Y) και ως εκροή στο συμπύκνωμα (1-Y) ελέγχεται πλήρως μέσω της κινούσας δύναμης (πίεση) που αναπτύσσεται στα άκρα της μεμβράνης σε αντίθεση με την κατά μέτωπο ροή όπου η πορώδης δομή της μεμβράνης και η συνολική ροή καθορίζουν την αναπτυσσόμενη διαφορά πίεσης.

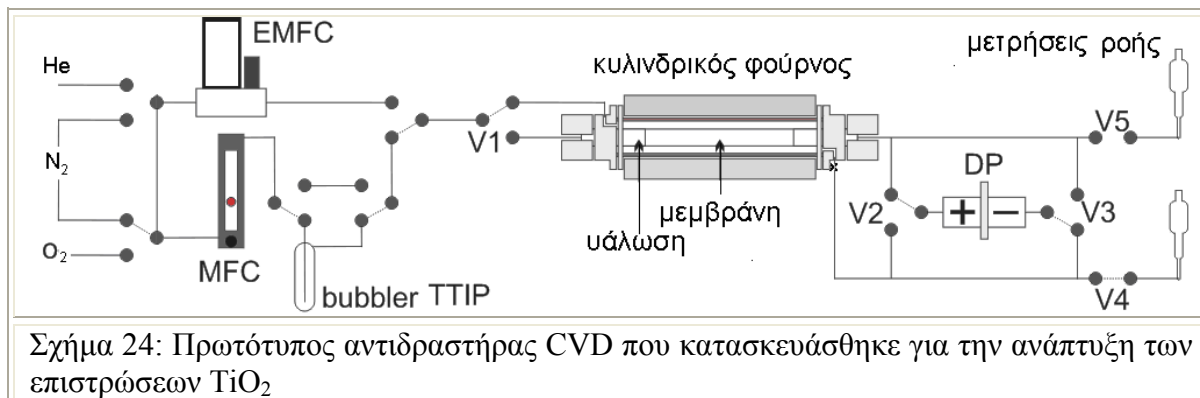
4.2. Αντιδραστήρας χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) - μέτρησης διαπερατότητας, υψηλών θερμοκρασιών

Ο αντιδραστήρας χημικής εναπόθεσης ατμών (Σχήμα 24) σχεδιάστηκε με τρόπο που επιτρέπει την επί τόπου ηλεκτρονική παρακολούθηση-καταγραφή της διαπερατότητας μιας μεμβράνης κατά τη διάρκεια της κατεργασίας, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα εξαγωγής συμπερασμάτων σχετικά με το ποσοστό κάλυψης των πόρων της μεμβράνης και τη μορφολογία-ομοιογένεια του εξωτερικού στρώματος εναπόθεσης ενώ ταυτοχρόνως, είναι δυνατή η έγκαιρη παρέμβαση και βελτίωση των συνθηκών της χημικής εναπόθεσης σε περίπτωση που διαπιστώνεται μη επιθυμητή εξέλιξη.

4.2.1. Τρόποι λειτουργίας και πρωτοτυπίες

Ο μηχανικός ελεγκτής ροής (MFC-GPE Limited, 0-1000mL/min) τροφοδοτείται με άζωτο ή οξυγόνο και παρέχει ένα ρεύμα αερίου σταθερής ροής, το οποίο στην ξηρή του κατάσταση ή κατόπιν εμπλουτισμού του με ατμό TTIP (bubbler-πλυντρίδα), εισάγεται εντός του αντιδραστήρα στο χώρο του εσωτερικού διαμετρήματος της κυλινδρικής μεμβράνης ή στο χώρο μεταξύ της εξωτερικής της επιφάνειας και του κελύφους του αντιδραστήρα, αναλόγως με τη θέση της τρίοδης βάννας V1. Οι βάννες εξόδου V4 και V5 καθορίζουν τον τρόπο λειτουργίας που μπορεί να είναι είτε εφαπτομενικής ροής, όταν οι βαλβίδες επιτρέπουν διέλευση, είτε κατά μέτωπο ροής, όταν οι βαλβίδες είναι κλειστές. Ο ηλεκτρονικός μετρητής διαφορικής πίεσης (DP-ABB Transmitter, 2010TD) επιτρέπει την επιτόπου παρακολούθηση και καταγραφή της διαφοράς πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης, σύμφωνα με τη θέση των τρίοδων βαλβίδων V2 και V3. Ο ηλεκτρονικός

ελεγκτής ροής (EMF–Bronkorst, F200CV-FGA-22E) τροφοδοτείται με άζωτο ή οξυγόνο και χρησιμοποιείται για την ακριβή μέτρηση της διαπερατότητας μετά το πέρας μιας διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών. Ο ρυθμός ροής N₂ σε όλες τις διεργασίες CVD που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή ήταν 200 mL/min, και οδηγούνταν στην πλυντρίδα TTIP σε θερμοκρασία 20°C και ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης.



Η μέγιστη δυνατή μάζα των εναποτιθέμενων φωτοκαταλυτικών στρωμάτων, αποτελούμενων από νανοσωματίδια TiO₂ προσδιορίστηκε από τη σχέση (17, λαμβάνοντας υπ' όψιν τη στοιχειομετρία της θερμικής αποδόμησης του TTIP σε θερμοκρασίες άνω των 400°C: $TTIP \rightarrow TiO_2 + 4C_3H_6 + 2H_2O$

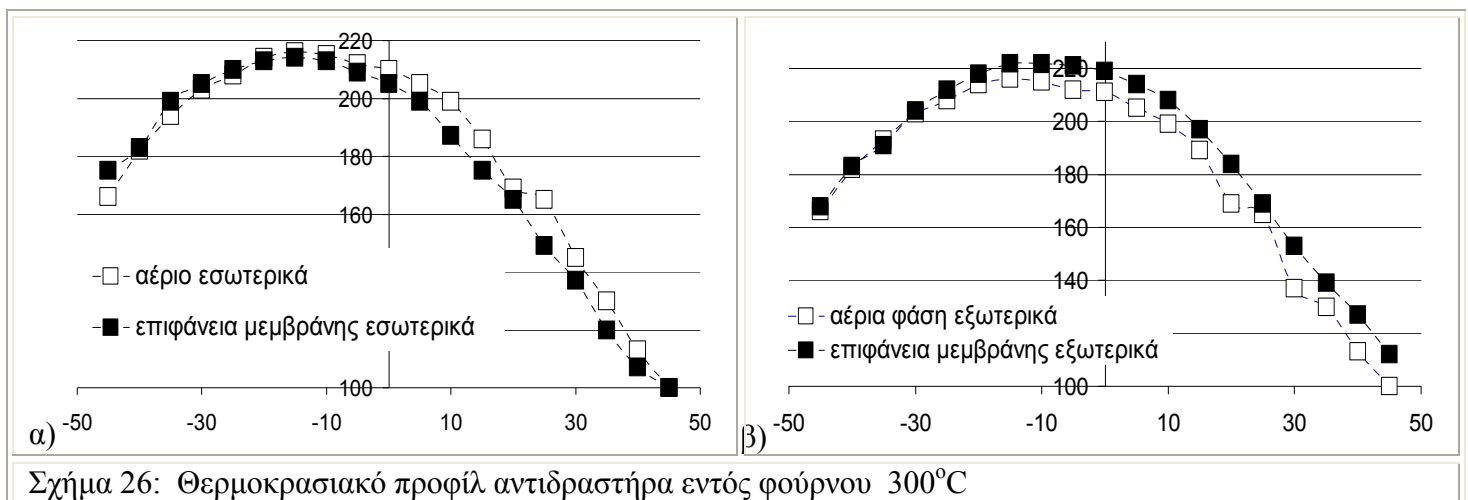
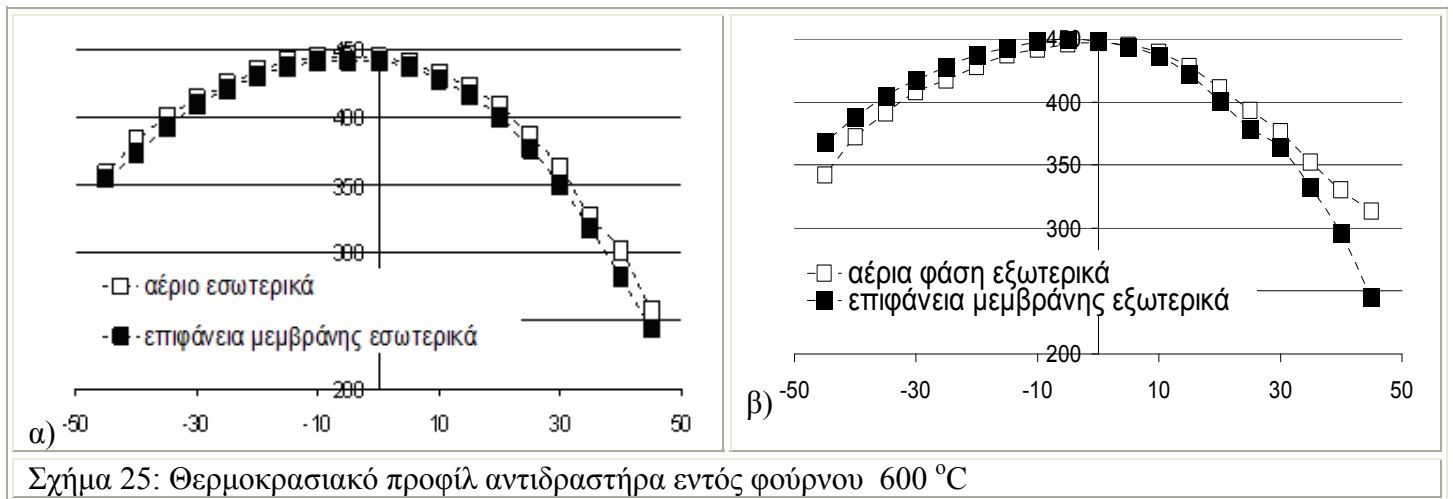
$$TiO_2 (mg) = F \times \frac{P_{vap}}{RT} \times MW \times t \times \frac{1}{1013} \left(\frac{atm}{mbar} \right) \times \frac{1}{1000} \left(\frac{L}{ml} \right) \times 1000 \left(\frac{mg}{g} \right) \quad (17)$$

όπου F (mL/min) η ροή του φέροντος τους ατμούς TTIP αζώτου, P_{vap} (mbar) η τάση ατμών του TTIP [93, 94], $R=0,08205$ (L atm mol⁻¹K⁻¹), η σταθερά των αερίων, T (K) η θερμοκρασία της πλυντρίδας TTIP, t (min) ο χρόνος επεξεργασίας, $MW=79,87$ (g/mol) το μοριακό βάρος του TiO₂.

4.2.2. Βαθμονόμηση αντιδραστήρα – Θερμοκρασιακό προφίλ

Το θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα καταγράφηκε πειραματικά πριν από κάθε κύκλο CVD με τη χρήση λεπτού θερμοστοιχείου. Το θερμοστοιχείο μετακινούταν κατά μήκος της μεμβράνης ώστε η άκρη του να βρίσκεται σε προκαθορισμένες θέσεις, είτε σε επαφή με την επιφάνεια της μεμβράνης, είτε ελεύθερα στον περιβάλλοντα την επιφάνεια χώρο. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν κατόπιν ορισμού της θερμοκρασίας του φούρνου στους 600 και 300 °C για τις περιοχές εσωτερικά και εξωτερικά της μεμβράνης φαίνονται στα σχήματα 25 και 26 αντίστοιχα. Για εξωτερική θερμοκρασία 600°C η θερμή ζώνη (άνω 400 °C) του αντιδραστήρα εκτείνεται σε ολικό μήκος 5 cm και εμφανίζει μικρή μετατόπιση 0,5 cm από το κέντρο του αντιδραστήρα προς την έξοδο αερίου. Η μετρούμενη θερμοκρασία στην εξωτερική και την εσωτερική επιφάνεια της

μεμβράνης κατά μήκος της θερμής ζώνης του αντιδραστήρα κυμαίνεται από 420 έως 450°C και από 410 έως 442°C αντίστοιχα. Η θερμοκρασία της αέριας φάσης που σαρώνει την εξωτερική πλευρά της μεμβράνης κυμαίνεται από 410 ως 446°C ενώ στο εσωτερικό μετρήθηκε από 415 ως 445°C. Αντιστοίχως, για εξωτερική θερμοκρασία 300°C η θερμή ζώνη του αντιδραστήρα (άνω των 200°C) ήταν 4,5cm, μετατοπισμένη 1cm από το κέντρο προς την έξοδο του κελιού αντίδρασης, ενώ με εξωτερική θερμοκρασία 400°C, που εφαρμόστηκε κατά τη διεργασία οξείδωσης, μετρήθηκαν θερμοκρασίες άνω των 275°C, ενώ η θερμή ζώνη διατηρούσε το μήκος των 4,5 cm.



4.3. Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας μεμβράνης συνεχούς ροής

4.3.1. Τεχνικά χαρακτηριστικά - Πρωτοτυπία

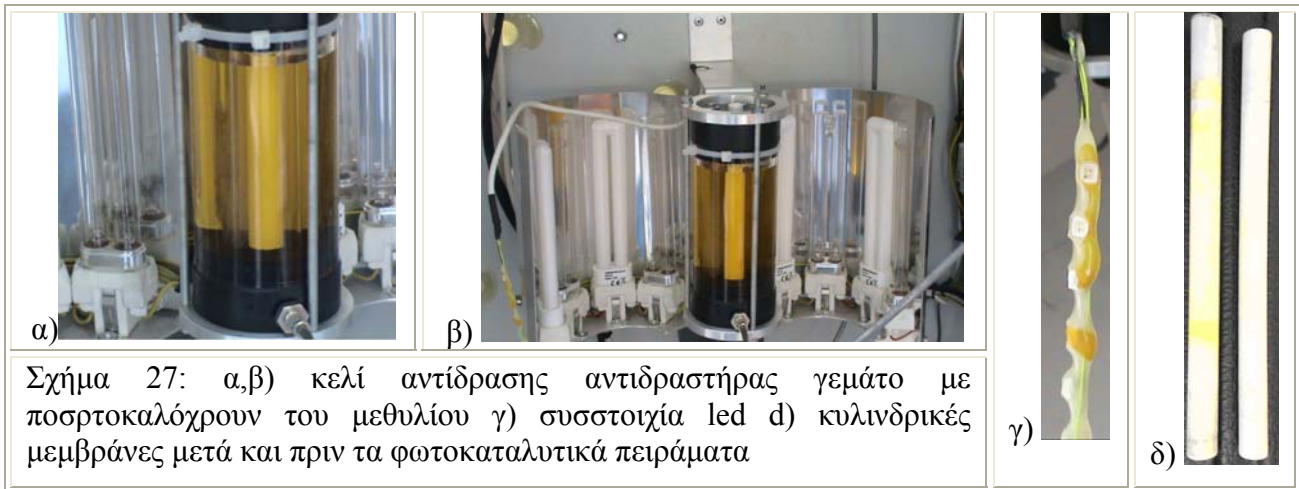
Ο φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας μεμβράνης, συνεχούς ροής, συνδυάζει ένα σύστημα παροχής ρευστών, το κελί αντίδρασης, τις πηγές ακτινοβολίας, έναν ηλεκτρονικό μεταδότη απόλυτης πίεσης, μια τρίοδη βάννα επιλογής ρευστού και έναν ελεγκτή πίεσης εξόδου (TESCOM 26-1700series) τοποθετημένο στην πλευρά συμπίκνωσης της μεμβράνης. Το σύστημα παροχής ρευστών αποτελείται από ανοξείδωτο

πιστόνι που φέρει έμβολο συνδεδεμένο με περιστρεφόμενο ατέρμονα κοχλία. Ο άξονας περιστρέφεται μέσω ενός μοτέρ (BONFIGLIOLI RIDOTTORI S.p.A., VF30 Worm Gearmotor 24Nm, 0,3kW), το οποίο τροφοδοτείται ηλεκτρικά και ελέγχεται από έναν μετατροπέα (Mitsubishi, S500E VFD-Inverter). Αποτέλεσμα της περιστροφής είναι η μετακίνηση του εμβόλου είτε προς τα κάτω, γέμισμα του πιστονιού, είτε προς τα πάνω, παροχή ρευστού στον αντιδραστήρα. Η ελάχιστη και μέγιστη ροή που επιτυγχάνεται με την εγκατάσταση του κατάλληλου μειωτήρα ταχύτητας περιστροφής είναι 0,15 και 15 mL/min, αντίστοιχα.

Το κελί αντίδρασης φαίνεται στο Σχήμα 28. Αποτελείται από δυο κατακόρυφους ομοαξονικούς σωλήνες. Ο σωλήνας Plexiglas μεγαλύτερης διαμέτρου έχει μήκος 100mm και διαμέτρους εξωτερική 29 και εσωτερική 21 mm. Τη θέση του σωλήνα μικρότερης διαμέτρου καταλαμβάνει η ίδια η μεμβράνη NF που φέρει και στις δύο της επιφάνειες, φωτοκαταλυτικά ενεργή πορώδη επικάλυψη TiO_2 . Οι δυο σωλήνες ορίζουν ένα εξωτερικό κανάλι ροής (δακτυλιοειδές κενό μεταξύ των σωλήνων), που τροφοδοτείται με το επιμολυσμένο ρευστό και ένα εσωτερικό κανάλι ροής (εσωτερικός χώρος μεμβράνης) όπου, ένα λεπτό στρώμα διηθήματος ρέει στην εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης με κατεύθυνση προς τα κάτω. Η στεγάνωση μεταξύ του εξωτερικού καναλιού ροής και του περιβάλλοντα χώρου επιτυγχάνεται με εσωτερικές, κινούμενες φλάντζες (Σχήμα 28α), μέσω ελαστομερών δακτυλίων τοποθετημένων σε αυλάκι στην περιφέρειά τους. Η κάτω εσωτερική φλάντζα διαθέτει οπή εισόδου ρευστού προς το εξωτερικό κανάλι ροής, και η άνω εσωτερική φλάντζα έχει οπή εξόδου από το εξωτερικό κανάλι ροής που οδηγεί προς τον ρυθμιστή πίεσης εξόδου. Τα υαλωμένα άκρα της μεμβράνης παραμένουν ανοικτά στο αέρα ενώ η στεγάνωση μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης επιτυγχάνεται μέσω των εξωτερικών φλαντζών (Σχήμα 28), που συμπιέζουν ελαστομερείς δακτυλίους, τοποθετημένους εντός αυλακιού της εσωτερικής φλάντζας, γύρω από τις υαλωμένες άκρες της κυλινδρικής μεμβράνης. Επιπρόσθετα, η στεγάνωση μεταξύ του εξωτερικού καναλιού ροής και του περιβάλλοντα χώρου επιτυγχάνεται και με ελαστομερείς δακτυλίους τοποθετημένους σε αυλάκι της εξωτερικής φλάντζας, σκαμμένο γύρω από τις οπές εισόδου και εξόδου νερού.

Για την ακτινοβολία της εξωτερικής επιφάνειας της μεμβράνης χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις λάμπες 9W UV (Phillips-UVA (PUVA) PL-S/PL-L), που τοποθετήθηκαν περιμετρικά του εξωτερικού σωλήνα από Plexiglas σε απόσταση 3 cm. Οι λάμπες εκπέμπουν UV ακτινοβολία σε περιοχή μήκους κύματος από 315 έως 380 nm με κορυφή στα 365 nm. Η ένταση της προσπίπτουσας στην επιφάνεια ακτινοβολίας μετρήθηκε στα $2,1 \text{ mWcm}^{-2}$. Η εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης ακτινοβολήθηκε μέσω μιας συστοιχίας αποτελούμενης από 15 μίνι διόδους UVA (TG PURPLE LED Chip

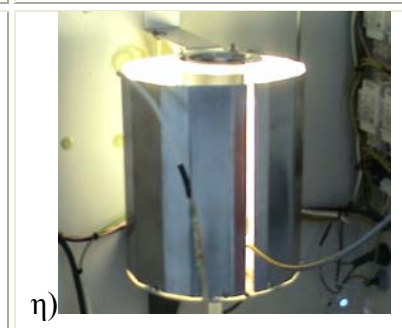
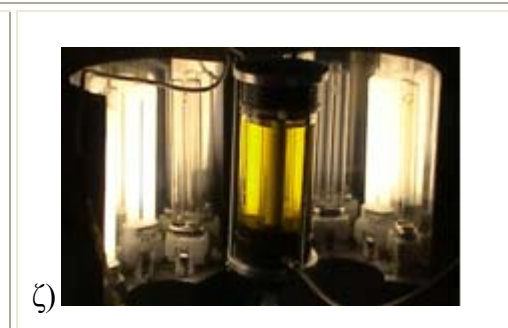
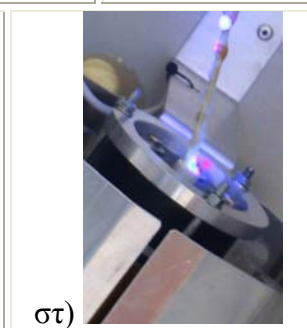
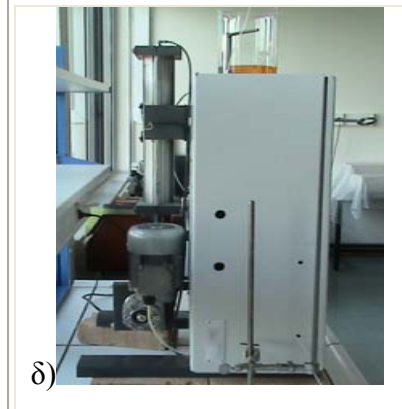
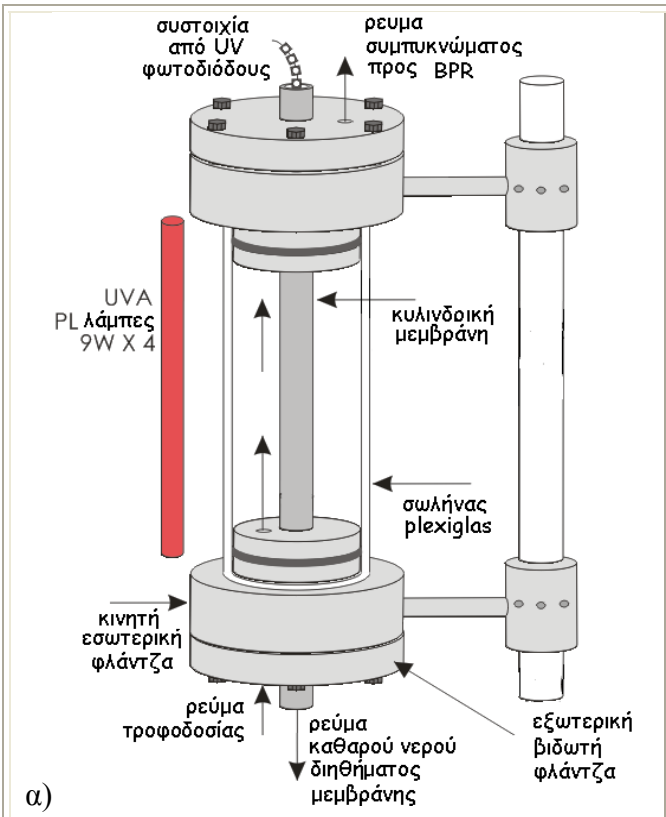
LED (3,5 x 2,8), TOYODA GOSEI CO. LTD) που εκπέμπουν στην εγγύς-UV περιοχή φάσματος (360-420 nm, κορυφή στα 383-392 nm) ενώ η προσπίπτουσα στην εσωτερική επιφάνεια ένταση φωτός μετρήθηκε στα $0,5 \text{ mWcm}^{-2}$.



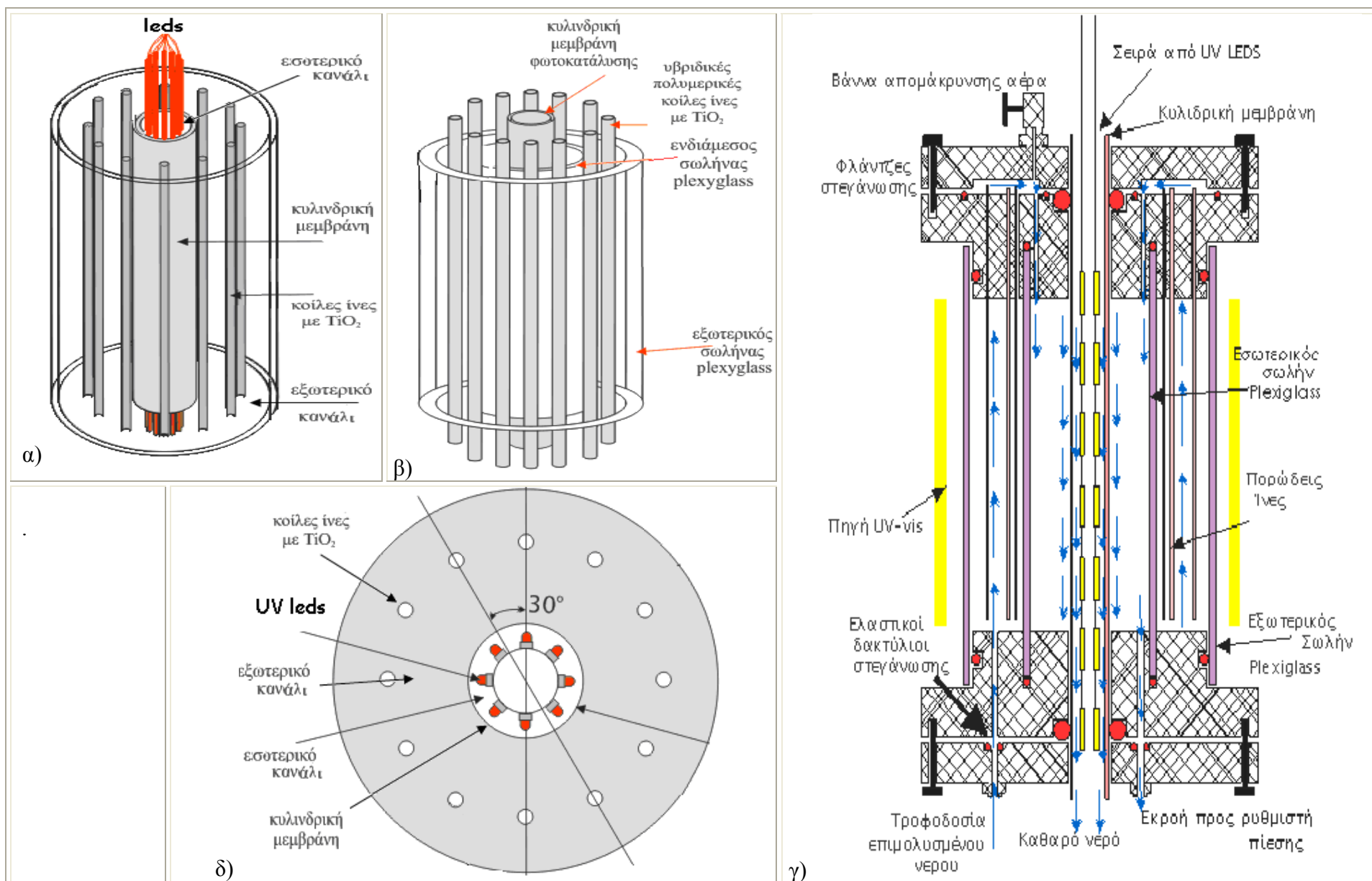
Σχήμα 27: α,β) κελί αντίδρασης αντιδραστήρα γεμάτο με πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου γ) συστοιχία led δ) κυλινδρικές μεμβράνες μετά και πριν τα φωτοκαταλυτικά πειράματα

4.3.2. Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας μεμβράνης - επέκταση

Με στόχο της αύξηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα μεμβράνης, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε βελτιωμένο κελί αντίδρασης (Σχήμα 29). Το νέο κελί αποτελείται πλέον από τρεις κατακόρυφους ομοαξονικούς σωλήνες που δημιουργούν τρία κανάλια ροής σε σειρά. Ο επιπρόσθετος μεσαίος σωλήνας είναι επίσης από Plexiglas. Το εξωτερικό κανάλι ροής περιλαμβάνει το χώρο μεταξύ των δύο σωλήνων Plexiglas, το ενδιάμεσο κανάλι ροής είναι ο χώρος μεταξύ του μεσαίου σωλήνα Plexiglas και της μεμβράνης, ενώ το εσωτερικό κανάλι ροής είναι ο εσωτερικός χώρος της μεμβράνης. Το εξωτερικό και ενδιάμεσο κανάλι ροής επικοινωνούν μέσω οπής στις φλάντζες στεγανοποίησης. Η στεγανοποίηση επιτυγχάνεται με τρόπο αντίστοιχο με αυτό που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Εντός του εξωτερικού καναλιού (μεταξύ των δυο σωλήνων Plexiglas) μπορούν να τοποθετηθούν κατάλληλα σταθεροποιημένοι φωτοκαταλύτες όπως για παράδειγμα νανοσωματίδια Τιτανίας διεσπαρμένα στη δομή πολυμερικών πορωδών ινών.



Σχήμα 28: α) Πρότυπο κελί φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα – σχηματική αναπαράσταση β-δ) Φωτογραφία αντιδραστήρα εσωτερικά και εξωτερικά με ΠΜ ε) εκροές αντιδραστήρα (συμπύκνωμα, διήθημα) στ)συστοιχία led αναμμένη ζ,η) λάμπες UV αναμμένες



Σχήμα 29: α-γ) Αναπαράσταση επέκτασης φωτοκαταλυτικού κελιού για φιλοξενία υβριδικών ινών περιφερειακά της μεμβράνης, δ) εγκάρσια τομή

5. Ανάπτυξη μεμβρανών

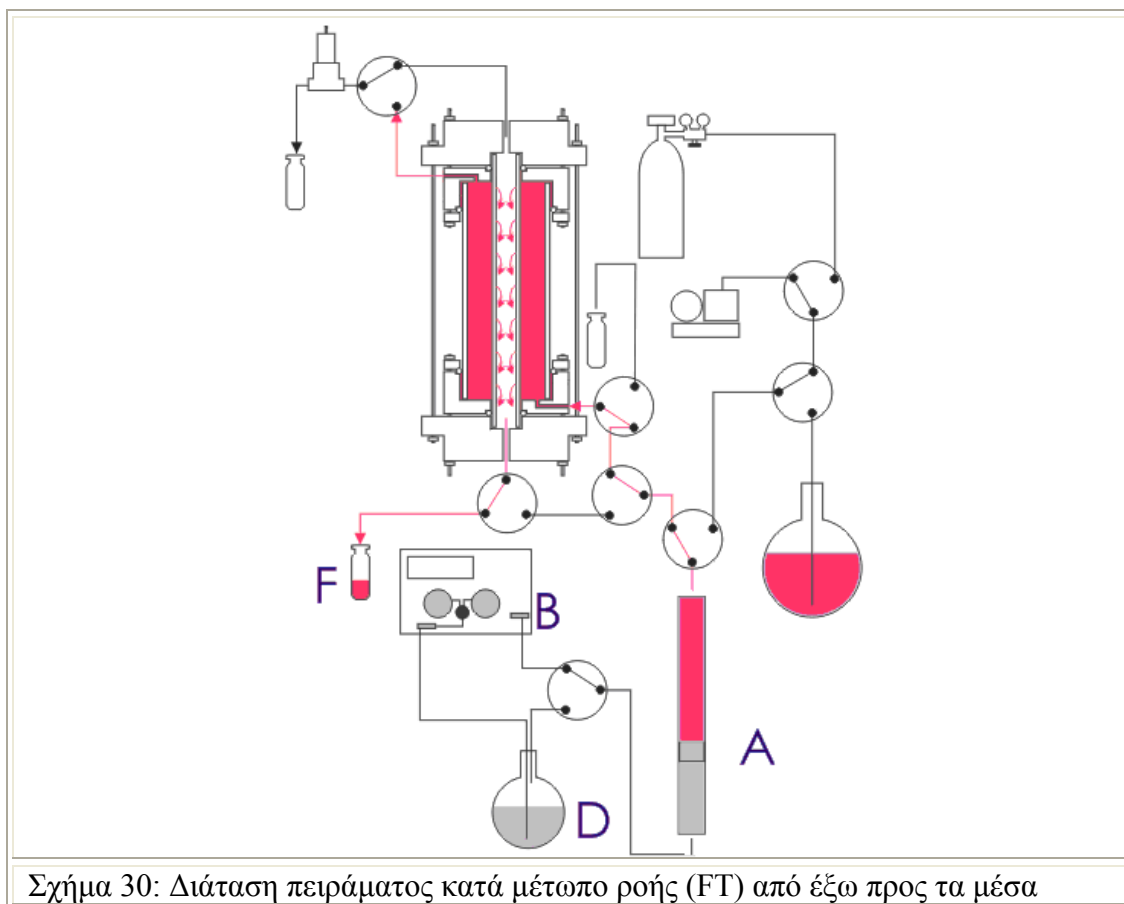
5.1. Υβριδικές μεμβράνες ‘Νανοδιήθησης / Ρόφησης μετάλλων’

Η τροποποίηση με βιοπολυμερές αλγινικού οξέως πραγματοποιήθηκε σε εμπορικές μεμβράνες UF και NF της γερμανικής εταιρείας Inoceramic GmbH. Οι κυλινδρικές μεμβράνες, ασύμμετρου τύπου, είχαν μήκος 15 cm, εσωτερική διάμετρο 0,7 cm και εξωτερική διάμετρο 1 cm, ενώ το υπέρλεπτο εσωτερικό υμένιο υπερδιήθησης ή νανοδιήθησης αποτελούνταν από πυριτία NF, ζirkονία ή αργιλία UF. Η ενεργή επιφάνεια κάθε μεμβράνης ήταν 26 cm². Οι μεμβράνες ήταν ασύμμετρου τύπου, αποτελούμενες από μακροπορώδες υπόστρωμα α-αργιλίας (μέσου μεγέθους πόρων 2,6 μm), δυο ενδιάμεσα στρώματα γ-αργιλίας (μέσου μεγέθους πόρων 1,5 και 0,75 μm, αντίστοιχα) και ένα εσωτερικό υμένιο υπερδιήθησης ή νανοδιήθησης πάχους 1,5 μm. Το μέγεθος πόρων του ενεργού υμενίου ήταν 1-3 και 10 nm για τις μεμβράνες πυριτίας, ζirkονίας και αργιλίας αντίστοιχα. Οι μεμβράνες ελέγχθηκαν πριν και μετά την τροποποίηση ως προς την ικανότητά τους να απομακρύνουν Cd²⁺ από υδατικά διαλύματα 100 ppm σε συνθήκες pH=6. Οι μεμβράνες τροποποιήθηκαν με δυο διαφορετικά είδη μετά νατρίου άλατος του αλγινικού οξέος. Οι μεμβράνες πυριτίας και ζirkονίας τροποποιήθηκαν με εμπορικό αλγινικό νάτριο (Sigma A-2158) προερχόμενο από το φύκος *Macrocystis pyrifera*. Αυτό το είδος αλγινικού επιδεικνύει λόγο M/G 0.9–1, που αντιστοιχεί με μέσο μοριακό βάρος πολυσακχαρίτη 76 kDa [95] και το 2% w/v διάλυμα αυτού που χρησιμοποιήθηκε χαρακτηρίστηκε από χαμηλό ιξώδες (250 cps, στους 25 °C). Οι μεμβράνες αργιλίας τροποποιήθηκαν με αλγινικό νάτριο προερχόμενο από εκχύλιση του φύκους *Laminaria digitata* σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται από τον McHugh [96], προσφορά της εταιρείας CEVA France. Ο λόγος M/G ήταν 1,5–1,7, με μανουρονικό οξύ 60–63%. [97] το οποίο αντιστοιχεί σε μέσο μοριακό βάρος πολυμερούς υψηλότερο των 1800 kDa [98]. Στο εξής, για λόγους οικονομίας χώρου, οι δυο τύποι αλγινικού θα αναφέρονται ως «χαμηλού» (76 kDa) και «υψηλού» (1800 kDa) μοριακού βάρους.

5.1.1. Ανάπτυξη μεμβρανών με φυσικό εμποτισμό βιοπολυμερούς μέσω διήθησης διαλύματός του υπό κενό

Υδατικά διαλύματα 0,2 % w/v των δυο διαφορετικών τύπων αλγινικού νατρίου παρασκευάστηκαν με ανάμειξη της λεπτόκοκκης σκόνης αλγινικού με απιονισμένο νερό υπό ανάδευση στους 25 °C. Τα διαλύματα πολυσακχαρίτη διηθήθηκαν ελεγχόμενα μέσα από τους πόρους της μεμβράνης εφαρμόζοντας κενό στη εσωτερική πλευρά της, καθώς το διάλυμα τροφοδοτούσε της εξωτερική μακροπορώδη επιφάνεια της μεμβράνης. Με τον ίδιο τρόπο διήλθαν και 40 mL διαλύματος CaCl₂ 50 mM, σε θερμοκρασία δωματίου, μέσα από τους πόρους της προς σταυροδέσμευση και σταθεροποίηση του αλγινικού οξέως. Η

σταυροδέσμευση αυτή σχημάτισε γέλη επί της επιφανείας των πόρων της μεμβράνης. Οι τροποποιημένες και μη μεμβράνες ξηράθηκαν και ζυγίστηκαν προς προσδιορισμό της μάζας βιοπολυμερούς που εναποτέθηκε στους πόρους, η οποία, όμως, προσδιορίστηκε και με ανάλυση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στα διαλύματα που συλλέγονται από την πλευρά διήθησης και απομάκρυνσης της μεμβράνης κατά τη διάρκεια του φυσικού εμποτισμού. Κατόπιν, με εφαρμογή ισοζυγίου μάζας, υπολογίστηκε το καθαρό ποσό εναποτιθέντος αλγινικού.



5.1.2. Ανάπτυξη μεμβρανών με φυσικό εμποτισμό βιοπολυμερούς μέσω διεργασίας συνεχούς ροής

Εκτός από τη διήθηση διαλύματος αλγινικού υπό κενό, ο φυσικός εμποτισμός της μεμβράνης επιχειρήθηκε και με διήθηση/σταυροδέσμευση με τεχνική συνεχούς ροής εφαπτομενικά (CF) (Σχήμα 32), και κατά μέτωπο (FT) (Σχήμα 30). Και στις δύο περιπτώσεις τα διαλύματα πολυσακχαρίτη και CaCl_2 εισήχθησαν στο κελί αντίδρασης εκατέρωθεν της μεμβράνης, δηλαδή, στα κανάλια ροής που περιβάλλουν την εξωτερική (μακροπορώδες υπόστρωμα γ-αργιλίας) και εσωτερική (υμένιο νανοδιήθησης) επιφάνεια της μεμβράνης. Υπό συνεχή ροή τροποποιήθηκαν μεμβράνες UF γ-αργιλίας 10 και 5 nm και πυριτίας 1 nm (όριο αποκλεισμού μοριακών βαρών πολυμερούς- MWCO 50, 7,5 και 0,6 kDa, αντίστοιχα). Κατά τη διήθηση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 1,5 % w/w αλγινικού

οξέως «χαμηλού» μοριακού βάρους (MW 76 kDa). Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 32, που περιγράφει την τεχνική CF, το διάλυμα του αλγινικού οξέως τροφοδοτούσε υπό σταθερή ογκομετρική παροχή 0,5–10 mL/min (ανάλογα με το μέγεθος πόρων της μεμβράνης) την εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης ενώ γινόταν συνεχής συλλογή του διαλύματος από τις εξόδους διηθήματος (K) και συμπυκνώματος (E). Για την αποφυγή της θραύσης της μεμβράνης κατά τη σταδιακή εναπόθεση αλγινικού, γινόταν συνεχής παρακολούθηση της αναπτυσσόμενης πτώσης πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης, η οποία και διατηρούνταν σε ανεκτά επίπεδα (< 70 bar) μέσω ρύθμισης (μείωσης) της ογκομετρικής παροχής του διαλύματος αλγινικού.

Εφαρμόζοντας ισοζύγιο μάζας μεταξύ της τροφοδοσίας, του διηθήματος (K), και του συμπυκνώματος (E) κατέστη δυνατός ο υπολογισμός της συνολική ποσότητας του κατακρατημένου αλγινικού. Παρόμοια πορεία ακολουθήθηκε και για τη σταυροδέσμευση του αλγινικού με διάλυμα Ca^{2+} , προς προσδιορισμό του ποσοστού βιοπολυμερούς που πιθανόν απομακρύνεται από τους πόρους ώστε τελικά να υπολογιστεί η καθαρή μάζα αλγινικού που σταθεροποιήθηκε εντός της πορώδους δομής.

5.1.3. Ανάπτυξη μεμβρανών με χημική δέσμευση του αλγινικού οξέος

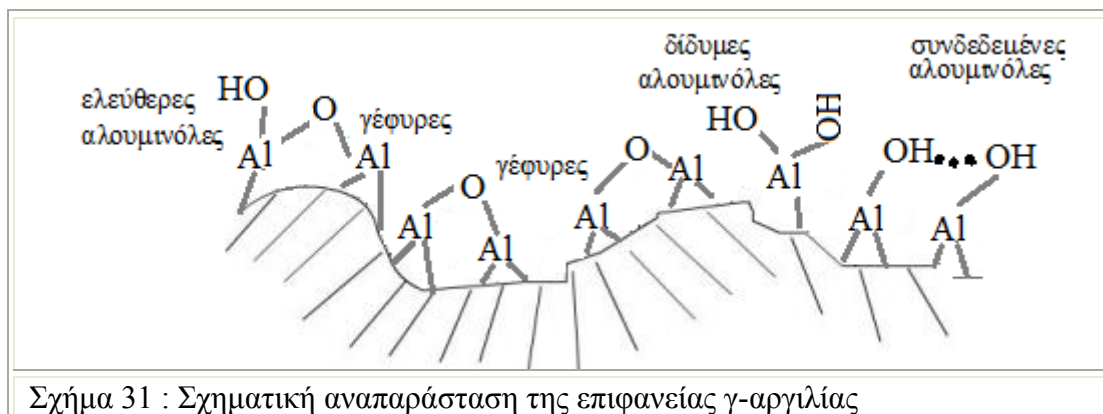
Κατά τη διάρκεια πειραμάτων δέσμευσης Cd^{2+} που θα περιγραφούν παρακάτω, παρατηρήθηκε έκχυση αλγινικού μέσα από τη μεμβράνη. Η αποκόλληση αυτή παρατηρήθηκε όταν οι συνθήκες διαφορικής πίεσης εκατέρωθεν των μεμβρανών που αναπτύχθηκαν με φυσικό εμποτισμό, ήταν πολύ έντονες, πιστοποιήθηκε, δε, και με μετρήσεις TOC στα διηθήματα που συλλέχθηκαν από τις δυο πλευρές της μεμβράνης. Για το λόγο αυτό δοκιμάστηκε μια εναλλακτική πορεία εναπόθεσης και σταθεροποίησης του αλγινικού εντός των πόρων της μεμβράνης, μέσω σιλανοποίησης της επιφάνειας και εν συνεχεία δημιουργίας ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ του σιλανίου και του βιοπολυμερούς.

Ο πληθυσμός επιφανειακών υδροξυλίων μειώνεται δραματικά μετά την τελική έψηση που συνήθως εφαρμόζεται για τη σταθεροποίηση των εναποτιθέμενων σωματιδίων του υπέρλεπτου υμενίου μιας εμπορικής μεμβράνης νανοδιήθησης ή υπερδιήθησης. Για το λόγο αυτό πριν τη σιλανοποίηση εφαρμόστηκαν μέθοδοι όξινης υδρόλυσης της επιφάνειας του κεραμικού υποστρώματος (μεμβράνης) και η δραστηκότητά τους ως προς την αύξηση της συγκέντρωσης επιφανειακών υδροξυλίων μελετήθηκε με ισόθερμες προσρόφησης ατμών νερού.

5.1.3.1. Ενεργοποίηση υποστρώματος

Για τη ανάπτυξη μεμβρανών με χημική εναπόθεση, χρησιμοποιήθηκαν κεραμικές μεμβράνες γ-αργιλίας μεγέθους πόρων 5 και 10 nm, αναπαράσταση της επιφανείας των

οποίων φαίνεται στο Σχήμα 31. Προς αύξηση του αριθμού υδροξυλίων της επιφανείας της μεμβράνης, και άρα τον πιθανών θέσεων δέσμευσης των μορίων σιλανίου, επιχειρήθηκε ενεργοποίηση (επαναυδροξείωση) των πόρων του NF που έλαβε χώρα με εμβάπτιση της μεμβράνης για 30 λεπτά σε ένα από τα τρία παρακάτω διαφορετικά διαλύματα: α) 30% H₂O₂ (α=ασθενής), β) 2/3 (v/v) H₂O₂/H₂SO₄ (μ=μέτρια) και γ) ¼ (v/v) H₂O₂/H₂SO₄ (δ=δυνατή) ακολουθούμενη από βρασμό σε απιονισμένο νερό για 15 λεπτά. Στο εξής η ενεργοποίηση τύπου (α) θα καλείται ασθενής, η τύπου (β) μέτρια και η τύπου (γ) ισχυρή. Κατά την κατεργασία αυτή ανοίγουν οι γέφυρες Al-O-Al και δημιουργούνται περισσότερες ελεύθερες αλουμινόλες.



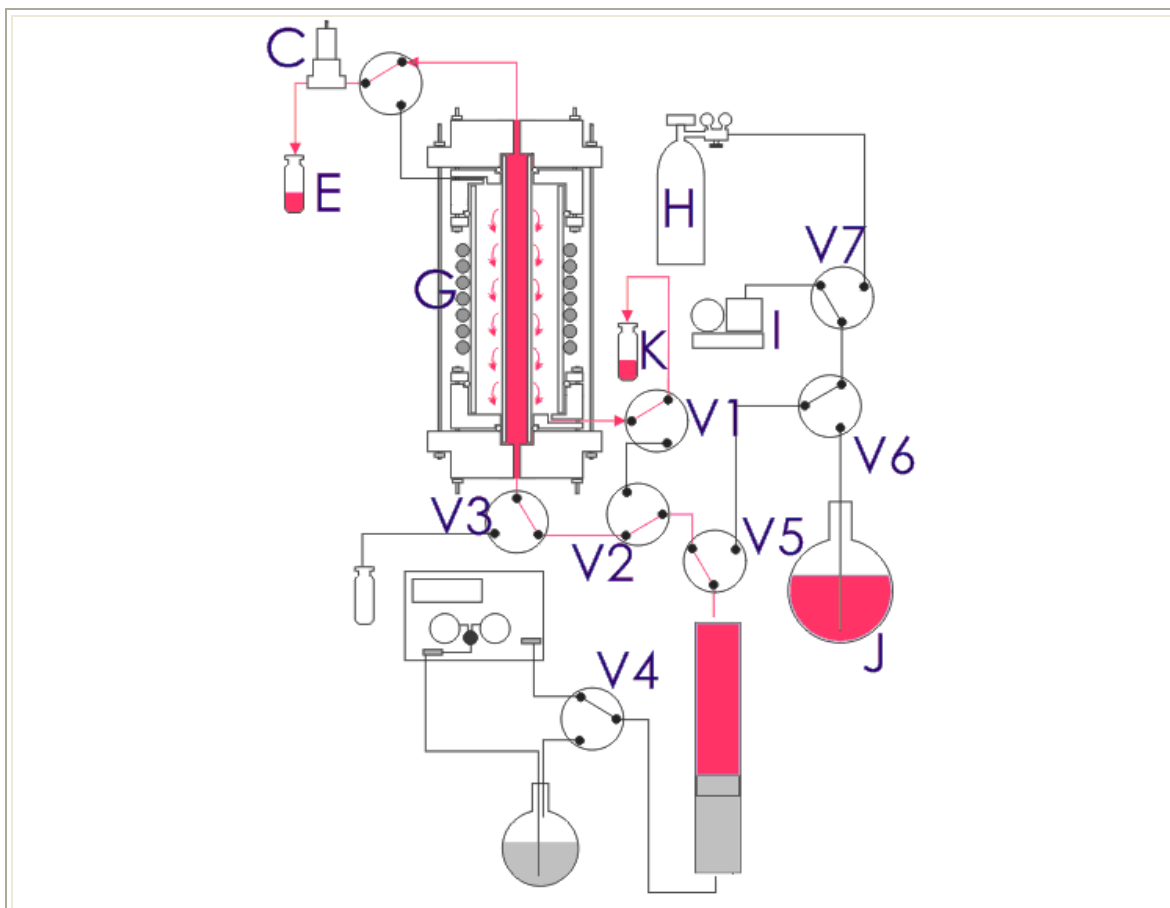
5.1.3.2. Τροποποίηση υποστρώματος

Για τη σταθεροποίηση του αλγινικού επί του κεραμικού υποστρώματος χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικοί τύποι σιλανίου, το 3-γλυκιδυλ-οξυπροπυλ-τριμεθοξυ-σιλάνιο C₉H₂₀O₅Si (στο εξής: επόξυ-σιλάνιο) και το 3-χλωρο-πρόπυλ-τριμεθοξυ-σιλάνιο C₆H₁₅O₃SiCl (στο εξής: χλώρο-σιλάνιο). Για τη ανάπτυξη μεμβρανών με χημική εναπόθεση, χρησιμοποιήθηκαν κεραμικές μεμβράνες γ-αργιλίας 5nm και 10nm, αφού προηγουμένως είχαν ενεργοποιηθεί σύμφωνα με την παράγραφο 5.1.3.1. Για τη σιλανοποίηση και την περαιτέρω χημική πρόσδεση του βιοπολυμερούς χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που είχε αναπτυχθεί για τη μελέτη απομάκρυνσης μετάλλων (Σχήμα 32). Συγκεκριμένα, κατά τη σιλανοποίηση εφαρμόστηκε η τεχνική εφαπτομενικής ροής CF όπου η τροφοδοσία του διαλύματος σιλανίου γινόταν στην πλευρά του κελιού που έφερε το διαχωριστικό υμένιο UF της μεμβράνης, η οποία θερμοστατήθηκε στους 80 °C μέσω PID ελεγκτή και θερμαντικού μανδύα ‘G’, τυλιγμένου περί του κελιού αντίδρασης.

Οι τρίοδες βαλβίδες V1, V2, V3 (Σχήμα 32) είναι ενεργοποιημένες σε θέση που οδηγεί το ρευστό στον εσωτερικό χώρο της κυλινδρικής μεμβράνης ενώ η πίεση του ρευστού ελέγχεται μέσω ενός ρυθμιστής πίεσης εξόδου ‘C’ (TESCOM EUROPE, 26-1762-24-090). Με αυτόν τον τρόπο, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης δέσμευσης σιλανίου, αποφεύχθηκε η ραγδαία αύξηση της διαφοράς πίεσης εκατέρωθεν της

μεμβράνης που θα μπορούσε να οδηγήσει στη θραύση της (70 bar). Μετά το πέρας της σιλανοποίησης που σταματούσε με τη συλλογή 50mL διηθήματος γινόταν έκπλυση της διάταξης με διαλύτες αυξανόμενης πολικότητας μεταξύ αυτής του χλωροφορμίου (διαλύτης σιλανίου) και του νερού (διαλύτης αλγινικού). Οι διαλύτες με τη σειρά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: τολουόλιο, ακετονιτρίλιο, μεθανόλη και νερό.

Οι τρίοδες βαλβίδες V4 – V7 εξυπηρετούν τις ακόλουθες λειτουργίες του συστήματος: 1) Την επαναφορά του εμβόλου στην αρχική του θέση μέσω τροφοδοσίας αδρανούς αερίου αργού (Ar) υπό υψηλή πίεση. 2) Τη δημιουργία κενού στον υπερκείμενο του εμβόλου χώρο του πιστονιού, δηλαδή στο χώρο όπου εισάγεται το διάλυμα τροφοδοσίας 3) Την αναρρόφηση του διαλύματος τροφοδοσίας, δηλαδή διάλυμα Ca^{2+} ή διάλυμα που χρησιμοποιείται για τροποποίηση μεμβράνης (σιλάνιο, αλγινικό οξύ).

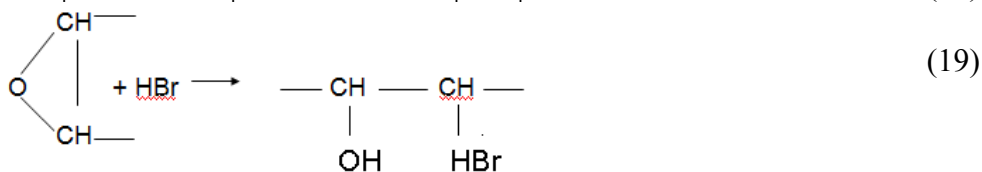


Σχήμα 32: Διάταξη λειτουργίας εφατομενικής ροής (CF), από μέσα προς στα έξω

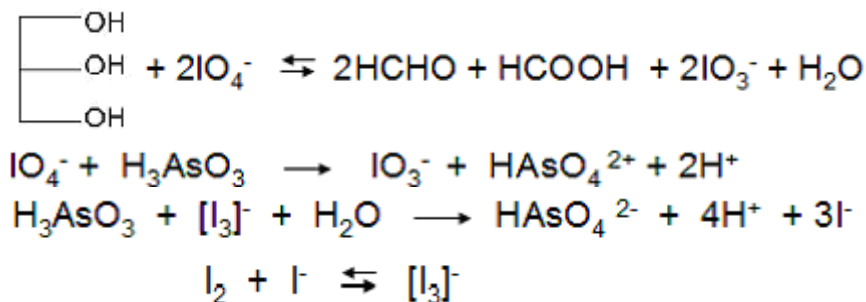
5.1.3.3. Έλεγχος της έκτασης σιλανοποίησης υποστρώματος μέσω επιφανειακής τιτλοδότησης

Στην περίπτωση του 3-γλυκιδυλοξυπροπυλτριμεθοξυ-σιλανίου η συγκέντρωση των ελεύθερων εποξεικών δακτυλίων στην επιφάνεια της μεμβράνης και επομένως του δεσμευμένου επόξυ-σιλανίου προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα

υπερχλωρικού οξέως (HClO₄) σε οξικό οξύ (CH₃COOH), ως εξής: Κονιορτοποιημένη ποσότητα της τροποποιημένης με εποξικό σιλάνιο μεμβράνης, φέρουσα 0,9 meq εποξικών ομάδων (2–3 g μεμβράνης), διαλύθηκε σε περίσσια διαλύματος τεταρτοταγούς βρωμιούχου αμμωνίου (10 g NEt₄Br) σε άνυδρο CH₃COOH σε (400 mL) και τιτλοδοτήθηκε με πρότυπο διάλυμα οξικού οξέως, μέχρι χρωματικής αλλαγής [99]. Πρότυπο διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (HCl) 0,1 N σε άνυδρο οξικό οξύ παρασκευάστηκε με ανάμειξη 8,5 mL 72 % HClO₄ με 300 mL άνυδρου οξικού οξέως και προστέθηκαν 20 mL οξικού ανυδρίτη. Το όλο αραιώθηκε έως όγκου 1L με οξικό οξύ και παρέμεινε 12 ώρες. Το διάλυμα τεταρτοταγούς βρωμιούχου αμμωνίου παρασκευάστηκε με διαλυτοποίηση 100 g NEt₄Br σε 400 mL άνυδρου οξικού οξέως και πρόσθεση μερικών σταγόνων δείκτη 'κρυσταλλικό βιολετί'. Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία των κάτωθι αντιδράσεων όσο HBr παράγεται (αντίδραση 18) (18τόσο καταναλώνεται για τη διάνοιξη του εποξικού δακτυλίου (αντίδραση 19). Η πρώτη περίσσεια HBr που θα παραμείνει (ή κατ επέκταση HClO₄) αλλάζει το pH και επιφέρει χρωματική αλλαγή. Προηγήθηκε τιτλοδότηση τυφλού διαλύματος με άνυδρο οξικό οξύ έως χρωματικής αλλαγής.



Επειδή αναλόγως των συνθηκών σιλανοποίησης είναι πιθανή η ανεπιθύμητη διάνοιξη του εποξικού δακτυλίου, με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή του ως προς την ικανότητα προσβολής του από το αλγινικό οξύ, εκτός του προσδιορισμού του πληθυσμού εποξικών δακτυλίων έλαβε χώρα και τιτλομετρικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των γειτονικών διολών που προκύπτουν από τη διάνοιξή του. Αυτός έγινε με οξείδωση υπεριοδικών ιόντων (IO₄⁻), ακολουθούμενη από οπισθοτιτλοδότηση ιόντων ιωδίου [100], όπως περιγράφεται στις αντιδράσεις.



Κονιορτοποιημένη ποσότητα τροποποιημένης με εποξικό σιλάνιο μεμβράνης, αντέδρασε για 30min με περίσσια διαλύματος υπεριοδικού οξέως (0,1M) και το μίγμα

αντίδρασης εξουδετερώθηκε μερικώς με κορεσμένο διάλυμα NaHCO_3 . Εν συνεχεία, γνωστή περίσσεια διαλύματος αρσενικόδους οξέως (H_3AsO_3 0,06M) προστέθηκε προς αναγωγή της μη καταναλωθείσας περισσειας υπεριοδικού οξέος. Τέλος, η μη καταναλωθείσα περίσσεια αναγωγικού αρσενικόδους οξέως οπισθοτιλοδοτείται με ιώδιο (0,0125 M) με δείκτη άμυλο, έως αλλαγής χρώματος.

5.2. Ανάπτυξη μεμβρανών Τιτανίας διπλής επικάλυψης

5.2.1. Εναπόθεση νανοσωματιδίων Τιτανίας

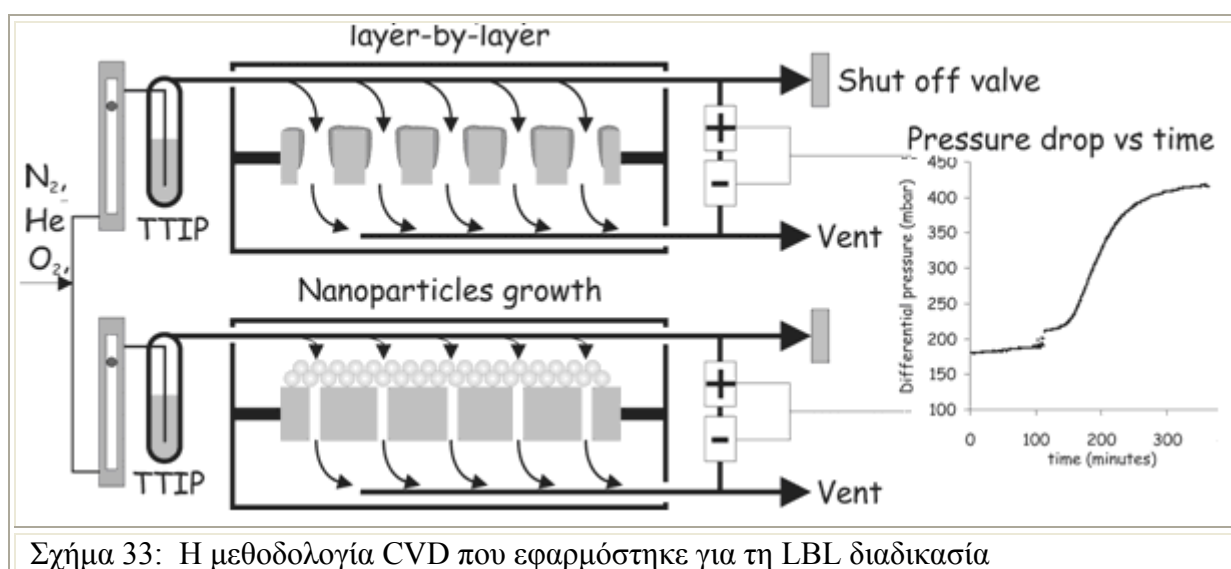
Η ανάπτυξη και εναπόθεση νανοσωματιδίων TiO_2 έλαβε χώρα και στις δύο επιφάνειες μεμβρανών UF γ-αργιλίας 5 nm, με πυρολυτική διάσπαση των ατμών τετρα-ισοπροποξειδίου του τιτανίου (TTIP) εντός του περιγραφόμενου στην παράγραφο 4.2.1 αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης ατμών. Το κελί της μεμβράνης θερμοστατήθηκε εξωτερικά στους 600 °C. Οι ακριβείς θερμοκρασίες εναπόθεσης, στην κάθε επιφάνεια της μεμβράνης και στην αέρια φάση έχουν ήδη παρουσιαστεί στην παράγραφο 4.2.2. Κατά τη διεργασία αυτή τα ενδιάμεσα σωματίδια που προκύπτουν ως αποτέλεσμα της διάσπασης του TTIP υφίστανται συχνές συγκρούσεις μεταξύ τους λόγω της υψηλής κινητικής τους ενέργειας, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη σωματιδίων TiO_2 στην αέρια φάση. Η ανάπτυξη συνεχίζεται μέχρι πλήρους κατανάλωσης του ατμού και ελάττωσης του ρυθμού των συγκρούσεων λόγω μεγέθους. Τα σωματίδια εναποτίθενται στην επιφάνεια της μεμβράνης είτε λόγω θερμοφόρησης είτε μέσω διάχυσης. Μια από τις μεμβράνες που αναπτύχθηκαν μέσω εναπόθεσης σωματιδίων (MA15Ti_2) τροποποιήθηκε αποκλειστικά με τεχνική CF, ενώ σε δυο άλλες (MA15Ti_1, MA15Ti_3) η τροποποίηση συνεχίστηκε περαιτέρω και με τεχνική FT. Μετά το πέρας της εναπόθεσης κάθε μεμβράνη θερμάνθηκε στους 530 °C για περαιτέρω σταθεροποίηση των σωματιδίων και μετατροπή άμορφων φάσεων σε κρυσταλλική ανατάση, που αποτελεί την περισσότερο δραστική κρυσταλλική μορφή τιτανίας. Η μέγιστη δυνατή μάζα κάθε φωτοκαταλυτικού, αποτελούμενου από νανοσωματίδια TiO_2 στρώματος, αποτιθέμενου σε κάθε μια από τις πλευρές της κυλινδρικής μεμβράνης προσδιορίστηκε από τη σχέση 17 και εμφανίζεται στον πίνακα:

Πίνακας 4: Αποτιθέμενη μάζα τιτανίας σε κάθε μεμβράνη με κάθε τεχνική

	διάρκεια επεξεργασίας (min) / αποτεθειμένη μάζα (μg)		
τεχνική CVD	MA15Ti_1	MA15Ti_2	MA15Ti_3
CF εξωτ επιφ	640 / <73	970 / <131	960 / <130
CF εσωτ επιφ	350 / 9	880 / 119	1080 / 145
FT εξωτ επιφ	890 / 120		600 / 80
FT εσωτ επιφ	410 / 56		660 / 89

5.2.2. Ανάπτυξη υπέρλεπτων υμενίων TiO_2 με διαδοχική εναπόθεση

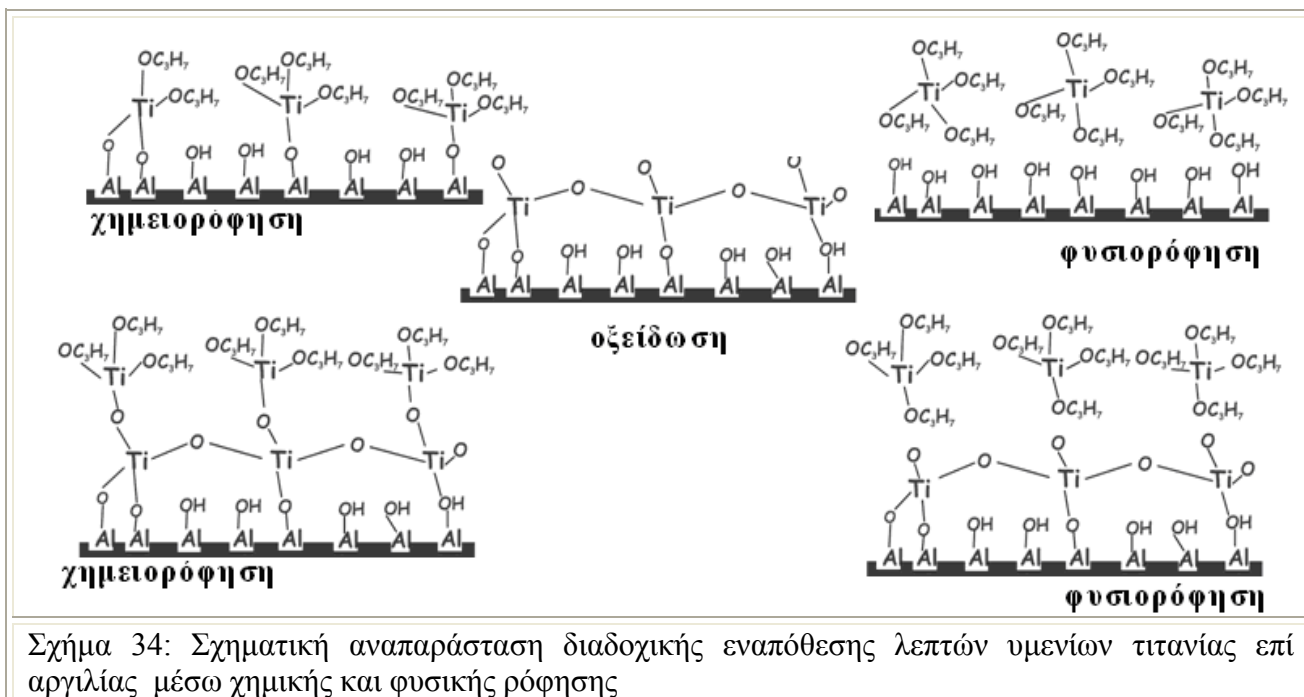
Η διαδοχική εναπόθεση λεπτών υμενίων (Layer by Layer - LBL) τιτανίας έλαβε χώρα επί UF υποστρωμάτων γ -αργιλίας 10 nm με εφαρμογή της τεχνικής FT ως εξής: ρεύμα αερίου σταθερής ροής που γεννάται από μηχανικό ρυθμιστή ροής, αφού εμπλουτιστεί με ατμούς εμβαπτιστεί σε πλυντρίδα TTIP, εισάγεται εντός αντιδραστήρα από την εσωτερική πλευρά κυλινδρικής μεμβράνης, είτε από την περιφέρεια αυτής. Βαλβίδες εκτόνωσης τοποθετημένες σε σειρά με την πλευρά διηθήματος ή ανάσχεσης της μεμβράνης, καθορίζουν τον τρόπο λειτουργίας (CF ή FT) καθώς ένα ηλεκτρονικό διαφορικό πιεσόμετρο επιτρέπει τον 'on line' έλεγχο της πτώσης πίεσης μεταξύ των δυο πλευρών της μεμβράνης. Στο Σχήμα 33 φαίνεται η εναπόθεση υμενίου στο στόμιο των UF πόρων και η συνεχής αύξηση της πτώσης πίεσης που αποδίδεται στην ελάττωση του μεγέθους πόρων.



Σχήμα 33: Η μεθοδολογία CVD που εφαρμόστηκε για τη LBL διαδικασία

Η εναπόθεση κάθε υμενίου ολοκληρωνόταν μέσα από δύο διαδοχικές διεργασίες φυσικής ή χημικής ρόφησης ατμού TTIP και οξείδωσης, παρουσία οξυγόνου. Η διεργασία χημικής ρόφησης έλαβε χώρα στους 300 °C. Κατά τη διάρκειά της συνέβαινε μερική διάσπαση TTIP στην αέρια φάση και ρόφηση των ενδιάμεσων προϊόντων στην επιφάνεια της μεμβράνης (MA110Ti_1). Τη χημική ρόφηση ακολουθούσε βήμα οξείδωσης-επιφανειακών αντιδράσεων (Σχήμα 34) με εισαγωγή στον αντιδραστήρα ρεύματος οξυγόνου ροής 200 mL/min, σε θερμοκρασία 400 °C. Τα πραγματικά θερμοκρασιακά προφίλ του αντιδραστήρα και στις δύο περιπτώσεις έχουν περιγραφεί στην παράγραφο 4.2.2 (Σχήμα 25). Η φυσική ρόφηση εφαρμόστηκε με στόχο την αύξηση της ποσότητας TiO_2 που αποτίθεται (MA110Ti_2). Αντίθετα με τη χημική ρόφηση όπου η ροφούμενη ποσότητα εξαρτάται ισχυρά από την οξύτητα της επιφάνειας της μεμβράνης (πληθυσμός υδροξυλικών ομάδων), στη φυσική ρόφηση συμβαίνει συμπύκνωση του ατμού πάνω στην

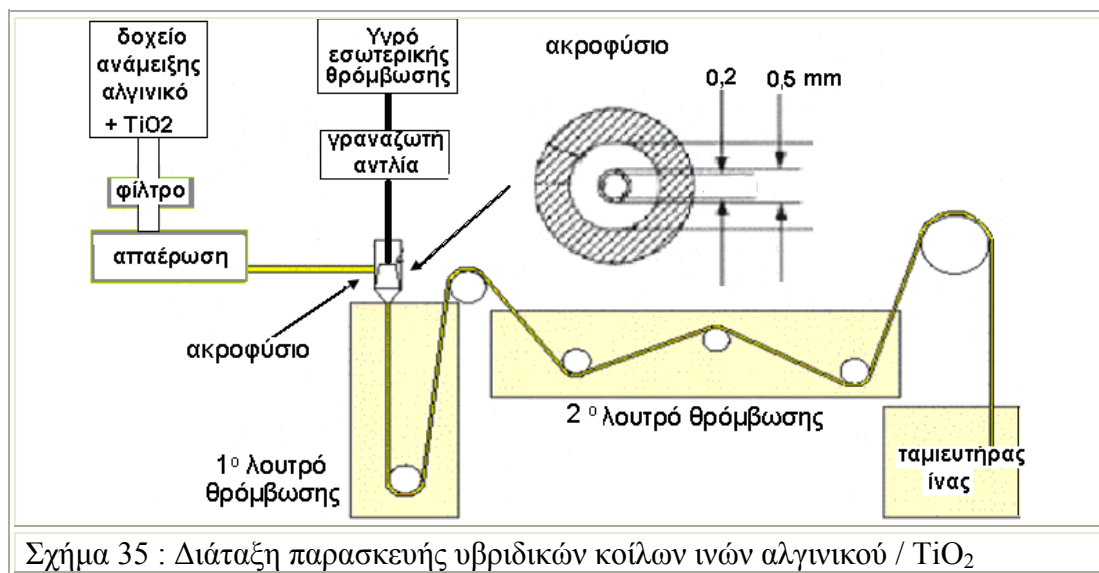
επιφάνεια σε χαμηλή θερμοκρασία (25 °C). Όπως και κατά τη χημική ρόφηση, το βήμα φυσιορόφησης ακολούθησε θερμική επεξεργασία στους 400 °C παρουσία οξυγόνου με στόχο την προώθηση επιφανειακών αντιδράσεων και σταθεροποίηση του ροφημένου με φυσικό τρόπο στρώματος.



5.2.3. Υβριδικές κοίλες ίνες ‘Τιτανίας / Πολυμερούς’

Για την ενίσχυση της απόδοσης του πρωτότυπου φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα (Σχήμα 29) παρασκευάστηκαν υβριδικές, κοίλες ίνες τιτανίας-αλγινικού με διαδικασία ξηρής/υγρής νηματοποίησης εντός συσκευής ξηρής/υγρής νηματοποίησης. 12 g αλγινικού νατρίου (*Macrocystis pyrifera*, medium viscosity SIGMA) προστέθηκαν σε 100 mL δις απεσταγμένου ύδατος υπό συνεχή έντονη ανάδευση έως δημιουργίας διαυγούς ομογενούς διαλύματος (δ/μα Α). 6 gr TiO_2 (Degussa-25) προστέθηκαν σε 100 m δις απεσταγμένου ύδατος υπό συνεχή έντονη ανάδευση για τουλάχιστον 12 ώρες μέχρι τη δημιουργία ομογενούς αιωρήματος και στη συνέχεια προστέθηκε στο δ/μα Α. Το διάλυμα που προέκυψε, τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 5 ώρες και κατόπιν παρέμεινε υπό έντονη ανάδευση για 24 ώρες μέχρι πλήρους ομογενοποίησης. Τα δοχεία μίξης ήταν θερμοστατημένα στους 50°C προς αύξηση του ιξώδους του αιωρήματος και προς διευκόλυνση της ομογενοποίησης. Το προκύπτον αιώρημα πολυμερούς / TiO_2 διηθήθηκε μέσω μεταλλικού κόσκινου 15 μm προς απομόνωση ακαθαρσιών και συσσωματωμάτων. Μετά το κοσκίνισμα το υδαρές μίγμα απαερώθηκε εντός θερμοστατούμενου ανοξειδώτου δοχείου για 2 ώρες. Το ομογενές αιώρημα που προέκυψε χρησιμοποιήθηκε για την

παρασκευή κοίλων ινών 'αλγινικού ασβεστίου/ TiO_2 ' σε συσκευή υγρής/ξηρής νηματοποίησης. Ως υγρό εσωτερικής θρόμβωσης χρησιμοποιήθηκε απαερωμένο διάλυμα 10% CaCl_2 σε δις απεσταγμένο ύδωρ (Milli-Q, 18 $\text{M}\Omega$ cm). Το αιώρημα και το εσωτερικό διάλυμα θρόμβωσης αντλήθηκαν ταυτοχρόνως με ελεγχόμενο ρυθμό μέσω ενός θερμοστατούμενου σωλήνα εντός ομόκεντρου ακροφυσίου 2 σωλήνων με χρήση γρανάζωτης αντλίας. Η εσωτερική διάμετρος του νηματοποιητή ήταν 200 μm και η εξωτερική 500 μm (Σχήμα 35). Οι εξαγόμενες ίνες εισήλθαν χωρίς να εκτεθούν στον αέρα, εντός του λουτρού θρόμβωσης, σε θερμοκρασία δωματίου. Οι εκκολαπτόμενες ίνες προσανατολίζονται μέσω δυο τροχών καθοδήγησης και έλκονται από έναν τρίτο τροχό εντός ταμιευτήρα. Προς ολοκλήρωση του σχηματισμού γέλης, οι ίνες αποθηκεύτηκαν εντός διαλύματος θρόμβωσης και σχημοποιήθηκανώς είχαν, κατόπιν έκπλυσης με απιονισμένο νερό προς αφαίρεση της περίσσειας ασβεστίου, είτε ξηραμένες με υπερκρίσιμο CO_2 . Η διαδικασία ξήρανσης περιελάμβανε ανταλλαγή του περιεχομένου εντός των ινών ύδατος με αιθανόλη ακολουθούμενη από αφαίρεση της αιθανόλης με υπερκρίσιμο CO_2 . Ειδικότερα οι ίνες σε μορφή 'υδατο-γέλης' εμβαπτίστηκαν σε επάλληλα λουτρά αιθανόλης/ύδατος αυξανομένης συγκέντρωσης αιθανόλης (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, και 100%) για 30 min στο καθένα. Οι ίνες προέκυψαν από ξήρανση των ινών 'αιθανο-γέλης' σε συνθήκες υπερκρίσιμου CO_2 (100 bar, 45 °C) περιείχαν 48 % TiO_2 w/w και 6 mg TiO_2/cm .



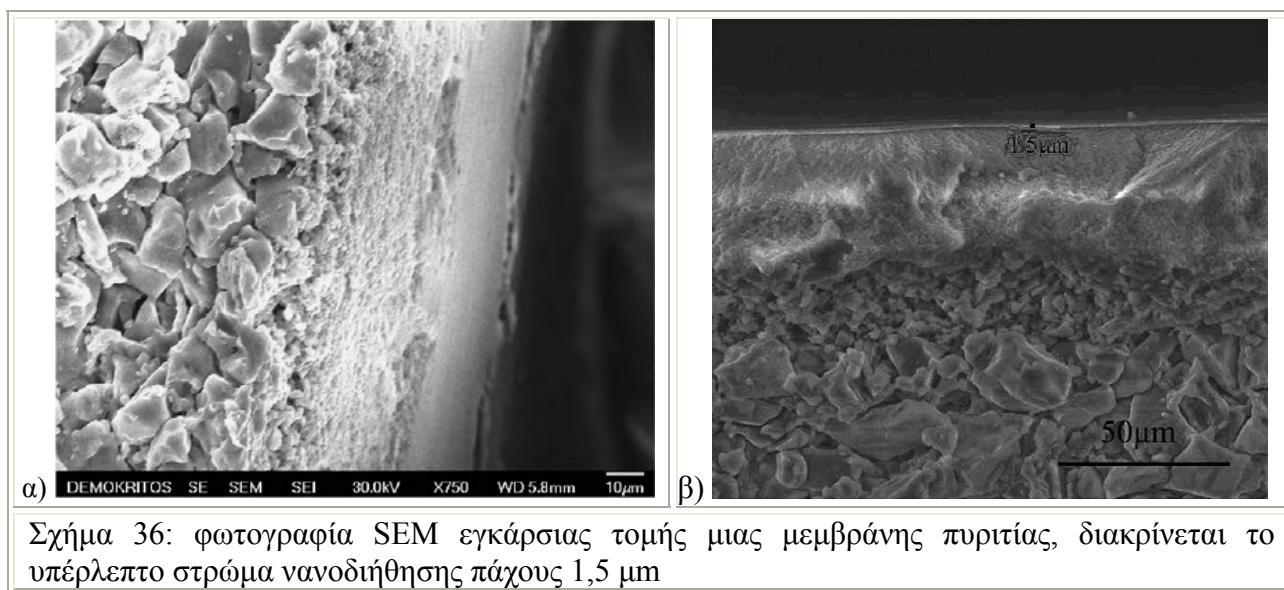
Αποτελέσματα – Συζήτηση

6. Υβριδικές μεμβράνες 'Νανοδιήθησης / Ρόφησης μετάλλων'

6.1. Μορφολογία υποστρωμάτων

6.1.1. SEM απεικονίσεις υποστρωμάτων

Στο Σχήμα 36α παρουσιάζεται φωτογραφία SEM εγκάρσιας τομής μεμβράνης πυριτίας, όπου είναι εμφανές το μακροπορώδες υπόστρωμα α-αργιλίας και τα δυο ενδιάμεσα στρώματα γ-αργιλίας, ενώ στο Σχήμα 36β είναι ευδιάκριτο και το υπέρλεπτο στρώμα (NF), πάχους 1,5 μm .



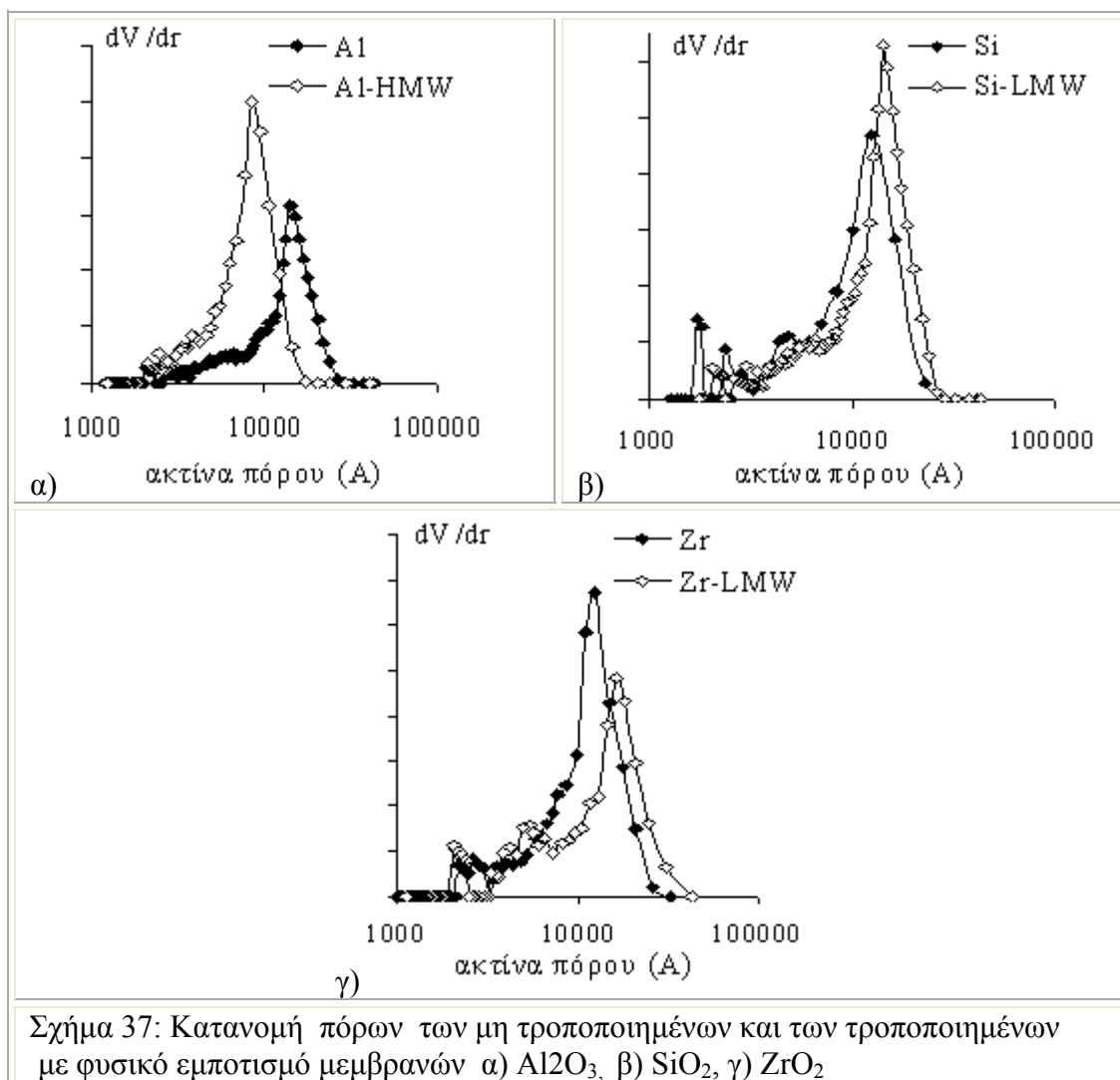
Σχήμα 36: φωτογραφία SEM εγκάρσιας τομής μιας μεμβράνης πυριτίας, διακρίνεται το υπέρλεπτο στρώμα νανοδιήθησης πάχους 1,5 μm

6.1.2. Ποροσιμετρία Υδραργύρου υποστρωμάτων υπερδιήθησης/νανοδιήθησης

Τα πειράματα ποροσιμετρίας Hg έδωσαν πληροφορίες για την πορώδη δομή (όγκος πόρων-κατανομή μεγέθους πόρων) του μακροπορώδους υποστρώματος και των δύο ενδιάμεσων υποστηρικτικών στρωμάτων κάθε μεμβράνης. Παρότι η ποροσιμετρία Hg χρησιμοποιείται για χαρακτηρισμό υλικών μεγέθους πόρων μεταξύ 3,6 nm και 8,5 μm , οι πόροι των υμενίων UF των μεμβρανών γ-αργιλίας, μεγέθους 5 και 10 nm δεν ήταν ανιχνεύσιμοι, εξαιτίας της αμελητέας μάζας του υμενίου συγκριτικά με την ολική μάζα υποστρώματος (περίπου 1/3000).

Στο Σχήμα 37, τα γεμάτα σύμβολα αναφέρονται στις μεμβράνες αργιλίας, πυριτίας και ζirkονίας πριν την τροποποίηση, ενώ τα ανοιχτά σύμβολα αντιστοιχούν στις τροποποιημένες με φυσικό εμποτισμό μεμβράνες με αλγινικό νάτριο υψηλού και χαμηλού MB. Η περιοχή κάτω από την καμπύλη κατανομής ισούται με το συνολικό όγκο πόρων και των τριών μακροποροδών στρωμάτων. Οι καμπύλες κατανομής πόρων όλων των μη τροποποιημένων μεμβρανών είναι παρόμοιες υποδεικνύοντας μέση διάμετρο πόρων στην

περιοχή των 2,45 – 2,8 μm για το υπόστρωμα α-αργιλίας και 1,5 – 1,8 μm και 0,66 – 0,85 μm για τα ακόλουθα στρώματα γ-αργιλίας. Η μετατόπιση της κατανομής προς μικρότερη ή μεγαλύτερη μέση ακτίνα πόρου για τις τροποποιημένες με φυσικό εμπότισμό μεμβράνες συζητείται εκτενώς στην παράγραφο 6.4.1



6.1.3. Διαπερατότητα αερίων σε μη τροποποιημένες μεμβράνες

Τα πειράματα διαπερατότητας διαφόρων αερίων, (He, N₂, SF₆, CO₂) για τις μη τροποποιημένες UF/NF μεμβράνες έγιναν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα συνολικά αποτελέσματα διαπερατότητας όπως μετρήθηκαν με εφαρμογή των τεχνικών κατά μέτωπο (FT) και εφαπτομενικής (CF) ροής, παρουσιάζονται στους πίνακες 5 και 6. Τα πειράματα κατά μέτωπο ροής εφαρμόστηκαν σε περισσότερα από ένα δείγματα ούτως ώστε να ελεγχθεί η ακρίβεια της μεθόδου μέτρησης, αλλά και πιθανές αποκλίσεις που θα εμφανίζουν οι εμπορικές μεμβράνες από τις ονομαστικές τιμές μέσου μέγεθος πόρων, όπως αυτό προσδιορίζεται από τον κατασκευαστή. Οι διαπερατότητες των τεσσάρων

διαφορετικών δειγμάτων αποκλίνουν σημαντικά μεταξύ τους (Πίνακας 5). Η σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) για τις μετρήσεις διαπερατότητας He και N₂ στους 300 °C ήταν της τάξεως του 20 % και 35 % ενώ οι αντίστοιχες σχετικές τυπικές αποκλίσεις για 5 διαδοχικές μετρήσεις στο ίδιο δείγμα δεν ξεπερνούσαν το 2-3 %, γεγονός που φανερώνει την ανομοιομορφία μεταξύ των αρχικών μεμβρανών.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα διαπερατότητας μεμβρανών νανοδιήθησης ($\text{mol m}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) μετρημένα με την τεχνική κατά μέτωπο ροής.

Αέριο	Δείγμα	335°C	300°C	250°C	200°C	100°C
He	1	2,41 E-07	1,58 E-07	1,06 E-07	7,50 E-08	4,73 E-08
	2		9,90 E-0		3,92 E-08	2,40 E-08
	3		1,28 E-07			
	4		1,53 E-07		6,34 E-08	2,98 E-08
N ₂	1	1,52E-08	1,67 E-08	-	2,05 E-08	2,28 E-08
	2		7,61 E-09		8,30 E-09	8,89 E-09
	3		1,03 E-08			
	4		9,84 E-09		1,02 E-08	1,16 E-08
SF ₆	1	7,61 E-09	9,62 E-09		1,07 E-08	1,40 E-08
Ισοβουτάνιο	1		1,57 E-08	1,71 E-08	2,30 E-08	

Πίνακας 6: Αποτελέσματα διαπερατότητας μεμβρανών νανοδιήθησης ($\text{mol m}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) μετρημένα με τεχνική CF με κινούσα δύναμη τη διαφορά συγκέντρωσης.

Αέριο	Δείγμα	300°C	270°C	200°C	100°C
He	1	1,01 E-07	9,40 E-08	6,84 E-08	3,71 E-08
N ₂	1	4,81 E-09	5,41 E-09	5,89 E-09	1,34 E-08
SF ₆	1	1,73 E-09	2,47 E-09		5,98 E-09
CO ₂	1	4,26 E-09	4,59 E-09	7,13 E-09	1,06 E-08

Μια δεύτερη σημαντική παρατήρηση που προκύπτει συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των πινάκων 5 και 6 είναι ότι η απόλυτη τιμή της διαπερατότητας μιας μεμβράνης εξαρτάται σημαντικά από την τεχνική μέτρησης. Συγκεκριμένα οι τιμές διαπερατότητας ηλίου και αζώτου ήταν αισθητά χαμηλότερες όταν μετρήθηκαν με τεχνική εφαπτομενικής ροής CF. Κατά την εφαρμογή της τεχνικής αυτής, ένα ρεύμα ηλίου τροφοδοτούσε συνεχώς τη μία πλευρά της μεμβράνης (εσωτερική) ενώ ταυτόχρονα, η εξωτερική της πλευρά τροφοδοτούνταν με ρεύμα αζώτου. Τα δύο ρεύματα αναλύονταν διαδοχικά σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας εξοπλισμένο με αυτόματη βαλβίδα δειγματοληψίας. Οι χαμηλότερες τιμές διαπερατότητας σε σχέση με την τεχνική ροής κατά μέτωπο (FT) οφείλονται:

- στην αμελητέα διαφορά πίεσης στα άκρα της μεμβράνης. Στις μετρήσεις κινούσα δύναμη ήταν η διαφορά συγκέντρωσης και όχι η διαφορά πίεσης.

- στην αντιδιάχυση των αερίων μορίων. Είναι γνωστό ότι, σε περίπτωση μειγμάτων, η διάχυση των μορίων ενός αερίου σε μικροπόρους (NF πυριτία), επηρεάζει σημαντικά τη διάχυση των μορίων του άλλου, σε βαθμό που να εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος του πόρου και από την κινητική διάμετρο του αντιδιαχεόμενου αερίου.
- στη μη δραστική απομάκρυνση του διαπερνώντος αερίου από την πλευρά διαπέρασης της μεμβράνης. Οι ροές του ρεύματος που φέρει το αντιδιαχεόμενο αέριο που απαιτούνται για ουσιαστική απομάκρυνση του διαχεόμενου αερίου από την επιφάνεια διαπέρασης της μεμβράνης, είναι ιδιαίτερα υψηλές. Η μη δραστική απομάκρυνση προκαλεί ελάττωση της διαφοράς συγκέντρωσης που είναι η κινούσα δύναμη για τη διάχυση.

Το σημαντικότερο συμπέρασμα των ανωτέρω μετρήσεων είναι η θετική εξάρτηση της διαπερατότητας He από τη θερμοκρασία. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίστηκε για τρεις από τις μεμβράνες (δείγματα 1,2,4, Πίνακας 5) μέσω της κατάστρωσης των αντίστοιχων διαγραμμάτων Arrhenius, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 1.9.4. Οι τιμές ενέργειας που προέκυψαν, παρότι διαφέρουν μεταξύ τους, είναι ανώτερες των 10 kJ/mol, γεγονός που συνάδει με τη μικροπορώδη δομή των μεμβρανών ($d < 2$ nm). Συμπερασματικά, παρά τις σημαντικές διαφορές στις απόλυτες τιμές διαπερατότητας, όλες οι μεμβράνες νανοδιήθησης χαρακτηρίζονται από μέση διάμετρο πόρου κατά πολύ μικρότερη των 2 nm. Η διαφορά στη διαπερατότητα μπορεί να οφείλεται σε διαφορά μεγέθους της τάξεως των 0,2 - 0,3 nm, διαφορά η οποία σε πόρους νανοκλίμακας μπορεί πράγματι να έχει μεγάλη επίπτωση στη διαπερατότητα. Επίσης πρέπει να παρατηρηθεί ότι για τα ροφούμενα αέρια όπως N₂, SF₆, CO₂ και ισοβουτάνιο, η διαπερατότητα πέφτει έντονα με την αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω σημαντικής μείωσης της συγκέντρωσης των αερίων μορίων στο εσωτερικό του πόρου. Ο λόγος της ακτίνας πόρου των μεμβρανών προς την κινητική διάμετρο των ροφούμενων αερίων κυμαίνεται σε τιμές μεταξύ του 1 και του 1,5, περιοχή όπου το δυναμικό αλληλεπίδρασης τοιχωμάτων/αερίου μορίου εμφανίζει ελάχιστο ενώ ταυτόχρονα μεγιστοποιείται η ισοστερική θεμότητα ρόφησης. Η μεγιστοποίηση της ισοστερικής θεμότητας ρόφησης έχει ως αποτέλεσμα αρνητική τιμή της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης (8) και επομένως αντίστροφη εξάρτηση διαπερατότητας και θερμοκρασίας.

Τα αποτελέσματα διαπερατότητας αερίων για τις μεμβράνες υπερδιήθησης γ-αργιλίας παρουσιάζονται στον πίνακα 7. Παρατηρείται, ότι για τις μεμβράνες με μέγεθος πόρων ίσο με 5 nm ισχύει ο μηχανισμός διάχυσης τύπου Knudsen καθώς ο λόγος διαπερατότητας He/N₂ είναι περίπου ίσος με 2,62, όταν η ρίζα του αντίστροφου λόγου μοριακών βαρών (αριθμός Knudsen) για τα δύο αέρια είναι 2,64. Αντίθετα στις χαμηλές θερμοκρασίες (25 °C και 100 °C) και για τα αέρια CO, CO₂, ο λόγος διαπερατότητας είναι 1,19 όταν ο αριθμός Knudsen είναι 1,25. Η μεγάλη απόκλιση στην περίπτωση των

χαμηλών θερμοκρασιών οφείλεται στο ότι το CO₂ διαπερνά την πορώδη δομή ταχύτερα από ότι προβλέπεται στη θεωρία λόγω ισχυρής ρόφησης του στα τοιχώματα των πόρων και σημαντικής συνεισφοράς της επιφανειακής διάχυσης στην ροή του. Τέλος, ο λόγος διαπερατότητας He/N₂ για τις μεμβράνες με πόρους 10 nm αποκλίνει σημαντικά από τον αριθμό Knudsen, γεγονός που υποδηλώνει τη σημαντική συνεισφορά της ιξώδους ροής στον μηχανισμό μεταφοράς αερίων.

Πίνακας 7: Αποτελέσματα διαπερατότητας σε molm⁻²sec⁻¹Pa⁻¹ μεμβρανών υπερδιήθησης μετρημένα με τις τεχνικές εφαιπτομενικής και κατά μέτωπο ροής

Αέριο	Δείγμα/Τεχνική	300°C	400°C	500°C	600°C
He	5nm/FT	-	1,47E-05	1,33E-05	1,29E-05
N ₂	5nm/FT	-	5,61E-06	5,07E-06	4,95E-06
O ₂	5nm/FT	-	5,64E-06		
He	10nm/FT	2,09E-05			
N ₂	10nm/FT	1,63E-05			
Αέριο	Δείγμα/Τεχνική	25°C	100°C		
CO ₂	5nm/CF	3,85E-07	3,87E-07		
CO	5nm/CF	4,58E-07	4,62E-07		

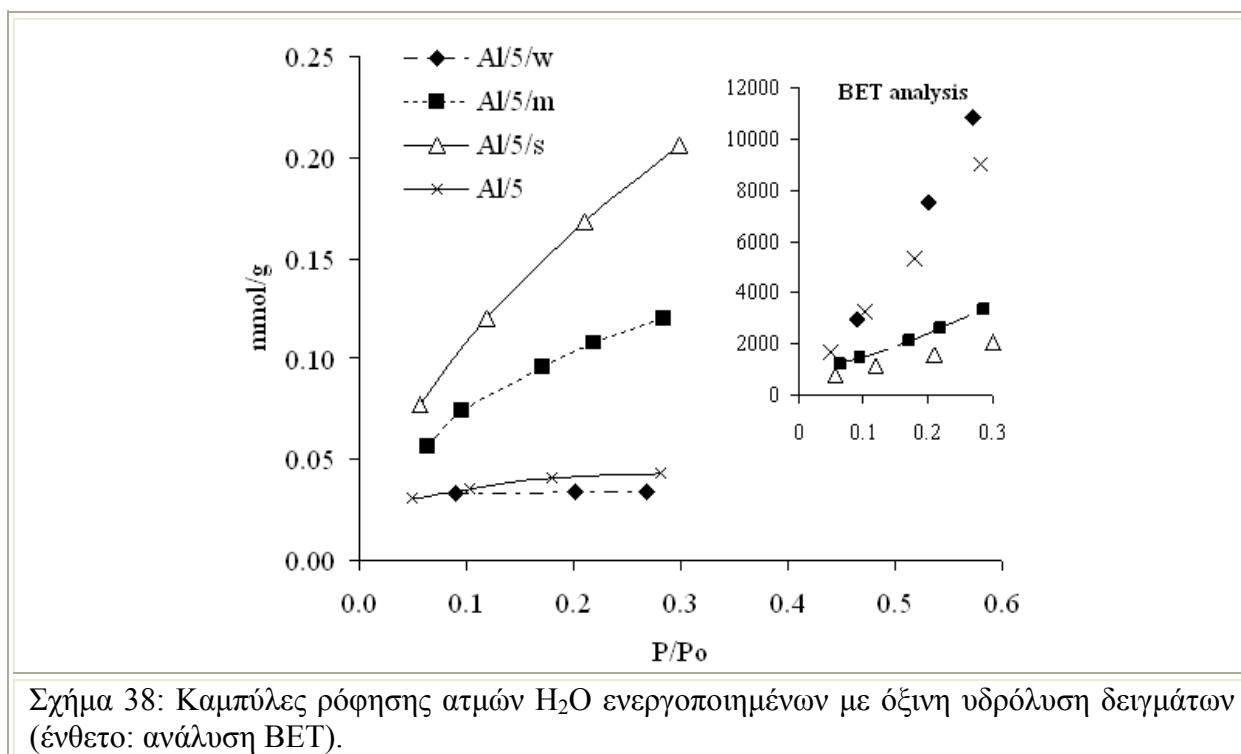
6.2. Αποτελέσματα ενεργοποίησης κεραμικού υποστρώματος

Η ενεργοποίηση της επιφάνειας κάθε μεμβράνης έγινε σύμφωνα με τη διαδικασία που έχει περιγραφεί στην παράγραφο 5.1.3.1 Η απόδοση κάθε μιας από τις παραπάνω επεξεργασίες ως προς την αύξηση των επιφανειακών υδροξυλίων αποτιμήθηκε με πειράματα ρόφησης υδρατμών σε σταθμικό σύστημα (μικροζυγός) στους 35 °C και υπολογίστηκε η μοριακή χωρητικότητα μονοστοιβάδας των ενεργοποιημένων μεμβρανών με τη μέθοδο BET [101], θεωρώντας ότι η επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα ροφημένο μόριο νερού λαμβάνει την τιμή των 10,2 Å² [102]

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων ρόφησης το υπέρλεπτο υμένιο UF ή NF αφαιρέθηκε μηχανικά και κονιορτοποιήθηκε προς σχηματισμό σκόνης η οποία υπέστη απαέρωση σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και κενού (10–5mbar). Ως βέλτιστη θερμοκρασία απαέρωσης επελέγει αυτή των 160 °C [103, 104], ώστε να μην επηρεαστεί ο πληθυσμός των επιφανειακών υδροξυλίων εξαιτίας αντιδράσεων συμπύκνωσης. Έτσι, από τη μοριακή χωρητικότητα μονοστοιβάδας και θεωρώντας αλληλεπίδραση ένα προς ένα των υδροξυλίων επιφάνειας με μόρια νερού, είναι δυνατόν να υπολογισθεί η συγκέντρωση των -OH σε mmol/g, η οποία ήταν ίση με 0,03 για τη μη τροποποιημένη μεμβράνη γ-αργιλίας, ενώ από τις τιμές του πίνακα 8 φαίνεται ότι η δραστική εκ των μεθόδων ενεργοποίησης οδήγησε στον εξαπλασιασμό του πληθυσμού των υδροξυλίων.

Πίνακας 8. Κωδική ονομασία ταυτοποίησης κάθε δείγματος, στη οποία απεικονίζεται το είδος επεξεργασίας που έχει υποστεί, και τα αποτελέσματα εφαρμογής της θεωρίας BET

Κωδικός Δείγματος	-OH (mmol/g) υπολογιζόμενα από την ισόθερμη ρόφησης νερού
Al/5/α	0,022
Al/5/μ	0,11
Al/5/δ	0,19
Al/5	0,03



Σχήμα 38: Καμπύλες ρόφησης ατμών H₂O ενεργοποιημένων με όξινη υδρόλυση δειγμάτων (ένθετο: ανάλυση BET).

6.3. Αποτελέσματα διαπερατότητας νερού και απόδοσης των μη τροποποιημένων μεμβρανών σε απομάκρυνση Cd²⁺

6.3.1. Αποτελέσματα μετρήσεων διαπερατότητας νερού

Τα πειράματα διαπερατότητας νερού στις μη τροποποιημένες μεμβράνες έγιναν με δις απεσταγμένο ύδωρ και εφαρμογή τεχνικών ροής FT και CF. Τα αποτελέσματα, μαζί με τους κωδικούς και τα χαρακτηριστικά κάθε δείγματος παρουσιάζονται στον πίνακα 9.

Στα πειράματα FT, το κλάσμα της ροής τροφοδοσίας στο διήθημα (Y), η εκροή στο συμπύκνωμα (1-Y) καθώς και η διαφορά πίεσης P (bar) που αναπτύσσεται εκατέρωθεν της μεμβράνης ελέγχονται σταθερά μέσω του μηχανικού ρυθμιστή πίεσης εξόδου. Η διαπερατότητα Pe (Darcy) και για τις δύο τεχνικές υπολογίζεται από την:

$$Pe(\text{Darcy}) = \frac{Y \times A \left(\frac{\text{ml}}{\text{min}}\right) \times \frac{1}{60} \left(\frac{\text{min}}{\text{s}}\right) \times \text{thickness (cm)} \times \text{viscosity (cP)}}{(P - P_{\text{atm}}) (\text{bar}) \times \frac{1}{1.013} \left(\frac{\text{atm}}{\text{bar}}\right) \times S (\text{cm}^2)} \quad (20)$$

όπου S = 26 cm² η ενεργή επιφάνεια του στρώματος νανοδιήθησης πάχους 10⁻⁴cm.

Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας ονομαστικών και υπολογιζόμενων από υπολογιστικά μοντέλα χαρακτηριστικών μεμβρανών

	Αργιλία FT	Ζιρκονία FT	Πυριτία FT	Πυριτία CF
Μέγεθος πόρου (nm)	10	3	1	1
Πορώδες ϵ	0,35	0,4	0,45	0,45
Κωδικός Δείγματος	Al	Zr	Si	Si*
Μάζα Μεμβράνης(g)	17,4684	17,4664		17,4700
Ροή (mL/min)	10	0	10	1,25
DP (bar)	1,7	3,2	22,3	33
$Pe \times 10^7$ (Darcy)	3,773	2	0,287	0,024
HP (nm)	10,9	5,5	1,5	0,44
RG (nm)	10,1	6,9	2,4	0,72

Για τον έλεγχο της ακρίβειας των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τη πρωτότυπη πειραματική διάταξη, επιστρατεύτηκαν δυο μοντέλα υπολογισμού διαπερατότητας, το φαινομενολογικό Rumpf–Gupte και το τριχοειδές Hagen–Poiseuille. Εν γένει, τα φαινομενολογικά μοντέλα ορίζονται βάσει αδιάστατων μεγεθών ή ομάδων αδιάστατων μεγεθών (πορώδες, $L/D_p =$ κλάσμα μήκους προς διάμετρο πόρου) και είναι ανεξάρτητα της ροής και της δομής του πορώδους μέσου. Στην περίπτωση αυτή η γενική εξίσωση του παράγοντα διαπερατότητας είναι:

$$k = 2 \times D_p^2 \times f(\epsilon)/c \quad (21)$$

όπου D_p η μέση διάμετρος πόρου, $f(\epsilon)$ εξίσωση πορώδους, c μια σταθερά λαμβάνουσα τιμές μεταξύ 5,6 και 5,9 ανάλογα με το εύρος του μεγέθους κατανομής πόρων. Υιοθετώντας μέση τιμή για το c ($c = 5,75$) και την προσέγγιση R–G για τη σχέση πορώδους $f(\epsilon) = \epsilon^{5,5}$ η ακόλουθη εξίσωση χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων διαπερατότητας:

$$k = 0.348 \times D_p^2 \times \epsilon^{5,5} \quad (22)$$

Από την άλλη τα μοντέλα τριχοειδούς ροής έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή ροών σε πορώδη μέσα, για τα οποία θεωρείται ότι οι πόροι είναι παράλληλοι κύλινδροι στοιχισμένοι προς μια κατεύθυνση [105, 106, 107]. Αυτά τα μοντέλα βασίζονται στη σχέση H–P που ισχύει για γραμμική ροή μιας κατεύθυνσης. Βελτίωση αυτής της σχέσης αποτελεί η σκέψη ότι το 1/3 των παράλληλων πόρων έχει τη διεύθυνση κάθε ενός από τους άξονες x , y , z και σ' αυτή την περίπτωση η διαπερατότητα δίνεται από τη σχέση:

$$k = (1/3) \times (\epsilon/32) \times D_p^2 \quad (23)$$

Η υπολογιζόμενη από τις σχέσεις R–G και H–P διάμετρος πόρων [106] χρησιμοποιώντας την πειραματική τιμή διαπερατότητας $3,773E-07$ Darcy και τιμή πορώδους 0,35, ήταν 10,9 και 10,1 nm αντίστοιχα (Πίνακας 9). Αυτές οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές ήταν σε καλή συμφωνία με τις παρεχόμενες από τον κατασκευαστή ονομαστικές τιμές

μεγέθους πόρων για τη μεμβράνη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 nm), υποδεικνύοντας την εγκυρότητα της μεθόδου μέτρησης της διαπερατότητας.

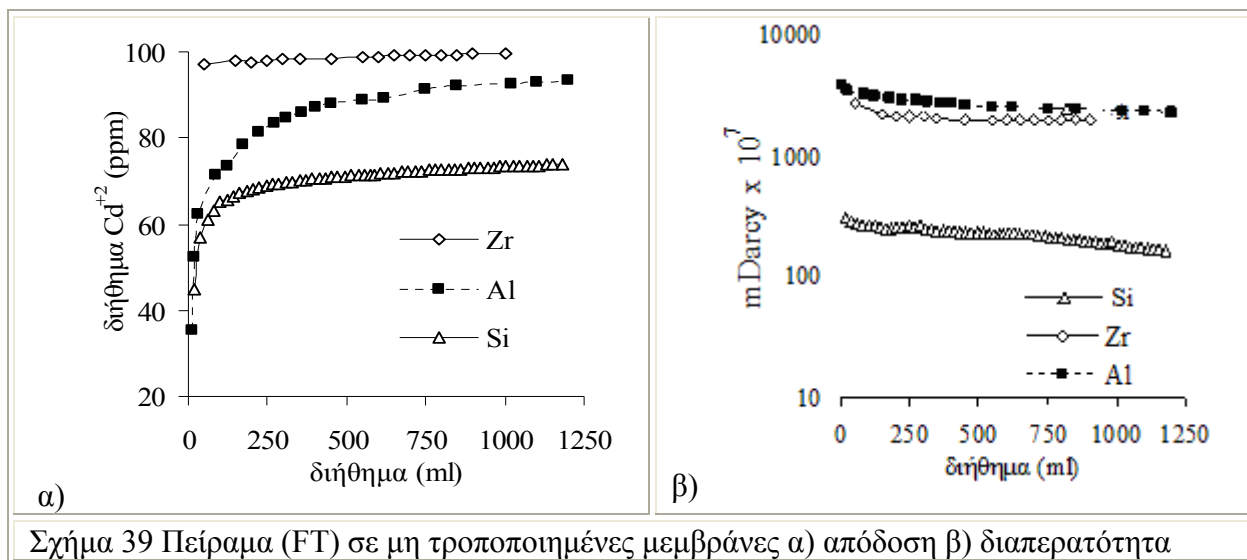
6.3.2. Απόδοση μη τροποποιημένων μεμβρανών σε απομάκρυνση Cd^{2+}

Η αποτίμηση της απόδοσης των μη τροποποιημένων μεμβρανών ως προς την απομάκρυνση Cd^{2+} από υδατικό διάλυμα 100 ppm (pH=6) πραγματοποιήθηκε με πειράματα διέλευσης εφαρμόζοντας τεχνικές κατά μέτωπο και εφαπτομενικής CF ροής. Τα αποτελέσματα της των πειραμάτων FT φαίνονται στο Σχήμα 39α, ενώ η εξέλιξη της διαπερατότητας κατά τη διάρκεια του ίδιου πειράματος εμφανίζεται στο Σχήμα 39β. Το διάλυμα Cd^{2+} 100ppm χρησιμοποιήθηκε όπως παρασκευάστηκε, χωρίς περαιτέρω ρύθμιση του pH. Η τιμή pH=6 κρίθηκε κατάλληλη για τη μελέτη της επίδρασης των διαφορετικών φορτίων επιφανείας της μεμβράνης στην ικανότητα απομάκρυνσης μετάλλων.

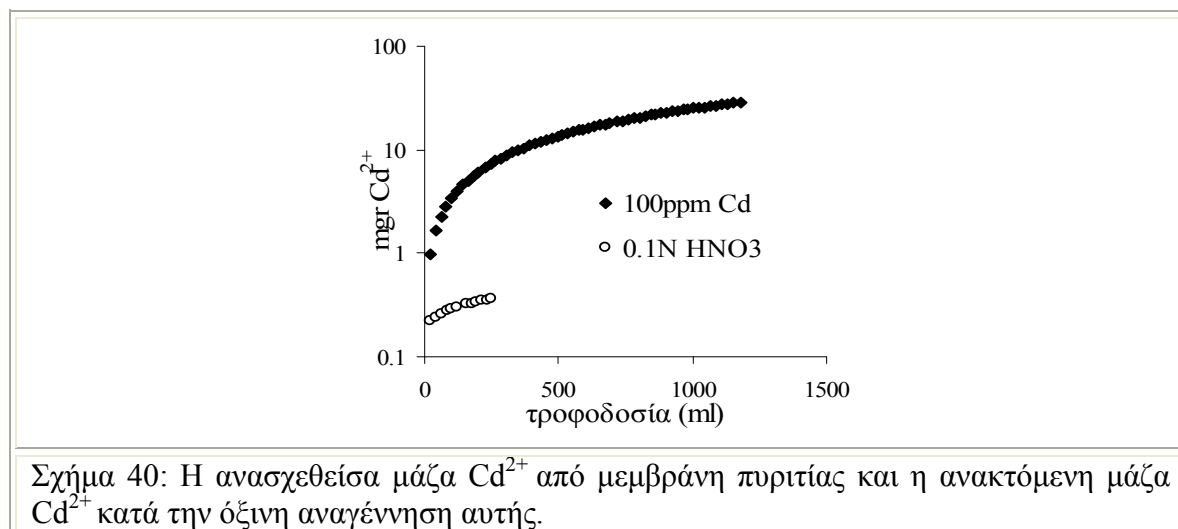
Είναι γνωστό ότι το ισοηλεκτρικό σημείο (τιμή pH που δημιουργεί μηδενικό δυναμικό επιφανείας) της πυριτίας είναι 3, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για ζirkονία και αργιλία είναι 7 και 8 [108, 109]. Στις συνθήκες των πειραμάτων μας, η επιφάνεια της πυριτίας ήταν φορτισμένη αρνητικά, η αργιλία θετικά, ενώ η ζirkονία βρισκόταν κοντά στο ισοηλεκτρικό της σημείο, δηλαδή σχεδόν αφόρτιστη. Όπως έχει αναφερθεί, ο διαχωρισμός με μεμβράνες NF ή UF μπορεί να ελέγχεται και από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ φορτίων της επιφανείας και του προς διαχωρισμό συστατικού. Κατάλληλα ρυθμισμένου φορτίου επιφάνειες μπορούν να απομακρύνουν φορτισμένα μόρια, σχεδόν μιας τάξης μεγέθους μικρότερα από το μέγεθος πόρων, μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Η υπόθεση, ότι το φορτίο επιφανείας μπορεί να παίζει πιο βαρύνοντα ρόλο συγκριτικά με το μέγεθος πόρων του διαχωριστικού στρώματος ενισχύεται από το γεγονός ότι η θετικά φορτισμένη μεμβράνη γ -αργιλίας, με μέγεθος πόρων 10 nm, επέδειξε απομάκρυνση Cd^{2+} ($R\% = 100 - (1 - (C_p/C_f))$) της τάξεως του 26% και 20%, μετά τη διέλευση 100 και 200 mL διαλύματος, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για την αφόρτιστη ζirkονία με μέγεθος πόρων 3 nm, ήταν 2,8 % και 2,5 % (Σχήμα 39α).

Ρόφηση κατιόντων Cd^{2+} δεν αναμένετο να συμβεί επί των ομάδων Al-OH της επιφανείας, στο pH λειτουργίας, καθώς οι ομάδες Al-OH είναι πρωτονιωμένες, και έτσι η απόδοση της σε απομάκρυνση κατιόντων αποδίδεται στις ισχυρές ηλεκτροστατικές απωθήσεις μεταξύ της θετικά φορτισμένης επιφάνειας και των ενυδατωμένων Cd^{2+} . Δεδομένου ότι η τεχνική FT, δεν επιτρέπει την ανάμειξη του κύριου όγκου της ροής τροφοδοσίας με το διάλυμα κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης, παρατηρήθηκε συνεχής πτώση της διαπερατότητας (Σχήμα 39β) λόγω πόλωσης συγκέντρωσης [110]. Η μεμβράνη πυριτίας επέδειξε τις υψηλότερες τιμές για τον παράγοντα απομάκρυνσης R% της τάξεως των 35 % και 32 %, στα 100 και 200mL τροφοδοσίας αντίστοιχα. Για τη μεμβράνη αυτή

απομάκρυνση μετάλλων είναι αποτέλεσμα της συνεργίας δύο μηχανισμών: του αποκλεισμού λόγω μεγέθους και της ρόφησης. Αφ' ενός, το 1 nm της διαμέτρου πόρων της πυριτίας δεν απέχει πολύ από τη διάμετρο του ενυδατωμένου κατιόντος Cd^{2+} (0,4 nm) [111], με αποτέλεσμα να επικρατούν φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης, αφ' ετέρου οι αποπρωτονιωμένες ομάδες SiOH απορροφούν κατιόντα μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων.



Η αναγέννηση της μεμβράνης SiO_2 με διάλυμα HNO_3 ($\text{pH}=1$) έδειξε ότι ο μοριακός αποκλεισμός λόγω μεγέθους ήταν ο επικρατέστερος μηχανισμός απομάκρυνσης Cd^{2+} . Στο Σχήμα 40 η υπολογιζόμενη ανασχεθείσα μάζα Cd^{2+} παρουσιάζεται εν συγκρίσει με τη μάζα Cd^{2+} που ανακτήθηκε κατά την αναγέννηση της μεμβράνης με διάλυμα HNO_3 ($\text{pH}=1$). Περίπου 0,36 mg Cd^{2+} παραλήφθησαν στο διάλυμα οξέως κατά την αναγέννηση, το 1/80 δηλαδή της συνολικής ανασχεθείσας ποσότητας ιόντων καδμίου (28,8 mg) κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.



6.3.3. Σύγκριση αποδόσεων μη τροποποιημένων μεμβρανών μετρημένων με τις τεχνικές κατά μέτωπο (FT) και εφαπτομενικής ροής (CF).

Η συντελεστής αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης μετάλλων R% μιας μεμβράνης, μπορεί να επηρεάζεται σημαντικά από την εφαρμοζόμενη τεχνική διέλευσης. Στην τεχνική κατά μέτωπο ροής, φαινόμενα πόλωσης συγκέντρωσης διαλύματος και δημιουργίας επιφανειακών στρωμάτων (fouling) επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση της διεργασίας. Εκτός αυτού, κατά την πειραματική μελέτη, η ροή FT μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα σχετικά με τον συντελεστή αποτελεσματικότητας, μιας και η εξέλιξη της συγκέντρωσης στην πλευρά συμπυκνώματος παραμένει άγνωστη. Στην παρούσα διατριβή η αποτελεσματικότητα R% υπολογίστηκε από τη σχέση (24 για την περίπτωση της τεχνικής CF και τη (25 για τη ροή κατά μέτωπο FT

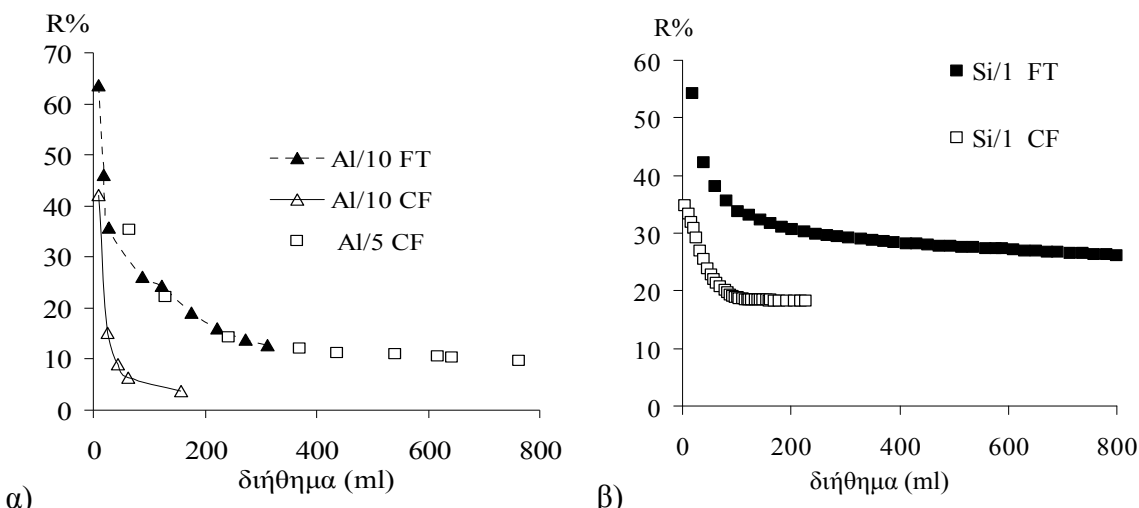
$$R (\%) = 100x \left(1 - \frac{C_{\delta\eta\theta}}{C_{\text{συμπ}}} \right)_{CF} \quad (24)$$

$$R (\%) = 100x \left(1 - \frac{C_{\delta\eta\theta}}{C_{\text{τροφ}}} \right)_{FT} \quad (25)$$

όπου $C_{\delta\eta\theta}$, $C_{\text{συμπ}}$, $C_{\text{τροφ}}$ οι με ΦΑΑ προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις Cd^{2+} (ppm) των διηθήματος, συμπυκνώματος και τροφοδοσίας. Τα R% για τις μη τροποποιημένες μεμβράνες Al/10, Al/5, Si/1, ως συνάρτηση του όγκου διηθήματος, φαίνονται στο Σχήμα 41. Όπως αναφέρθηκε, η εφαρμογή της τεχνικής FT μπορεί να οδηγεί σε υπερεκτίμηση της υπολογιζόμενης απόδοσης, γεγονός που εξηγείται μέσω των ηλεκτροστατικών και διηλεκτρικών [112, 113] φαινομένων αποκλεισμού που μπορούν να λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των NF/UF μεμβρανών. Αυτό σημαίνει ότι ιόντα Cd^{2+} δεσμεύονται επί της αρνητικά φορτισμένης επιφανείας, ενώ κάποια απωθούνται και εμποδίζονται να εισέλθουν στους πόρους. Έτσι συμβαίνει μια συνεχής συσσώρευση μεταλλικών κατιόντων στην πλευρά του συμπυκνώματος, η οποία δε λαμβάνεται υπ' όψιν κατά την εξέλιξη ενός πειράματος αφού ο συντελεστής R% υπολογίζεται με χρήση της ονομαστική τιμής συγκέντρωση τροφοδοσίας $C_{\text{τροφ}}$ (25).

Για να αποκτήσουμε πληρέστερη εικόνα για τη συμπεριφορά κάθε μιας από τις εξεταζόμενες μεμβράνες, πρέπει να ληφθούν υπ όψιν, όλοι οι παράγοντες που επηρεάζουν το συντελεστή απόδοσής τους όπως οι ιδιότητες φόρτισης επιφανείας και οι διακυμάνσεις αυτής με τις αλλαγές της συγκέντρωσης του διαλύματος, το είδος του διαλύτη, το pH το μέγεθος των πόρων. Στην παρούσα μελέτη, δεν έχουν ληφθεί υπ όψιν παράμετροι που αφορούν τα ενδιάμεσα στρώματα γ-αργιλίας, παρότι κάτι τέτοιο συχνά απαντάται στη βιβλιογραφία των πολυστρωματικών ασύμμετρων μεμβρανών [114]. Αυτό συμβαίνει επειδή στις μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, το μέγεθος των

πόρων του ενδιάμεσου στρώματος (200 nm) ήταν αρκετά μεγάλο για να έχει σημαντική συνεισφορά στην απόδοση απομάκρυνσης μετάλλων.



Σχήμα 41: Σύγκριση μεταξύ των FT & CF πειραμάτων απόδοσης απομάκρυνσης Cd²⁺ α) των μεμβρανών UF διαφορετικού μεγέθους πόρου β) NF πυριτίας.

Για ΙΣ 3 (SiO₂) [115] και διάλυμα με pH 6, η αρχική επιφανειακή συγκέντρωση των αποπρωτονιωμένων σιλανολών (ομάδων Si-O⁻), είναι πολύ υψηλότερη αυτής των πρωτονιωμένων Si-(OH₂)⁺. Ως αποτέλεσμα, το καθαρό επιφανειακό φορτίο είναι αρνητικό και ιόντα καδμίου μπορούν να ροφηθούν επί των ομάδων Si-O⁻ οδηγώντας στο σχηματισμό θετικά φορτισμένων συμπλόκων (Si-(OCd)⁺). Από την άλλη, η ρόφηση του SO₄²⁻ επί των ομάδων Si-(OH₂)⁺ μπορεί να οδηγήσει σε αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα του τύπου Si-(OH₂SO₄)⁻. Εξαιτίας της χαμηλότερης συγκέντρωσης των συμπλόκων Si-(OH₂SO₄)⁻, τα SO₄²⁻ αρχικά απωθούνται από τους πόρους εξαιτίας του επιφανειακού φορτίου και η μεγάλη συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας (100 ppm, 0,88 mol/m³) αντισταθμίζει το αρχικό αρνητικό επιφανειακό φορτίο οδηγώντας σε θετικώς φορτισμένη επιφάνεια πυριτίας [116]. Αυτή απωθεί ηλεκτροστατικά τα ιόντα Cd²⁺ και εντός του πόρου, τα αργά (χαμηλής κινητικότητας) Cd²⁺ αντικαθίστανται από τα κατά πολύ ταχύτερα πρωτόνια. Απόδειξη για τη δράση του μηχανισμού αυτού στη μεμβράνη πυριτίας αποτελεί η ποσότητα των κατιόντων Cd²⁺ που συγκρατείται επί τις μεμβράνης κατά το πείραμα CF (Σχήμα 42α), ποσότητα που υπολογίζεται από το ισοζύγιο μάζας μεταξύ της τροφοδοσίας, το διηθήματος και του συμπυκνώματος, ως κλάσμα της ολικής τροφοδοσίας σύμφωνα με τη σχέση:

$$10^3 A (\text{mg}) = \int_0^t C_{\text{feed}} F t \, dt - \sum_{i=0}^t (V_{\text{per}})_i (C_{\text{per}})_i - \sum_{i=0}^t (V_{\text{ret}})_i (C_{\text{ret}})_i \quad (26)$$

όπου F (mL/min) η σταθερά ρυθμού ροής της αντλίας HPLC, t (min) ο χρόνος από ενάρξεως του πειράματος, $(V_{\text{per}})_i$ and $(V_{\text{ret}})_i$ σε mL ο όγκος υγρού που συλλέγεται από την πλευρά του διηθήματος και την πλευρά του συμπυκνώματος, αντίστοιχα, στο

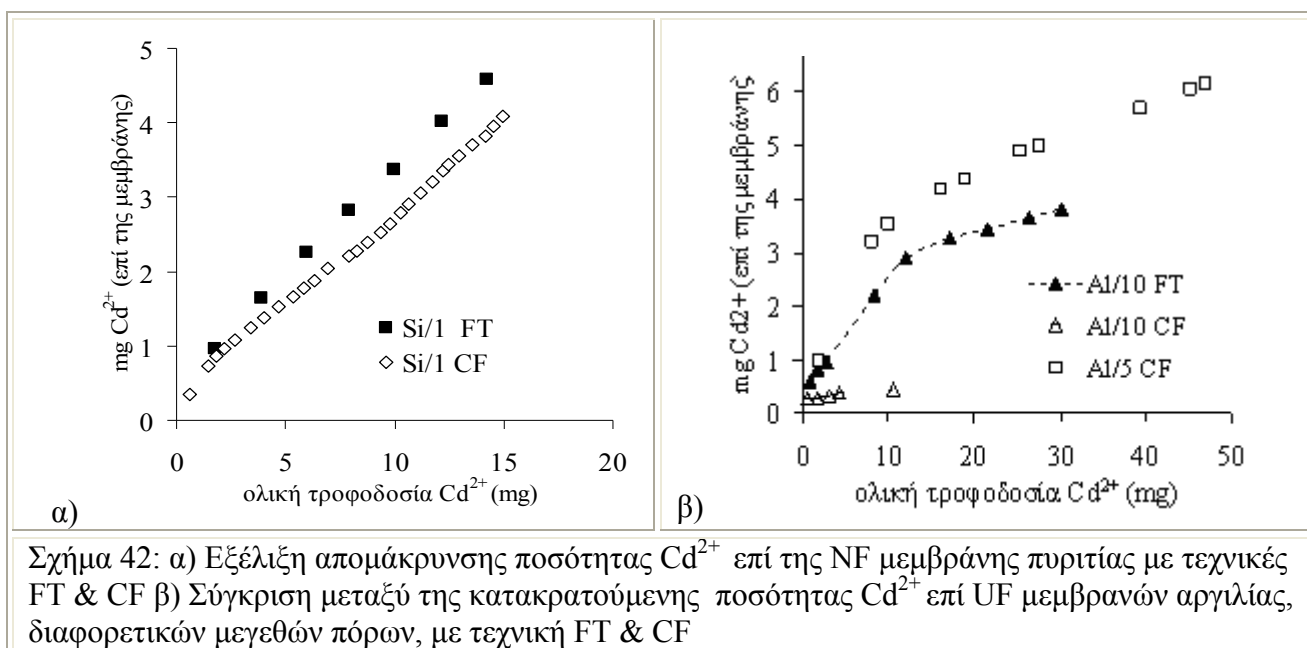
συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και (Cper)i, (Cret)i οι συγκεντρώσεις Cd^{2+} , σε ppm. Η σχέση αυτή αφορά και τις δυο τεχνικές CVD, CF και FT.

Οι καμπύλες που ελήφθησαν από εφαρμογή της σχέσης (26) εμφανίζονται στο Σχήμα 42α. Κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας, η υπολογιζόμενη ποσότητα απορριπτόμενων Cd^{2+} είναι παρόμοια στα πειράματα και των δυο τεχνικών. Καθώς η ρόφηση Cd^{2+} μεταβάλλει σταδιακά το επιφανειακό φορτίο μέσω του σχηματισμού συμπλόκων $Si-(OCd)^+$, οι δυο καμπύλες αρχίζουν να αποκλίνουν και σε μεγάλους όγκους τροφοδοσίας η καμπύλη απομάκρυνσης αποκλίνει θετικά κατά την τεχνική FT, εξαιτίας της ποσότητας Cd^{2+} που ενώ δεν έχει εισαχθεί στους πόρους της μεμβράνης λόγω απόθησης, έχει συμπεριληφθεί στους υπολογισμούς. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρά τις υψηλές τιμές πίεσης που εφαρμόστηκαν στην τεχνική FT (Πίνακας 10), όλα τα πειράματα διεξήχθησαν εντός της περιοριστικής περιοχής (άνω των 4MPa), όπου τα φαινόμενα μεταφοράς ύδατος είναι μεταγωγικά και συνεπώς δεν ευνοούνται έναντι της μεταφοράς διαλυμένης ουσίας εξαιτίας αύξησης της διαφοράς πίεσης [116].

Όσον αφορά τις μεμβράνες γ-αργιλίας, οι θετικές επιπτώσεις της ελάττωσης του μεγέθους πόρων στην απόδοση απομάκρυνσης (Σχήμα 42β, καμπύλες Al/10 CF και Al/5 CF) είναι προφανείς. Η διαφορά απόδοσης απομάκρυνσης μετάλλων με την εφαρμογή των δύο διαφορετικών τεχνικών (CF/FT), ήταν μεγαλύτερη στις μεμβράνες Al_2O_3 από αυτές τις SiO_2 . Αυτό αποτελεί απόδειξη για το ότι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης στις μεμβράνες γ-αργιλίας ήταν ο αποκλεισμός φορτίου, γεγονός αναμενόμενο καθώς σε pH=6 η επιφάνεια της γ-αργιλίας με ισοηλεκτρικό σημείο 8,5 [117] φέρει θετικό φορτίο και τα θετικά μεταλλοκατιόντα απωθούνται κατά την είσοδο τους στους πόρους.

Στο Σχήμα 42β φαίνεται ότι η μεμβράνη γ-αργιλίας 5 nm απορρόφησε 3,5 mg Cd^{2+} από περίπου 10 mg ολικής τροφοδοσίας Cd^{2+} , γεγονός μη αναμενόμενο, όταν η αντίστοιχη ροφητική ικανότητα της αρνητικά φορτισμένης μεμβράνης SiO_2 ήταν 2,8 mg. Έχει αναφερθεί σε αρκετές μελέτες, ότι υπάρχει μια ιδιαίτερη αλληλεπίδραση μεταξύ της επιφανείας της γ-αργιλίας και των δισθενών κατιόντων [117, 118], που είναι ροφημένα ακόμα και σε χαμηλές τιμές pH, πολύ χαμηλότερα του ισοηλεκτρικού σημείου. Η διαφορά σε πληθυσμό και δραστηριότητα των επιφανειακών υδροξυλίων μεταξύ των δυο υλικών (οι αλουμινώλες είναι πιο δραστικές από τις σιλανόλες [119]) φαίνεται να είναι μια λογική εξήγηση. Τελικά, η μεμβράνη γ-αργιλίας με τους μεγαλύτερους πόρους (10 nm), επέδειξε χαμηλή απόδοση απομάκρυνσης, κάτω των 0,5 mg. Αυτό δίνει έμφαση στη συνεισφορά του μεγέθους των πόρων όχι μόνο στην ολική απόδοση, αλλά και στην ικανότητα του υλικού να δεσμεύει τα ιόντα Cd^{2+} σχηματίζοντας επιφανειακά σύμπλοκα. Το συμπέρασμα αυτό υποστηρίζει και την υπόθεση ότι τα ενδιάμεσα στρώματα γ-

αργιλίας με μεγαλύτερο μέγεθος πόρων, έχουν αμελητέα συνεισφορά στο μηχανισμό απομάκρυνσης μεταλλικών ιόντων.



Σχήμα 42: α) Εξέλιξη απομάκρυνσης ποσότητας Cd²⁺ επί της NF μεμβράνης πυριτίας με τεχνικές FT & CF β) Σύγκριση μεταξύ της κατακρατούμενης ποσότητας Cd²⁺ επί UF μεμβρανών αργιλίας, διαφορετικών μεγεθών πόρων, με τεχνική FT & CF

Πίνακας 10: Χαρακτηριστικά δειγμάτων

	Si/1/FT	Al/10/FT	Si/1/CF	Al/5/CF	Al/10/CF
μέγεθος πόρου (nm)	1	10	1	5	10
ισοηλεκτρικό σημείο	3	8,5	3	8,5	8,5
ροή ($\times 10^6 \text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}$)	58	64,1	4,98	13,5	26,3
πίεση (MPa)	10	0,023	4,5	3,88	5,2
διαπερατότητα ($\times 10^{20} \text{m}^2$)	0,58	28	0,1	0,35	0,51
τεχνική	FT	FT	CF	CF	CF

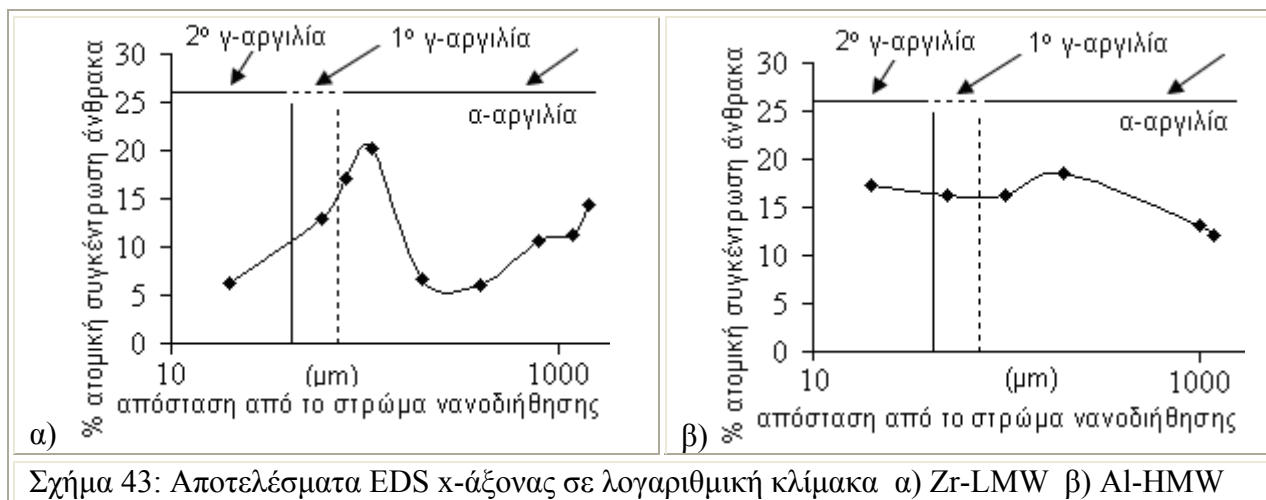
6.4. Μεμβράνες αλγινικού/κεραμικού ανεπτυγμένες με φυσικό εμποτισμό πολυσακχαρίτη μέσω διήθησης διαλύματός του υπό κενό

6.4.1. Αποτελέσματα ποροσιμετρίας υδραργύρου

Τα αποτελέσματα ποροσιμετρίας Hg των μεμβρανών φυσικού εμποτισμού υπό κενό φαίνονται στο Σχήμα 37, συγκριτικά με τα αντίστοιχα των μη τροποποιημένων μεμβρανών. Η περιοχή κάτω από την καμπύλη κατανομής ισούται με το συνολικό όγκο πόρων και των τριών μακροπορωδών στρωμάτων της μεμβράνης. Οι καμπύλες κατανομής όγκου πόρων των μη τροποποιημένων μεμβρανών (Al, Zr, Si) είναι παρόμοιες υποδεικνύοντας μέση διάμετρο στην περιοχή των 2,45 – 2,8 μm για το υπόστρωμα α-αργιλίας, 1,5 – 1,8 και 0,66 – 0,85 μm αντίστοιχα για το 1^ο και 2^ο ενδιάμεσο στρώμα γ-αργιλίας. Στην περίπτωση των μεμβρανών που τροποποιήθηκαν με το αλγινικό οξύ χαμηλού MB, (Zr-LMW και Si-LMW), παρατηρείται μια ελαφριά μετατόπιση της

κατανομής προς μεγαλύτερα μεγέθη, ενώ ταυτόχρονα αρχίζει να διακρίνεται η κατανομή πόρων του 2^{ου} ενδιάμεσου στρώματος γ-Al₂O₃ (Σχήμα 37 β,γ), γεγονός που υποδεικνύει την εισχώρηση του χαμηλού μοριακού βάρους αλγινικού στους μικρότερους από τους μακροπόρους (2,5 μm) του υποστρώματος α-αργιλίας και την επικάλυψή του κυρίως στην διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ του μακροπορώδους υποστρώματος και του 1^{ου} ενδιάμεσου στρώματος γ-Al₂O₃ μεγέθους πόρων 1,8 μm. Τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης που παρουσιάζονται στην παράγραφο (6.4.2) είναι σε συμφωνία με την ανωτέρω ερμηνεία. Η κατανομή πόρων της τροποποιημένης με υψηλού MB αλγινικό οξύ μεμβράνης αργιλίας Al-HMW, παρουσιάζεται στο Σχήμα 37α., όπου είναι εμφανής η μετατόπιση της καμπύλης προς μικρότερο μέγεθος. Αυτό ενισχύει την υπόθεση ότι το υψηλού MB αλγινικό οξύ συγκρατείται κυρίως στους μεγαλύτερους από τους πόρους του μακροπορώδους υποστρώματος α-αργιλίας (3 μm). Λόγω της χαμηλής συνεισφοράς του στην απομάκρυνση μετάλλων (όπως θα δειχθεί παρακάτω) και της έντονης πτώσης που προκάλεσε στη διαπερατότητα των μεμβρανών, το αλγινικό οξύ υψηλού MB δε χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω για την τροποποίηση άλλων υποστρωμάτων.

6.4.2. Αποτελέσματα EDS



Σχήμα 43: Αποτελέσματα EDS x-άξονας σε λογαριθμική κλίμακα α) Zr-LMW β) Al-HMW

Στο Σχήμα 43α παρουσιάζεται η % ατομική συγκέντρωση άνθρακα έναντι της απόστασης από το εσωτερικό στρώμα νανοδιήθησης των μεμβρανών. Τα αποτελέσματα ανάλυσης EDS που συμφωνούν με τις ποροσιμετρίες Hg για το δείγμα Zr-LMW. Το αλγινικό οξύ φαίνεται να βρίσκεται εντός των πόρων όλων των στρωμάτων που αποτελούν τη μεμβράνη ζirkονίας, παρότι το υψηλότερο ποσοστό του εμφανίζεται με απόσταση περίπου 100 μm από το στρώμα νανοδιήθησης, πολύ κοντά δηλαδή στη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ του υποστρώματος α-αργιλίας και του πρώτου στρώματος γ-αργιλίας. (περίπου 80 μm, Σχήμα 43α). Όπως προκύπτει από τις ποροσιμετρίες Hg (Σχήμα 37) στη μεμβράνη Al-HMW, το υψηλού MB αλγινικό οξύ συγκρατείται κυρίως

στους μεγαλύτερους πόρους τους υποστρώματος (3 μm), αν και σύμφωνα με το EDS (Σχήμα 43b) υπάρχει σημαντική ποσότητα άνθρακα και στα ακόλουθα στρώματα γ-αργιλίας. Για αυτό ευθύνεται η μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών του συγκεκριμένου αλγινικού πολυμερούς. Τα κλάσματα χαμηλού MB του πολυμερούς, εισχωρούν στους πόρους όλων των μεγεθών, ενώ τα κλάσματα υψηλού MB εγκλωβίζονται στους μεγάλους πόρους του υποστρώματος (200 μm) (Σχήμα 43b).

6.4.3. Αποτελέσματα διαπερατότητας νερού/απόδοσης απομάκρυνσης Cd^{2+}

6.4.3.1. Πειράματα ροής κατά μέτωπο (FT)

Η μελέτη της διαπερατότητας και της απόδοσης απομάκρυνσης μετάλλων πραγματοποιήθηκε με πειράματα ροής κατά μέτωπο, όπως ακριβώς και για τις μη τροποποιημένες μεμβράνες. Τα πειράματα έγιναν με δις απεσταγμένο ύδωρ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 11, μαζί με τους κωδικούς ονομασίας και τα χαρακτηριστικά κάθε δείγματος. Στα πειράματα η πίεση P (bar) που αναπτύχθηκε στη πλευρά τροφοδοσίας της μεμβράνης ελεγχόταν μέσω ρύθμισης της συνολικής ροής και η διαπερατότητα Pe (Darcy) υπολογίστηκε με βάση τη σχέση (20). Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, ο εμποτισμός με αλγινικό οξύ υψηλού MB επιφέρει αξιοσημείωτη ελάττωση της διαπερατότητας, περίπου τριών τάξεων μεγέθους (συγκρινόμενα δείγματα: Al & Al-HMW) και μιας τάξης μεγέθους για το χαμηλού MB (συγκρινόμενα δείγματα: Zr & Zr-LMW, Si & Si-LMW), ενώ η βελτίωση της απόδοσης απομάκρυνσης Cd^{2+} ήταν περίπου μιας τάξης μεγέθους σε όλες τις περιπτώσεις. Για λόγους σύγκρισης, στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές διαπερατότητας σε μονάδες $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ πριν και μετά την τροποποίηση, σε αντιπαράθεση με αποτελέσματα σχετικής εργασίας που αφορούσε την τροποποίηση αντιστοίχων μεμβρανών α-αργιλίας με χιτοζάνη (chitosan) [120]. Το όφελος από τη χρήση υπέρλεπτων υμενίων προκύπτει εύκολα συγκρίνοντας τις τιμές διαπέρασης των μη τροποποιημένων μεμβρανών. Η μεμβράνη γ-αργιλίας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, επέδειξε 15 φορές υψηλότερη διαπέραση, παρά το δέκα φορές μικρότερο μέγεθος πόρων της.

Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται από την σύγκριση των αποτελεσμάτων για τις τρεις με φυσικό τρόπο, υπό κενό, τροποποιημένες μεμβράνες, παρότι ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια πορεία εμποτισμού και για τους δυο τύπους αλγινικών (από το υπόστρωμα της μεμβράνης προς το στρώμα διαχωρισμού), η εναπόθεση των ογκωδέστερων, υψηλού MB αλυσίδων του αλγινικού, έγινε κυρίως στους μεγαλύτερους πόρους της μεμβράνης. Μικρή ποσότητα από το πολυμερές υψηλού MB (32 mg Πίνακας 11 - γραμμή 5) στάθηκε ικανή να καλύψει σημαντικό ποσοστό του όγκου των μακροπόρων, επιφέροντας πτώση διαπερατότητας τριών τάξεων μεγέθους συνοδευόμενη από βελτίωση μιας τάξης μεγέθους

στην ικανότητα απομάκρυνσης μετάλλων. Αντίθετα, το χαμηλού MB αλγινικό οξύ κατάφερε να εισέλθει ποσοτικά (105 mg) και στους μικρούς πόρους και να κατανεμηθεί αρκετά ομοιόμορφα ακτινικά στη μεμβράνη, με αποτέλεσμα την όχι τόσο έντονη επίδραση στη διαπερατότητα η οποία μειώθηκε μόνο κατά μία τάξη μεγέθους. Ταυτόχρονα, η ικανότητα απομάκρυνσης Cd^{2+} βελτιώθηκε σε βαθμό αντίστοιχο με την περίπτωση του πολυμερούς υψηλού MB γεγονός που καθιστά την τροποποίηση με χαμηλού MB αλγινικό οξύ περισσότερο αποτελεσματική για πρακτικές εφαρμογές.

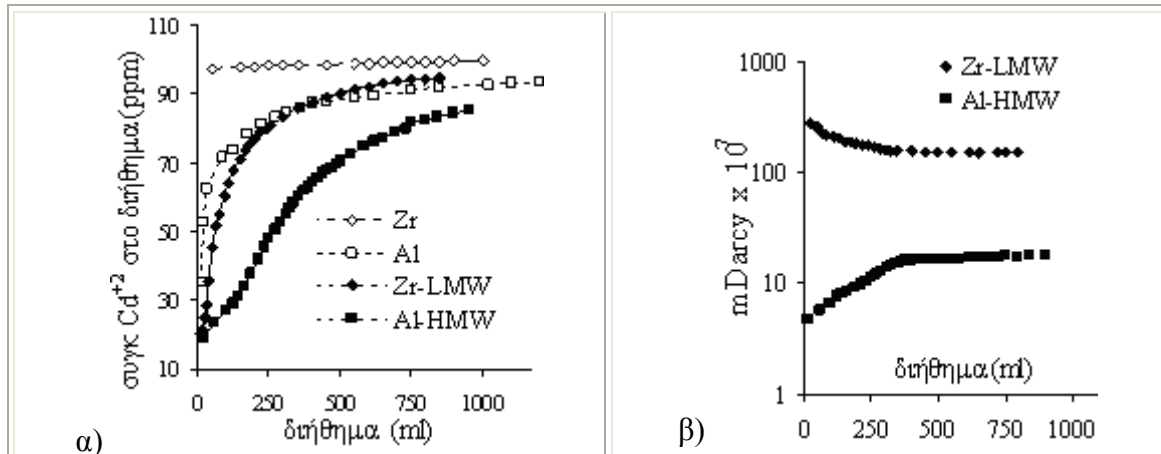
Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών αποτελεσμάτων

	Alumina FT	Zirconia FT	Silica FT	Silica CF	Al₂O₃ HMW FT	ZrO₂ LMW FT	SiO₂ LMW CF
Pore size (nm)	10	3	1	1			
Porosity ϵ	0,35	0,4	0,45	0,45			
Sample Code	Al	Zr	Si	Si*	Al-HMW	Zr-LMW	Si-LMW
Membrane mass (g)	17,4684	17,4664		17,4700	17,5004	17,5714	17,5720
Flow (mL/min)	10	10	10	1,25	0,3	10	0,167
DP (bar)	1,7	3,2	22,3	33	40,6	23,6	74
Pe x 10 ⁷ (Darcy)	3,773	2	0,287	0,024	0,0048	0,28	0,014

Πίνακας 12: Σύγκριση αποτελεσμάτων με βιβλιογραφία

Κωδικός δείγματος	Είδος	πόρος (nm)	πάχος (μm)	Pe x10⁶ (mol/m²/s/Pa)	ελάττωση διαπερασης	Cd²⁺ R%/mL διηθήματος
Al	γ -Alumina	10	1,5	20,6		22% / 150
Zr	Zirconia	3		11		2,3% / 150
Si	* Silica	1		0,13		33% / 150
Al-HMW	γ -Alumina high MW			0,026	780	68% / 150
Zr-LMW	Zirconia low MW			1,5	9,6	33% / 150
Si-LMW	Silica low MW alg			0,010	13,8	99,2% / 150
Steenkamp G.C. [120]						Cu²⁺ R%/mL διηθήματος
AKP-30	υπόστρωμα α-αργιλία	100	2000	1,35		
Chi	Chitosan			0,17	7,94	10% / 20
Chi-	Chitosan με					

Στο Σχήμα 44α, φαίνεται καθαρά η βελτιωμένη συμπεριφορά της τροποποιημένης με αλγινικό οξύ μεμβράνης. Ο παράγων R% για την τροποποιημένη με υψηλού MB αλγινικό οξύ μεμβράνη (Al-HMW) στα 100 και 200 mL διαλύματος τροφοδοσίας βελτιώθηκε 2,8 φορές (72 % και 58 % σε σύγκριση με 26 % και 20 % αντίστοιχα), ενώ για τις τροποποιημένες με χαμηλού MB αλγινικό οξύ η αντίστοιχη βελτίωση είναι της τάξεως του 10 (36 % και 24 % σε σύγκριση με το 2,8 % και 2,5 %, αντίστοιχα).



Σχήμα 44: Σε πείραμα ροής κατά μέτωπο α) Σύγκριση συγκεντρώσεων Cd²⁺ στο διήθημα των καθαρών & φυσικώς, υπό κενό, τροποποιημένων μεμβρανών β) Εξέλιξη διαπερατότητας των φυσικώς, υπό κενό, τροποποιημένων μεμβρανών

Ο έλεγχος της διαπερατότητας κατά τη εξέλιξη των πειραμάτων αποτίμησης της απόδοσης των τροποποιημένων μεμβρανών (Σχήμα 44b), οδηγεί σε ένα σημαντικό συμπέρασμα σχετικά με τη σταθερότητα του συμπολυμερούς εντός των πόρων. Στην περίπτωση του δείγματος Zr-LMW, η σταθερή ροή διαλύματος μέσα από τη μεμβράνη διατηρήθηκε στα 3 mL/min και η διαφορική πίεση μεταξύ των πλευρών της δεν ξεπέρασε τα 13 bar, ξεκινώντας από τα 7. Εξαιτίας της δέσμωσης κατιόντων Cd²⁺ επί των καρβοξυλίων του αλγινικού, εντείνεται η φραγή των πόρων που οδηγεί σε πτώση της διαπερατότητας. Στη πράξη η διαπερατότητα πέφτει στο 54 % της αρχικής της τιμής μετά τα πρώτα 1000 mL διαλύματος τροφοδοσίας ενώ η αντίστοιχη μείωση για το μη τροποποιημένο δείγμα είναι 80 % (Σχήμα 39β). Στην περίπτωση του μη τροποποιημένου δείγματος η σχετική πτώση της διαπερατότητας οφείλεται σε φαινόμενα πώωσης συγκέντρωσης λόγω συσσώρευσης Cd²⁺ στην πλευρά τροφοδοσίας της μεμβράνης, σε συνδυασμό με το μπλοκάρισμα των πόρων λόγω ρόφησης κατιόντων καδμίου.

Αντίθετα, η διαπερατότητα παρουσίασε ανοδική τάση κατά την εξέλιξη του πειράματος απομάκρυνσης μετάλλου με τη μεμβράνη που είχε τροποποιηθεί με το αλγινικό οξύ υψηλού MB (Σχήμα 44 b). Αυτή η διαφορά θα μπορούσε αρχικά να

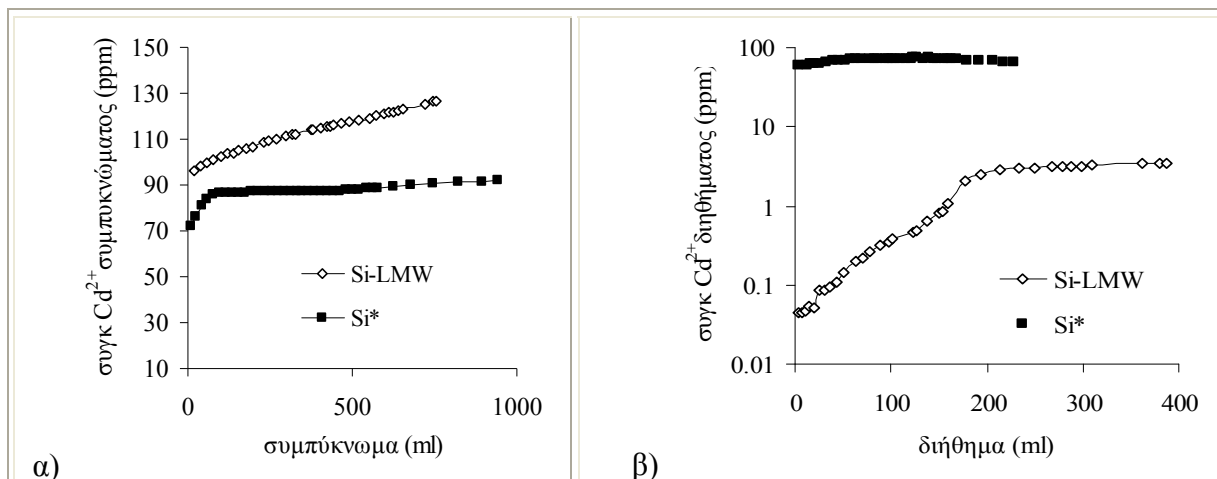
αποδοθεί σε διαφορετικά χαρακτηριστικά σταθερότητας μεταξύ των δυο ειδών αλγινικού. Το γεγονός, όμως, ότι αύξηση διαπερατότητας παρατηρήθηκε και για τη μεμβράνη πυριτίας, που επίσης είχε τροποποιηθεί με το χαμηλού MB αλγινικό οξύ (Si-LMW, Σχήμα 46 β), συνηγορεί στην απόδοση της αύξησης διαπερατότητας σε άλλη αιτία και πιο συγκεκριμένα στην υψηλή διαφορική πίεση. Πράγματι τόσο η Al-HMW όσο και η Si-LMW ανέπτυξαν υπερβολικά υψηλές διαφορικές πιέσεις της τάξεως των 40 bar στα 0,3 mL/min και 60 bar στα 0,15 mL/min αντίστοιχα.

Δεδομένου ότι τα καρβοξύλια του μονομερούς γλουκουρονικού οξέως (G) του πολυμερούς καταναλώνονται για τη σταυροδέσμευση με το Ca^{2+} , θεωρήθηκε αρχικά ότι ο υψηλότερος λόγος M/G (1,7 για το υψηλού MB έναντι 1 για το χαμηλού) θα επέφερε υψηλότερη απόδοση απομάκρυνσης Cd^{2+} . Παρ'όλα αυτά, η τροποποίηση με χαμηλού MB αλγινικό οξύ αποδείχθηκε αποτελεσματική και φέρελπις μέθοδος βελτίωσης της απόδοσης των κεραμικών NF μεμβρανών στην απομάκρυνση μετάλλων, καθώς ο συντελεστής απόδοσης R% αυξάνεται 13 φορές για τα πρώτα 10 mL διαλύματος τροφοδοσίας Cd^{2+} 100 ppm, ενώ η διαπερατότητα ελαττώνεται μόνο 9 φορές.

6.4.3.2. Πειράματα εφαπτομενικής ροής (CF)

Η τεχνική διήθησης CF πλεονεκτεί της FT λόγω της απομάκρυνσης του παραγόμενου συμπυκνώματος και της εξάλειψης του φαινομένου πόλωσης συγκέντρωσης. Στο Σχήμα 45 παρουσιάζονται οι προσδιοριζόμενες με ΦΑΑ συγκεντρώσεις Cd^{2+} στις πλευρές συμπυκνώματος και διηθήματος των μεμβρανών Si* και Si-LMW.

Για τη μη τροποποιημένη NF μεμβράνη Si* (Σχήμα 45α), παρατηρείται ξαφνική αύξηση της συγκέντρωσης Cd^{2+} στην πλευρά συμπύκνωσης μετά τα 650 mL τροφοδοσίας που αντιστοιχεί σε 500 mL συμπυκνώματος και 150 mL διηθήματος. Όπως έχει αναφερθεί η αρχικώς αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια SiO_2 δεσμεύει σημαντική ποσότητα Cd^{2+} . Η συνεχόμενη συγκέντρωση κατιόντων στη NF επιφάνεια συνεπάγεται σημαντική στένωση του ανοίγματος των πόρων, μεγέθους 1nm, και αύξηση της απόθησης των κατιόντων Cd^{2+} τα οποία αδυνατούν να εισέλθουν στον πόρο.



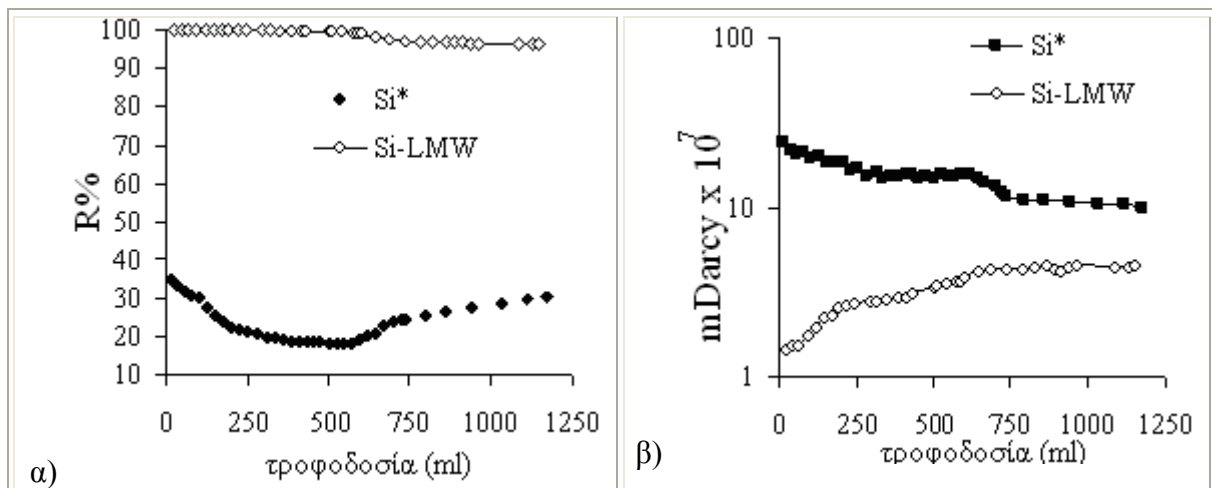
Σχήμα 45: Σύγκριση μη τροποποιημένης φυσικά - υπό κενό - τροποποιημένης μεμβράνης SiO₂, σε πείραμα FT ως προς τη συγκέντρωση Cd²⁺ α) στο συμπύκνωμα β) στο διήθημα

Όσο αφορά την τροποποιημένη μεμβράνη Si-LMW παρατηρείται σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης Cd²⁺ στην πλευρά συμπύκνωσης (Σχήμα 45a) καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη συμπολυμερούς και εντός των μικρών πόρων νανοδιήθησης. Δεδομένου του αρνητικού φορτίου της SiO₂ η απώθηση των μεταλλικών κατιόντων είναι αδύνατη. Η συμπύκνωση του διαλύματος είναι πλέον το αποτέλεσμα της στένωσης των πόρων λόγω παρουσίας αλγινικού. Επιπρόσθετα, η καμπύλη του διηθήματος (Σχήμα 45b) είναι χαρακτηριστική για περιπτώσεις συνεχούς κατανάλωσης των σημείων ρόφησης του εγκλωβισμένου στους πόρους βιοπολυμερούς. Υψηλότερος ρυθμός κατανάλωσης θέσεων ρόφησης παρατηρείται στα πρώτα 150 mL διηθήματος (Σχήμα 45b) και οφείλεται σε μερική αποκόλληση μη σταθεροποιημένων αλυσίδων αλγινικού. Οι αλυσίδες αυτές παραμένουν στο διήθημα με δεσμευμένα πάνω τους μεταλλικά ιόντα, γεγονός που υπεισφέρει σφάλμα στις μετρήσεις ΦΑΑ. Πράγματι, η συνεχής αύξηση της διαπερατότητας (Σχήμα 46b) κατά τη διάρκεια του πειράματος, συμφωνεί με τη θεωρία της αποκόλλησης πολυμερικών αλυσίδων. Το φαινόμενο αυτό ήταν πιο έντονο κατά τα πρώτα 650 mL τροφοδοσίας (Σχήμα 45b) που αντιστοιχούν σε 150 mL διηθήματος, ακριβώς στο σημείο όπου παρατηρείται η αλλαγή του ρυθμού κατανάλωσης των θέσεων ρόφησης.

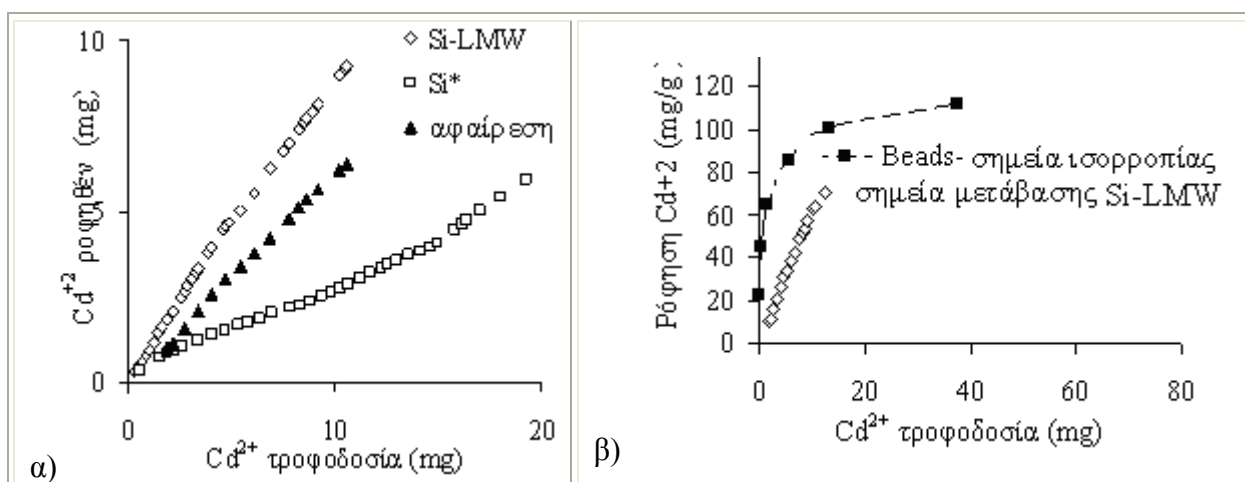
Ο υπολογισμός του παράγοντα απομάκρυνσης R% γίνεται από τη σχέση

$$R\% = 100(1 - C_p/C_r) \quad (27)$$

όπου C_p και C_r οι συγκεντρώσεις σε συμπύκνωμα και διήθημα, αντίστοιχα. Η τροποποιημένη μεμβράνη επιδεικνύει R% μεγαλύτερο του 99,9% για τα πρώτα 40mL διηθήματος και μεγαλύτερο του 99% για τα επόμενα 160mL (Σχήμα 46 α).



Σχήμα 46: Σύγκριση μη τροποποιημένης φυσικά-υπό κενό-τροποποιημένης μεμβράνης SiO₂, σε πείραμα CF ως προς α) τον παράγοντα απομάκρυνσης R% β) τη διαπερατότητα



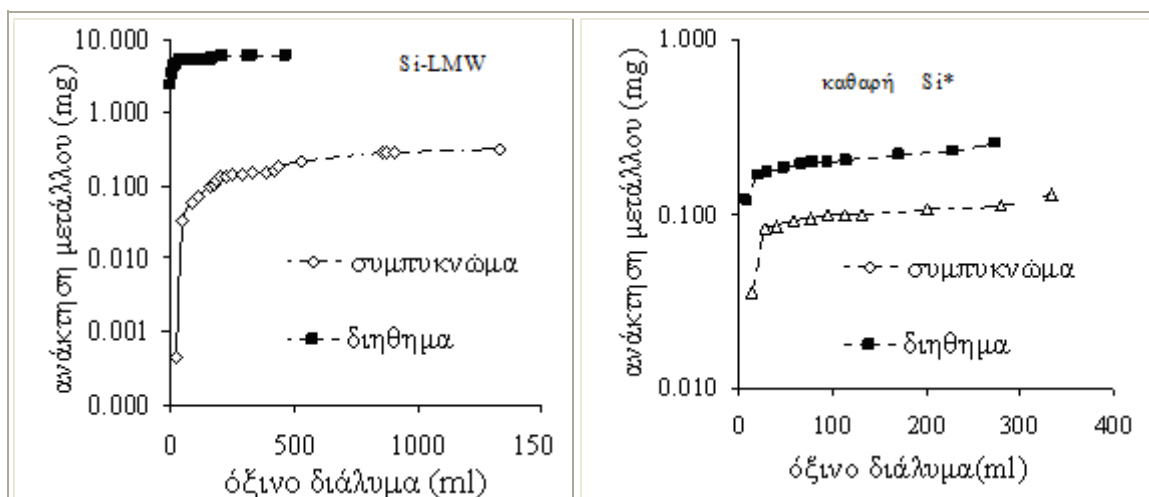
Σχήμα 47: α) Μεταβατικές ισόθερμες καμπύλες για τη μη τροποποιημένη και τη φυσικά-υπό κενό τροποποιημένη μεμβράνη πυριτίας β) Ισόθερμη ρόφησης Cd²⁺ επί σφαιρών αλγινικού

Εφαρμόζοντας ισοζύγιο μάζας Cd²⁺ μεταξύ της τροφοδοσίας και των εκροών είναι δυνατόν να υπολογισθεί επακριβώς η δεσμευμένη επί των μεμβρανών Si* και Si-LMW μάζα Cd²⁺ (Σχήμα 47). Η προκύπτουσα καμπύλη Si* αφαιρέθηκε από τη Si-LMW, η οποία εν συνεχεία κανονικοποιήθηκε ως προς την υπολογισμένη μάζα αλγινικών (0,1 g) (Πίνακας 11 - γραμμή 5) προς εξαγωγή της καθαρής ποσότητας μετάλλου που ροφήθηκε ανά γραμμάριο αλγινικού. Πρέπει να σημειωθεί ότι η χαμηλότερη μέγιστη ροφητική ικανότητα των μεμβρανών σε σύγκριση με αυτή σφαιριδίων αλγινικού [97], οφείλεται στο ότι στην περίπτωση των μεμβρανών, οι προκύπτουσες ισόθερμες (Σχήμα 47 α,β) αποτελούνται από σημεία που βρίσκονται ακόμη σε μεταβατικό στάδιο και όχι από πραγματικά σημεία ισορροπίας όπως στην περίπτωση των σφαιριδίων που μελετήθηκαν σε ασυνεχή διεργασία (batch).

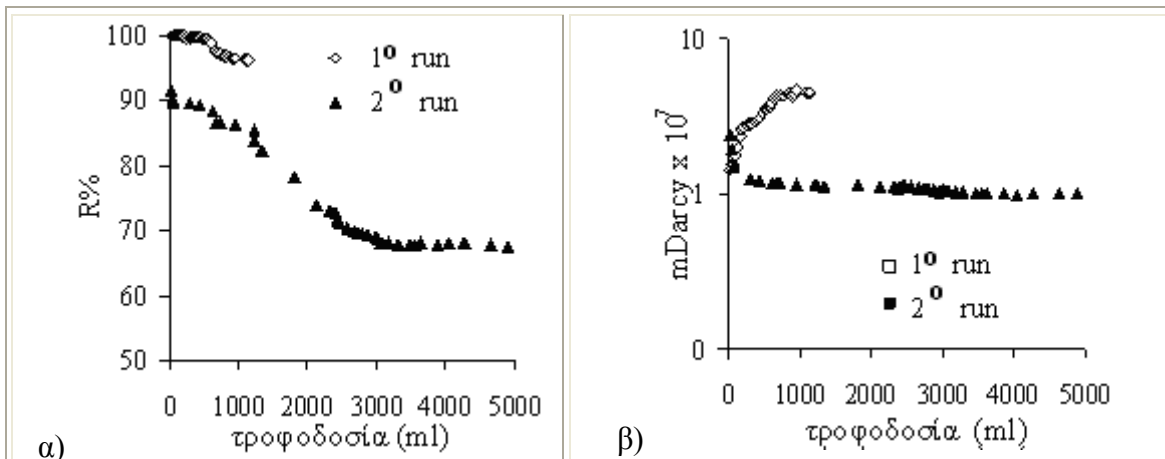
6.4.4. Όξινη αναγέννηση μεμβρανών - εκρόφιση μετάλλων

Η αναγέννηση της των δειγμάτων Si* και Si-LMW έλαβε χώρα με διάλυμα HNO₃ 0,1N υπό συνθήκες συνεχούς ροής παρόμοιες με αυτές των πειραμάτων απομάκρυνσης Cd²⁺. Συγκεκριμένα, κατά την αναγέννηση με εφαπτομενική ροή CF, η διαφορική πίεση μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης και η διαίρεση της ροής μεταξύ διηθήματος και συμπυκνώματος, διατηρήθηκε ακριβώς στις ίδιες τιμές. Η συνολική ποσότητα Cd²⁺ που ανακτήθηκε στις δυο εκροές της μεμβράνης, παρουσιάζεται στο Σχήμα 48, ως προς την κατανάλωση HNO₃. Η απόδοση αναγέννησης για τη μεμβράνη Si-LMW είναι περίπου 70% μετά τη διέλευση 1,8 L HNO₃ (το 1/4 του οποίου, περίπου 460 mL, καταναλώθηκε στην πλευρά του διηθήματος), ενώ η αντίστοιχη απόδοση αναγέννησης για τη μη τροποποιημένη μεμβράνη πυριτίας Si* ήταν μόνο 5,4 %. Καθώς η ποσότητα των ιόντων που ροφήθηκαν επί της αρνητικά φορτισμένης πυριτίας δεν ήταν αμελητέα, συμπεραίνουμε ότι η μέση απόδοση αναγέννησης 70% της Si-LMW προκύπτει ως άθροισμα της πολύ χαμηλής ανακτησιμότητας των μετάλλων από την επιφάνεια πυριτίας (5,4 %) και της ολοκληρωτικής αναγέννησης του αλγινικού.

Την αναγέννηση της μεμβράνης Si-LMW ακολούθησε 2^{ος} γύρος πειραμάτων απόδοσης, στον οποίο η μεμβράνη φαίνεται να έχει διατηρήσει σε μεγάλο ποσοστό την ικανότητάς της για την απομάκρυνση Cd²⁺ με τιμές κοντά στο 90% για τα πρώτα 500 mL τροφοδοσίας. Η διαρκής πτώση της διαπερατότητας κατά το 2^ο κύκλο πειράματος (Σχήμα 49β), αποδεικνύει ότι η αποκόλληση μη ακινητοποιημένου αλγινικού σταμάτησε στον 1^ο κύκλο. Η απεικόνιση της ισόθερμης ρόφησης Cd²⁺ (μεταβατικές καταστάσεις) (Σχήμα 50) ενισχύει την υπόθεση ότι η χαμηλότερη απόδοση απομάκρυνσης μετάλλων κατά το 2^ο κύκλο διέλευσης (Σχήμα 49α) οφείλεται στη μη αποτελεσματική αναγέννησης του υμενίου πυριτίας. Πράγματι, τα σημεία ρόφησης κατά τον 2^ο κύκλο, υπολογίστηκαν αφαιρώντας το 5,4 % της μέγιστης ροφητικής ικανότητας της πυριτίας από τη ροφητική ικανότητα ολόκληρης της μεμβράνης και όπως είναι εμφανές η προκύπτουσα ισόθερμη καμπύλη ρόφησης είναι ανάλογη αυτής του πρώτου κύκλου πειράματος.

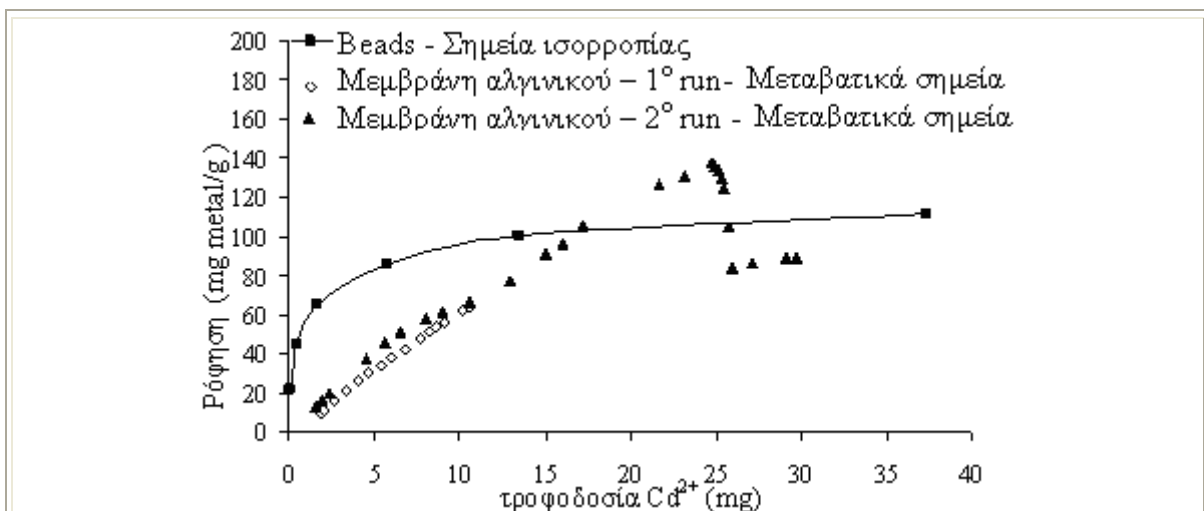


Σχήμα 48: Απόδοση ανάκτησης καδμίου από πειράματα CF α) υπό κενό, τροποποιημένης μεμβράνης πυριτίας Si-LMW β) μη τροποποιημένης Si*



Σχήμα 49: Για την μεμβράνη Si-LMW σύγκριση μεταξύ 1ου και 2ου κύκλου πειράματος CF α) του παράγοντα απομάκρυνσης Cd²⁺ R% β) της διαπερατότητας

Στην ισόθερμη ρόφησης Cd²⁺ επί σφαιριδίων αλγινικού (beads) (Σχήμα 50) [121] φαίνεται ότι στα 90 mg/g δεσμευμένου Cd²⁺ επέρχεται κορεσμός της των καρβοξυλικών ομάδων του αλγινικού οξέος. Έτσι, η υπέρβαση του ορίου των 90 mg/g που παρατηρήθηκε στο πείραμα CF στη Si-LMW οφείλεται σε συνεχή συσσώρευση / εγκλωβισμό, κατιόντων Cd²⁺ στο διάλυμα που περιέχεται στους πόρους, ως αποτέλεσμα της περιορισμένης διάχυσης λόγω στενώσεων. Με τη συνεχή αύξηση της διαφορικής πίεσης (Σχήμα 49β), κάποια στιγμή υπερνικούνται οι δυνάμεις που διατηρούν στάσιμο το διάλυμα κατιόντων. Εκεί συμβαίνει απότομη έκλυση των συσσωρευμένων κατιόντων στο διήθημα, η οποία εμφανίζεται σαν πτώση της ροφητικής ικανότητας (Σχήμα 50).



Σχήμα 50: Σύγκριση των μεταβατικών καταστάσεων της ισόθερμου ρόφησης Cd²⁺ πριν και μετά την όξινη αναγέννηση με την ισόθερμη ρόφησης σε beads [121]

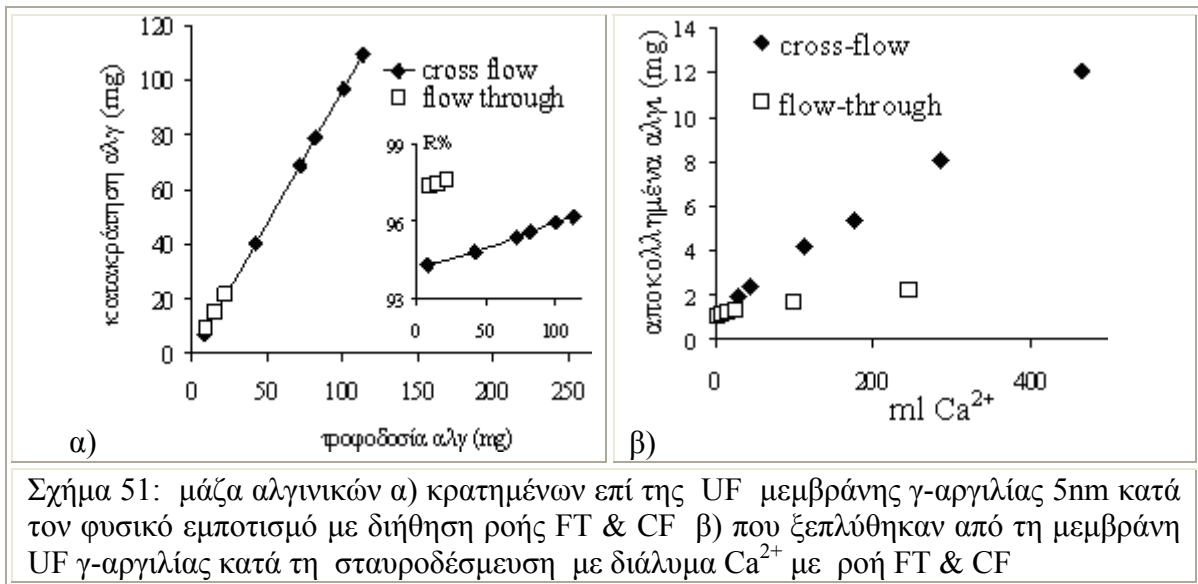
6.5. Μεμβράνες αλγινικού οξέως / κεραμικού υποστρώματος ανεπτυγμένες με φυσικό εμποτισμό βιοπολυμερούς μέσω διεργασίας συνεχούς ροής

Η τεχνική φυσικού εμποτισμού υπό συνεχή ροή εφαρμόστηκε για τροποποίηση μεμβρανών UF $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ μεγέθους πόρων 5 και 10 nm και NF SiO_2 μεγέθους πόρων 1 nm.

6.5.1. Υπολογισμός φορτίου αλγινικού

Στο Σχήμα 51 φαίνονται οι καμπύλες απομάκρυνσης αλγινικών κατά τον φυσικό εμποτισμό συνεχούς ροής των μεμβρανών γ -αργιλίας 5nm, που έλαβε χώρα τόσο με ροή κατά μέτωπο FT όσο και με εφαπτομενική CF. Η ποσότητα των αλγινικών που έχει συγκεντρωθεί επί της μεμβράνης υπολογίζεται από την εφαρμογή του ισοζυγίου μάζας (26). Οι συγκεντρώσεις πολυμερούς στα ρεύματα τροφοδοσίας, διηθήματος, συμπυκνώματος προσδιορίστηκαν με στοιχειακή ανάλυση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Η ανιχνευόμενη μάζα άνθρακα μετετράπη σε μάζα αλγινικού κατόπιν πολλαπλασιασμού με τον παράγοντα 2,43 που προσδιορίζεται από τη στοιχειομετρία του μονομερούς αλγινικού $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_n$. Είναι αξιοσημείωτο ότι δεν υπήρξε απόκλιση μεταξύ των καμπυλών απομάκρυνσης αλγινικών της γ -αργιλίας που προήλθαν από εφαρμογή των τεχνικών CF και FT (Σχήμα 51α) και ως εκ τούτου ευσταθεί ο ισχυρισμός ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός εγκλωβισμού αλγινικού στους πόρους είναι αυτός των μοριακών κόσκινων. Στην πραγματικότητα, αν υπήρχαν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (απόθεση λόγω φορτίου) το ισοζύγιο μάζας θα έδινε μεγαλύτερη απομάκρυνση στην ροή FT (6.4.3.1).

Η ελάχιστη απόκλιση από την αναμενόμενη απόδοση απομάκρυνσης του 100 % (ένθετο-Σχήμα 51α) που παρατηρήθηκε και στις δυο τεχνικές FT και CF μπορεί να αποδοθεί στην ευρεία κατανομή μοριακών βαρών του πολυμερούς, εξαιτίας της οποίας κάποιες αλυσίδες με χαμηλό MB μπορούν να εισχωρήσουν στους πόρους των 5 nm. Ο φυσικός εμποτισμός με τεχνική ροής FT, έγινε με κατεύθυνση από το εξωτερικό μακροπορώδες στρώμα, ενώ κατά εμποτισμό με εφαπτομενική ροή, ακολουθήθηκε η αντίθετη πορεία. Έτσι, ενώ στην πρώτη περίπτωση τα αλγινικά παγιδεύονται διαρκώς στους μεγαλύτερους πόρους των υποστρωμάτων, στη δεύτερη συσσωρεύονται στην επιφάνεια του υμενίου NF, σχηματίζοντας εκτενή εξωτερική επικάλυψη.



Σχήμα 51: μάζα αλγινικών α) κρατημένων επί της UF μεμβράνης γ-αργιλίας 5nm κατά τον φυσικό εμποτισμό με διήθηση ροής FT & CF β) που ξεπλύθηκαν από τη μεμβράνη UF γ-αργιλίας κατά τη σταυροδέσμευση με διάλυμα Ca²⁺ με ροή FT & CF

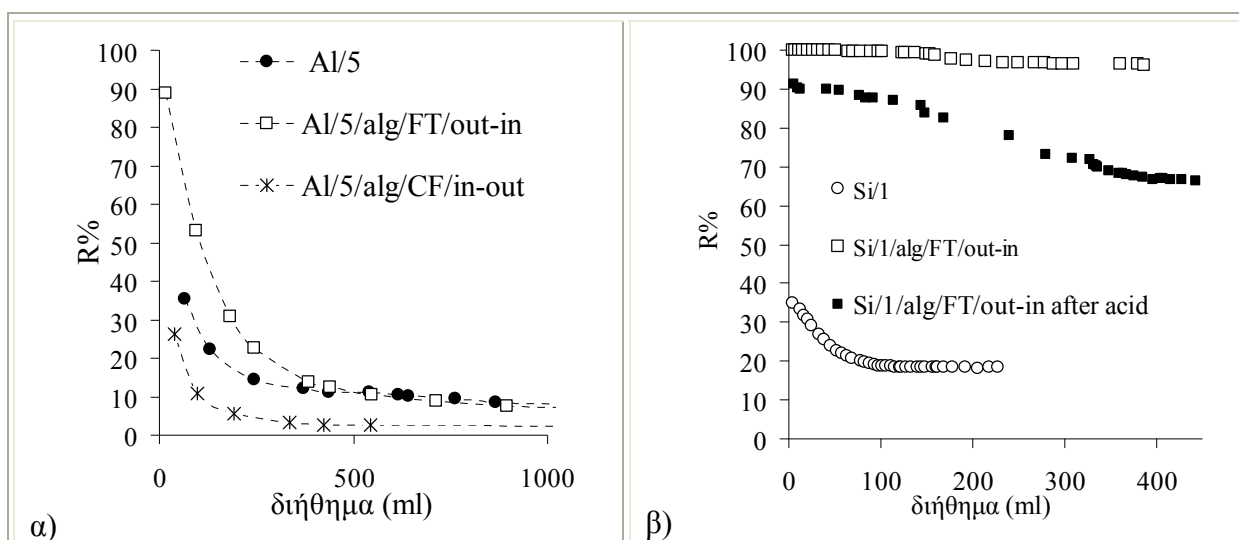
Η σταθερότητα των αλγινικών και για τις δύο τεχνικές εμποτισμού, αποτιμήθηκε με προσδιορισμό του ανθρακικού περιεχομένου (TOC), τόσο των εκροών διαλύματος CaCl₂ (διάλυμα σταυροδέσμευσης), όσο και των εκροών κατά τη διάρκεια του πειράματος απομάκρυνσης Cd²⁺. Οι καμπύλες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 51 αντιπροσωπεύουν την ποσότητα εκχύλισης αλγινικού από τους πόρους της μεμβράνης, ως κλάσμα του όγκου του διαλύματος CaCl₂ που συγκεντρώνεται στο διήθημα. Και στις δυο περιπτώσεις περίπου το 10% της μάζας του συσσωρευμένου στους πόρους αλγινικού απομακρύνθηκε από τη μεμβράνη κατά τη σταυροδέσμευση. Κατά τον εμποτισμό με ροή FT (Σχήμα 51β) η καμπύλη φτάνει σε πλατό και η ολική ποσότητα του αλγινικού που απομακρυνόμενη συλλέχθηκε στο διήθημα, αντιστοιχεί στο κλάσμα των μη σταυροδεσμευμένων αλυσίδων πολυμερούς (MW < 7,5 kDa), που λόγω μεγέθους είχαν τη δυνατότητα να διαπεράσουν το υμένιο UF. Αντίθετα, στη μέθοδο εφαπτομενικής ροής CF, η καμπύλη απομάκρυνσης αλγινικού συνεχίζει να ανέρχεται γραμμικά και μετά τα 600 mL διαλύματος CaCl₂, χωρίς τελικά να φτάνει σε πλατό, πριν την έναρξη του πειράματος Cd²⁺. Στην περίπτωση αυτή στο διήθημα εκλύονται οι μη σταθεροποιημένες χαμηλού MW αλυσίδες πολυμερούς, ενώ στο συμπύκνωμα συγκεντρώνεται το κλάσμα υψηλότερου MW λόγω αποκόλλησης αλυσίδων από την επίστρωση που έχει δημιουργηθεί επί της επιφανείας NF.

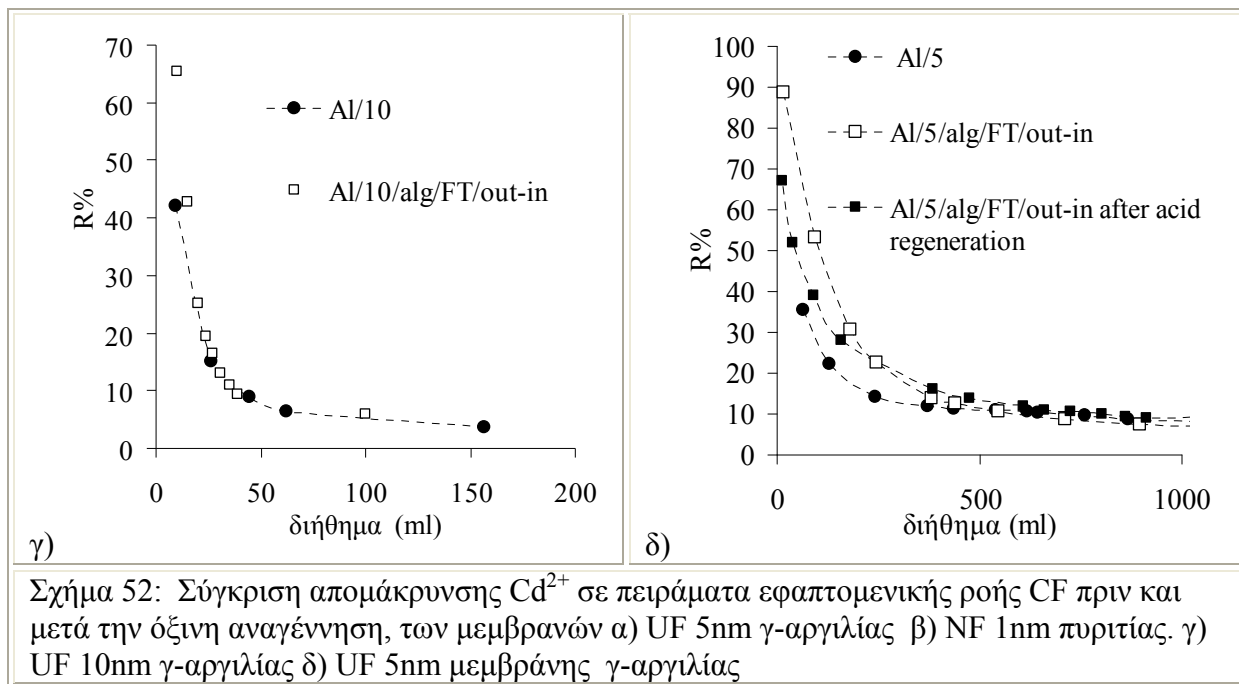
6.5.2. Συγκριτική αποτίμηση απόδοσης μεμβρανών τροποποιημένων με φυσικό εμποτισμό συνεχούς ροής, σε απομάκρυνση Cd²⁺ με ροή εφαπτομενική CF

Η επίδειξη μέτριας ικανότητας απομάκρυνσης Cd²⁺ από πλευράς τροποποιημένης με εμποτισμό συνεχούς εφαπτομενικής ροής μεμβράνης γ-αργιλίας, συγκρινόμενη με τη μη τροποποιημένη (Σχήμα 52α), εξηγείται λαμβάνοντας υπ' όψιν τη συνεχιζόμενη αποκόλληση αλυσίδων αλγινικού που όπως αναφέρθη (6.5.1), δεν είχε ολοκληρωθεί πριν την έναρξη του πειράματος απομάκρυνσης μετάλλου. Έτσι το απομακρυνθέν αλγινικό

οξύ, με δεσμευμένα Cd^{2+} , περνώντας στα ρεύματα εκροής της μεμβράνης, δίνει θετικό σφάλμα στις μετρήσεις της ΦΑΑ. Επιπλέον, η παρουσία αλγινικών στο επιφανειακό διαχωριστικό στρώμα, κάλυψε σημαντικά το θετικό φορτίο της γ-αργιλίας, εξαλείφοντας τα φαινόμενα ηλεκτροστατικής απόθησης, που θα εμπόδιζαν τη διέλευση των κατιόντων μετάλλου, ενισχύοντας τη απόδοση της μεμβράνης. Αντίθετα οι μεμβράνες που προέκυψαν από φυσικό εμποτισμό με εφαρμογή της τεχνικής ροής FT, επέδειξαν σημαντικά βελτιωμένη απόδοση σε σύγκριση με τις μη τροποποιημένες. Συγκεκριμένα στην περίπτωση της τροποποιημένης μεμβράνης γ-αργιλίας 5 nm, η απόδοση, ξεκινώντας από πολύ υψηλότερες τιμές, συγκλίνει με αυτή της μη τροποποιημένης μεμβράνης μετά από όγκο διηθήματος 500 mL (Σχήμα 52α), ενώ στην περίπτωση των μεμβρανών αργιλίας 10 nm η σύγκλιση επέρχεται μετά τη συλλογή μόλις 20 mL όγκου διηθήματος (Σχήμα 52γ).

Συμπερασματικά, οι μεμβράνες γ-αργιλίας που τροποποιήθηκαν με τεχνική ροής FT, επιδεικνύουν υβριδικό μηχανισμό απομάκρυνσης ιόντων που συνδυάζει την απόθεση λόγω του θετικού φορτίου (θετικά φορτισμένο λεπτό υμένιο UF) και την ισχυρή δεσμευτική ικανότητα των ομάδων καρβοξυλίου των εναποτεθέντων αλγινικών. Όταν καταναλωθούν όλα τα καρβοξύλια, ο αποκλεισμός φορτίου γίνεται ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης και η απόδοση ταυτίζεται με αυτή της μη τροποποιημένης μεμβράνης.





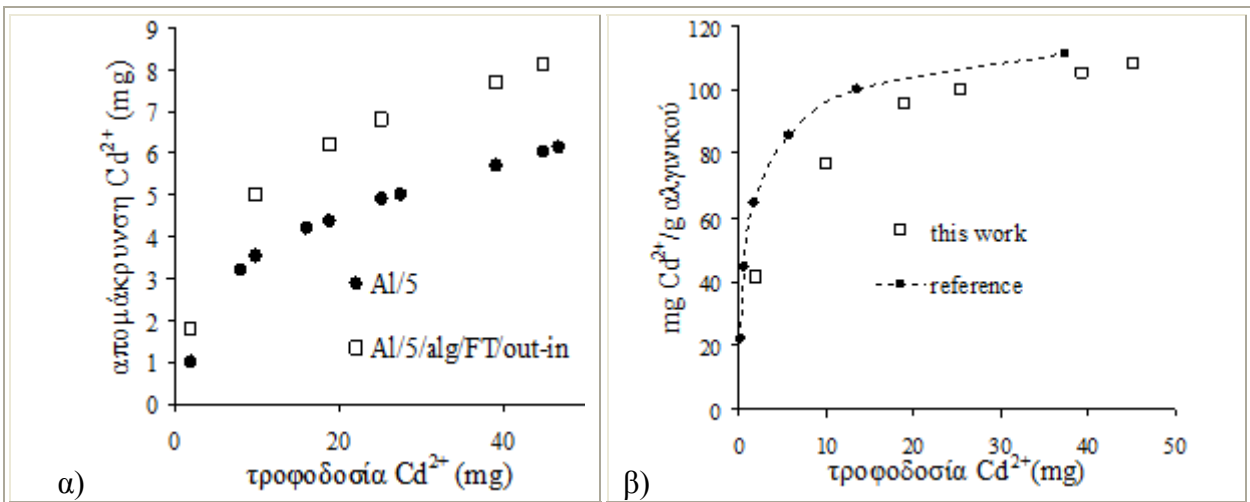
Προς προσδιορισμό της καθαρής ροφητικής ικανότητας του σταθεροποιημένου στη μεμβράνη βιοπολυμερούς, η καμπύλη ρόφησης της μη τροποποιημένης μεμβράνης Al/5 αφαιρέθηκε από αυτή της τροποποιημένης Al/5/alg/FT (Σχήμα 53α) έως συνολικής τροφοδοσίας με 45 mg μετάλλου, που αντιστοιχεί στο σημείο όπου οι καμπύλες απόδοσης των δύο μεμβρανών συγκλίνουν (Σχήμα 52α). Η προσδιοριζόμενη ποσότητα ροφημένου Cd^{2+} κανονικοποιήθηκε ως προς την καθαρή μάζα του εναποτιθέντος αλγινικού (19 mg), όπως είχε υπολογιστεί από το ισοζύγιο μάζας κατά τις διεργασίες φυσικού εμποτισμού και σταυροδέσμευσης των αλγινικών (Σχήμα 51). Η προκύπτουσα ισόθερμη ρόφησης Cd^{2+} (Σχήμα 53β), μπορεί να συγκριθεί με την αντίστοιχη ισόθερμη προηγούμενης μελέτης, υπό ίδιες συνθήκες pH και θερμοκρασίας [121]. Παρότι στην περίπτωση της μεμβράνης Al/5/alg/FT, η απομάκρυνση των αλγινικών φαίνεται να έχει ολοκληρωθεί μετά τη διέλευση του διαλύματος $CaCl_2$ (σταυροδέσμευση) (Σχήμα 51β) και παρότι ακολούθησαν περαιτέρω εκπλύσεις με δις απεσταγμένο ύδωρ (500 mL), η προσδιοριζόμενη χαμηλή ροφητική ικανότητα (Σχήμα 53β) υποδεικνύει ότι υπάρχει ακόμη τμήμα του αλγινικού φορτίου που αποκολλάται από τη μεμβράνη κατά τον 1^ο κύκλο απομάκρυνσης μετάλλων. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε και από την ανίχνευση άνθρακα στα διαλύματα εκροών (Πίνακας 13) και από τη συνεχή αύξηση της διαπερατότητας (Σχήμα 55 α & β).

Ο λόγος για τον οποίο η μεμβράνη φαίνεται να διατηρεί ελαφρώς υψηλότερη τιμή απόδοσης κατά το 2^ο κύκλο πειράματος μπορεί να θεωρηθεί η χαμηλή διαπερατότητα νερού, η τιμή της οποίας κατά τη διάρκεια του 2^{ου} κύκλου κυμαινόταν στο 70 % της τιμής της μη τροποποιημένης μεμβράνης (Σχήμα 55α). Η χαμηλή ποσότητα αλγινικών (2,85 mg – όπως υπολογίστηκε από τα ισοζύγια μάζας - Πίνακας 13) που παραμένει επί της μεμβράνης πριν την έναρξη του 2^{ου} πειράματος απομάκρυνσης Cd^{2+} , δε θα μπορούσε σε

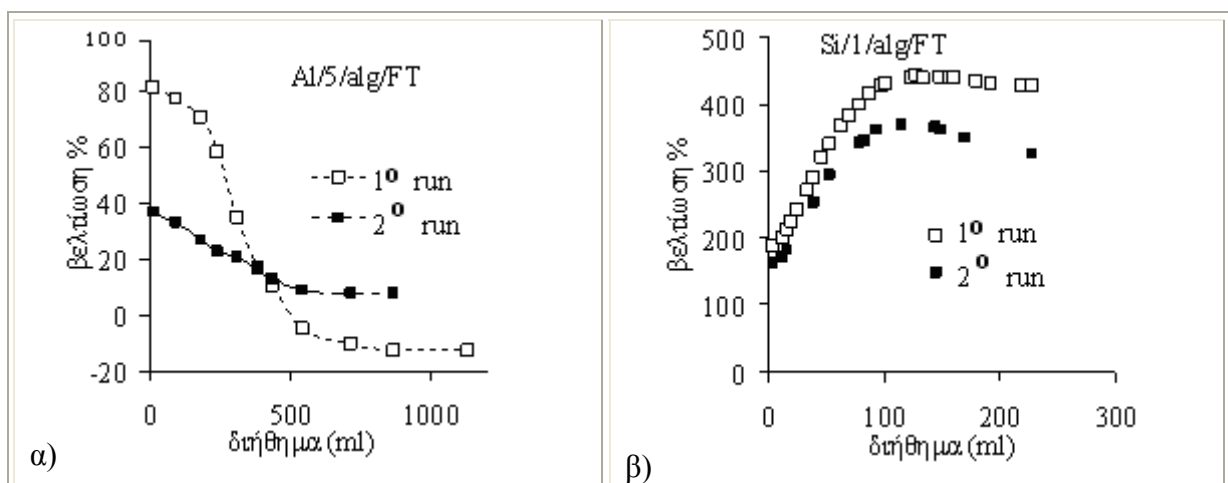
καμία περίπτωση να αιτιολογήσει την παρατηρούμενη έντονη πτώση της διαπερατότητας, αν τα αλγινικά αυτά είχαν εγκλωβιστεί μόνο στους μεγαλύτερους πόρους των ενδιάμεσων στρωμάτων της μεμβράνης. Όπως έχει ήδη συζητηθεί, το κλάσμα των αλγινικών με χαμηλότερο μοριακό βάρος, μπορεί να εισχωρήσει στους πόρους του στρώματος υπερδιήθησης (5 nm), ευθυνόμενο για την πτώση της διαπερατότητας και την αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης Cd^{2+} κατά τη μόνιμη κατάσταση.

Η εξέλιξη της βελτίωσης απόδοσης της των μεμβρανών που τροποποιήθηκαν με φυσικό εμποτισμό FT ροής, φαίνεται στο Σχήμα 54. Κατά τον 1^ο κύκλο πειράματος, η υβριδική μεμβράνη υπερδιήθησης γ-αργιλίας (Σχήμα 54α) επέδειξε συνεχή πτώση της βελτίωσης, συμπεριφορά που έρχεται σε συμφωνία με την κατανάλωση των καρβοξυλικών ομάδων. Μετά την κατεργασία 500 mL αποβλήτου, παρατηρείται ότι η απόδοση απομάκρυνσης γίνεται κατά πολύ χειρότερη από αυτή της μη τροποποιημένης μεμβράνης, γεγονός που αποδίδεται στην έκπλυση αλγινικών αλυσίδων, που φέρουν ροφημένο Cd^{2+} . Έτσι, η καμπύλη βελτίωσης της απόδοσης που καταγράφηκε κατά το 2^ο πείραμα φαίνεται να είναι πιο αντιπροσωπευτική της πραγματικής απόδοσης των τροποποιημένων μεμβρανών (Σχήμα 52δ). Τον βιοπολυμερές που απέμεινε μετά και την πρώτη όξινη αναγέννηση (2,85 mg, Πίνακας 13) βελτιώνει σε μικρό βαθμό την απόδοση της μεμβράνης κατά τα αρχικά στάδια του πειράματος, εξαιτίας αφ εντός της μικρής του ποσότητας και αφ ετέρου της απουσίας ικανοποιητικού πλήθους καρβοξυλίων, μετά την κατανάλωσή τους κατά τη σταυροδέσμευση με Ca^{2+} .

Στην περίπτωση της μεμβράνης πυριτίας (NF, 1nm) που τροποποιήθηκε με φυσικό εμποτισμό εφαρμόζοντας τεχνική ροής FT, η εξέλιξη της απόδοσης απομάκρυνσης Cd^{2+} επέδειξε ακριβώς αντίθετη τάση (Σχήμα 54β). Ο αποκλεισμός λόγω φορτίου φαίνεται να είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης ακόμα από τα πρώτα ακόμα στάδια του πειράματος (Σχήμα 52β). Η συνεχής αύξηση του παράγοντα βελτίωσης (Σχήμα 54β) είναι αποτέλεσμα της δέσμευσης Cd^{2+} επί των καρβοξυλικών ομάδων των αλγινικών χαμηλότερου μοριακού βάρους, που σταθεροποιήθηκαν εντός των μικρών πόρων NF. Παρότι η κατανάλωση των $-\text{COOH}$ θα έπρεπε να οδηγήσει σε ελάττωση της απόδοσης απομάκρυνσης, στην περίπτωση αυτή η συμπεριφορά υπήρξε αντίθετη εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους των πόρων (1 nm) του υμενίου. Η δέσμευση Cd^{2+} μειώνει το μέγεθος των πόρων κάτω του 1 nm και αναχαιτίζει δραματικά τη διέλευση των Cd^{2+} .



Σχήμα 53: α) ισόθερμες ρόφησης Cd²⁺ μεμβρανών γ-αργιλίας UF 5nm β) Σύγκριση καμπύλης ρόφησης αλγινικού με βιβλιογραφία. [121]



Σχήμα 54: Υπολογιζόμενη βελτίωση απόδοσης απομάκρυνσης για τη μεμβράνη α) γ-αργιλίας UF 5 m και β) πυρίτιο NF 1 nm

Ο Πίνακας 14 παρέχει μια γενική άποψη της βελτίωσης απόδοσης των μεμβρανών μετά τη φυσική τροποποίηση ροής κατά μέτωπο FT, μιας και μόνο οι τροποποιημένες με αυτή την τεχνική μεμβράνες επέδειξαν αξιολογές επιδόσεις. Εκφράζεται σε όρους απόδοσης απομάκρυνσης Cd²⁺ από ρεύμα αποβλήτου αλλά και δυνατότητας ανάκτησης του μετάλλου με όξινη αναγέννηση της μεμβράνης. Ο 2^{ος} κύκλος πειράματος για τις μη τροποποιημένες μεμβράνες παραλήφθηκε ηθελημένα, λόγω της αμελητέας ανάκτησης μετάλλου κατά την αναγέννηση. Έτσι, η απόδοση απομάκρυνσης Cd²⁺ κατά το 2^ο κύκλο, θα ήταν αποκλειστικά αποτέλεσμα μηχανισμών άλλων πέραν της ρόφησης.

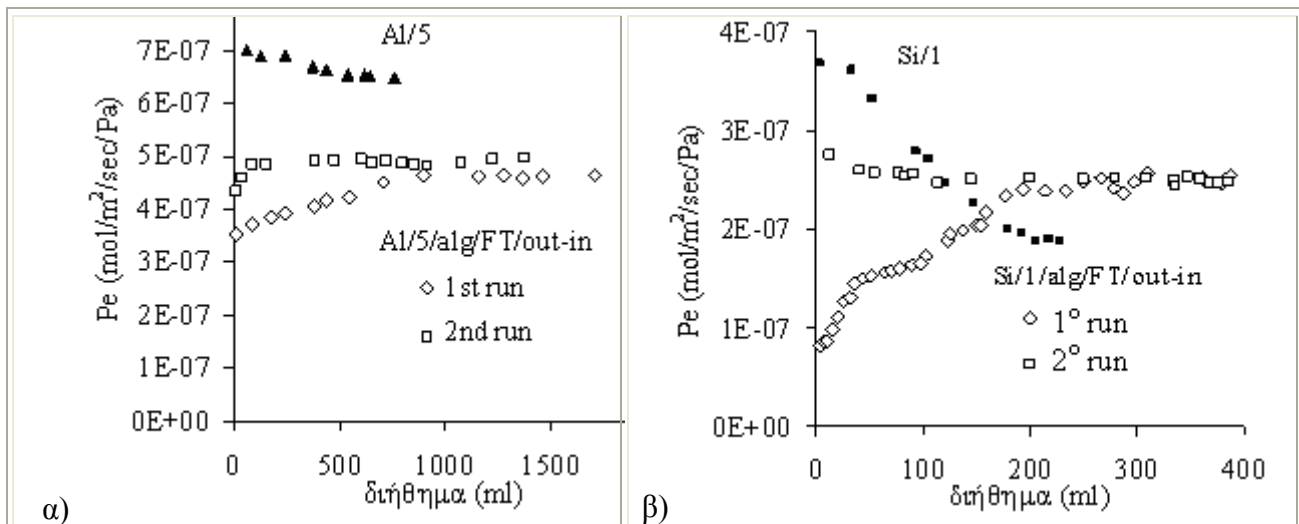
Πίνακας 13: Σταθερότητα φυσικά & χημικά τροποποιημένων μεμβρανών Al₂O₃ 5 nm

	σιλ ανί	σιλ άνι	αλγ ινί	αλγινικό οξύ που αποκολλήθηκε (mg)	αλγι νικό
--	------------	------------	------------	---------------------------------------	--------------

				CaCl ₂	H ₂ O	1 ^ο run Cd ²⁺	1 ^ο οξύ	H ₂ O	
Al/5/s/C9/OH7/alg/CF	257,3	199,1	88		24,9	29,19	17,52	0,015	16,41
% αλγινικά ξεπλύθηκαν						46	74	74	
Al/5/alg/FT/out-in			21,37	2,2	0,1	13,6	2,46	0,08	2,85
% αλγινικά ξεπλύθηκαν						72	84	85	

Πίνακας 14: Επισκόπηση της βελτίωσης απόδοσης απομάκρυνσης Cd²⁺ των τροποποιημένων με φυσικό εμποτισμό ροής κατά μέτωπο μεμβρανών.

	1 ^{ος} Cd ²⁺ κύκλος		1 ^ο οξύ	2 ^{ος} Cd ²⁺ κύκλος		2 ^ο οξύ
	τροφοδοσία Cd ²⁺ (mg) / απομάκρυνση Cd ²⁺ (mg)	ολική τροφοδοσία Cd ²⁺ (mg) / απομάκρυνση Cd ²⁺ (mg)	ανακτημένο Cd ²⁺ (mg)	τροφοδοσία Cd ²⁺ (mg) / απομάκρυνση Cd ²⁺ (mg)	ολική τροφοδοσία Cd ²⁺ (mg) / απομάκρυνση Cd ²⁺ (mg)	ανακτημένο Cd ²⁺ (mg)
Al/5	10 / 3,7	285 / 14,7	0,11			
Al/5/alg/FT	10 / 5,1	165 / 13,1	7,13	10 / 3,9	165 / 11,3	8,35
Si/1	10 / 2,9	23 / 7,2	0,38			
Si/1/alg/FT	10 / 8,7	11 / 9,3	6,3	10 / 8,0	24 / 14,7	7,2

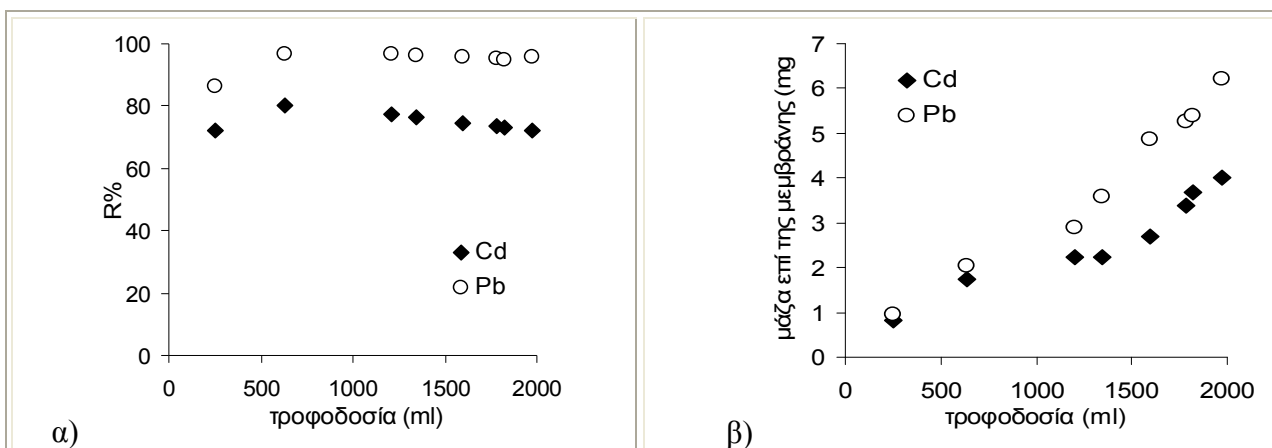


Σχήμα 55: Εξέλιξη διαπερατότητας α) μη τροποποιημένης και φυσικά τροποποιημένης UF 5nm μεμβράνης αργιλίας β) μη τροποποιημένης και φυσικά τροποποιημένης NF 1nm πυριτίας.

6.5.3. Αποτελέσματα διαπερατότητας νερού και απόδοσης απομάκρυνσης πολυσυστατικού μίγματος βαρέων μετάλλων

Οι παρασκευασθείσες με φυσικό εμποτισμό μεμβράνες ελέγχθηκαν ως προς την ικανότητά τους να καθαρίζουν λύματα σε 'πραγματικές' συνθήκες τροφοδοσίας, δηλαδή παρουσία περισσότερων του ενός ιόντων βαρέων μετάλλων. Δεδομένου ότι κυρίαρχος

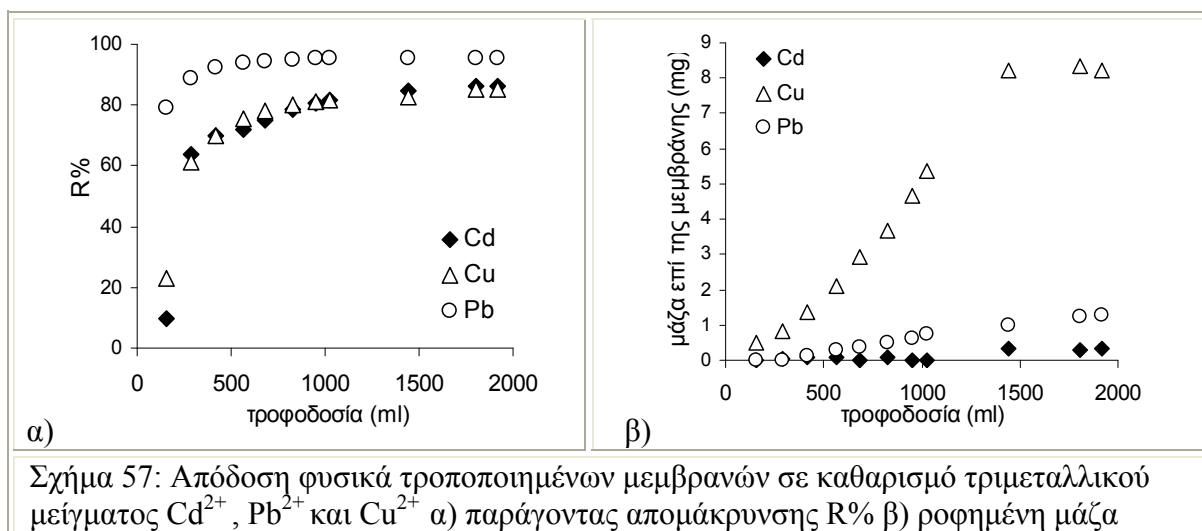
μηχανισμός στη ρόφηση είναι η ιονανταλλαγή, η συμπεριφορά του υλικού προσδιορίζεται από πολύπλοκα ανταγωνιστικά φαινόμενα μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των πρωτονίων [122] και η αποτίμηση της απόδοσης της μεμβράνης δυσκολεύει. Στο πείραμα αποτίμησης της απόδοσης της μεμβράνης σε πολυσυστατικό μίγμα συμμετείχε η μεμβράνη SiO₂ 1 nm που τροποποιήθηκε με το αλγινικό οξύ χαμηλού MB. Αυτή τροφοδοτήθηκε με διάλυμα μεταλλικών ιόντων συνολικής συγκέντρωσης 100 ppm, στο οποίο συμμετείχαν ισόποσα τα ιόντα Cd²⁺ και Pb²⁺. Στο Σχήμα 56α απεικονίζεται ο παράγοντας απομάκρυνσης R% για τα δυο μεταλλικά ιόντα, ενώ στο Σχήμα 56β παρουσιάζεται η καμπύλη ρόφησης για κάθε μεταλλικό ιόν όπως προέκυψε με εφαρμογή του ισοζυγίου μάζας (26). Η μεμβράνη φαίνεται αποδοτικότερη για τα ιόντα Pb²⁺ σε ποσοστά που αγγίζουν και το 96 % στη μόνιμη κατάσταση, ενώ για τα Cd²⁺ το ποσοστό είναι γύρω στο 75 %, αποτελέσματα που έρχονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [97]. Η αναγέννηση της μεμβράνης με όξινο διάλυμα απέδωσε σχεδόν στο σύνολό της την ποσότητα των μεταλλοϊόντων, γεγονός που στηρίζει την υπόθεση ότι η δέσμευση στα καρβοξύλια του αλγινικού, αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσης και όχι η ρόφηση στις σιλανόλες του υποστρώματος.



Σχήμα 56: Απόδοση φυσικά τροποποιημένων μεμβρανών σε καθαρισμό διμεταλλικού μείγματος Cd²⁺ και Pb²⁺ α) παράγοντας απομάκρυνσης ιόντων R% β) ροφηθείσα μάζα ιόντων

Η αναγεννημένη μεμβράνη τροφοδοτήθηκε εκ νέου με διάλυμα μεταλλικών ιόντων συνολικής συγκέντρωσης 100 ppm, στο οποίο συμμετείχαν ισόποσα τα ιόντα Cd²⁺, Pb²⁺ και Cu²⁺. Στο Σχήμα 57α απεικονίζεται ο παράγοντας απομάκρυνσης R% για τα τρία μεταλλικά ιόντα, απ' όπου φαίνεται ότι η μεμβράνη είναι αποδοτικότερη σε καθαρισμό λυμάτων από ιόντα Pb²⁺ σε ποσοστά που αγγίζουν και πάλι το 96 % στη μόνιμη κατάσταση, ενώ για τα Cd²⁺ και Cu²⁺, τα ποσοστά είναι παρόμοια, 85 % και 84 % αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 57β, επί της τροποποιημένης με βιοπολυμερές μεμβράνης ροφάται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα ιόντων Cu²⁺ συγκριτικά τα άλλα δυο μέταλλα. Αυτό εξηγείται λαμβάνοντας υπ' όψιν, αφ' ενός την ιδιομορφία της υπό εξέταση

μεμβράνης, η οποία διαθέτει περιοχές υποστρώματος καλυμμένες με αλγινικό αλλά και περιοχές SiO₂ εκτεθειμένες στα μεταλλικά ιόντα, και αφ' ετέρου τις ακτίνες ενυδάτωσης των μεταλλικών κατιόντων που ακολουθούν τη σειρά $R_{Cd} > R_{Cu} > R_{Pb}$. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [121] το αλγινικό οξύ παρουσιάζει μακράν υψηλότερη χωρητικότητα ρόφησης Pb²⁺ σε σύγκριση με τα άλλα δυο μέταλλα, στις συγκεντρώσεις μετάλλων του πειράματος (1,74 mmol Pb/g, 1,10 mmol Cu/g και 0,66 mmol Cd/g). Από την άλλη, τόσο η πυριτία του υμενίου NF, όσο και η αργιλία του υποστρώματος, στο pH εργασίας, εμφανίζουν ασύγκριτα μεγαλύτερη ροφητική συγγένεια με τα ιόντα χαλκού σε σχέση με αυτά του καδμίου [122]. Τα μικρότερα και πιο ευκίνητα ενυδατωμένα Cu²⁺ εισέρχονται στο στρώμα νανοδιήθησης και δεσμεύονται από τις σιλανόλες αυτού, ελαττώνοντας αισθητά τη διάμετρο των πόρων, παρεμποδίζοντας στερεοχημικά τα ογκωδέστερα ενυδατωμένα ιόντα καδμίου (~0,4nm) να εισέλθουν στους, πόρους 1 nm της πυριτίας. Τα κατά πολύ μικρότερα ιόντα Pb²⁺, διαπερνούν το στρώμα NF και προσκολλώνται στο αλγινικό οξύ, λόγω της ισχυρής χημικής συγγένειας με αυτό.



Σχήμα 57: Απόδοση φυσικά τροποποιημένων μεμβρανών σε καθαρισμό τριμεταλλικού μείγματος Cd²⁺, Pb²⁺ και Cu²⁺ α) παράγοντας απομάκρυνσης R% β) ροφημένη μάζα

6.6. Μεμβράνες αλγινικού οξέως/κεραμικού υποστρώματος που αναπτύχθηκαν με χημική δέσμευση πολυσακχαρίτη

Ο Πίνακας 15 παρουσιάζει την κωδική ονομασία ταυτοποίησης κάθε δείγματος, στη οποία απεικονίζεται το είδος επεξεργασίας που έχει υποστεί, και τα αποτελέσματα εφαρμογής αναλυτικών τεχνικών. Η κωδική ονομασία αποτελείται από επτά μέρη τα οποία αντιστοίχως είναι: υλικό του στρώματος νανοδιήθησης της μεμβράνης/μέγεθος πόρων του στρώματος νανοδιήθησης της μεμβράνης (nm) / τρόπος ενεργοποίησης: α=ασθενής 30% H₂O₂, μ=μέτρια (2/3(o/o)H₂O₂/H₂SO₄), δ=δυνατή (1/4(o/o) H₂O₂/H₂SO₄) / τύπος σιλανίου: C9 για C₉H₂₀O₅Si, C6 για C₆H₁₅O₃SiCl / διαλύτης σιλανίου: HC για

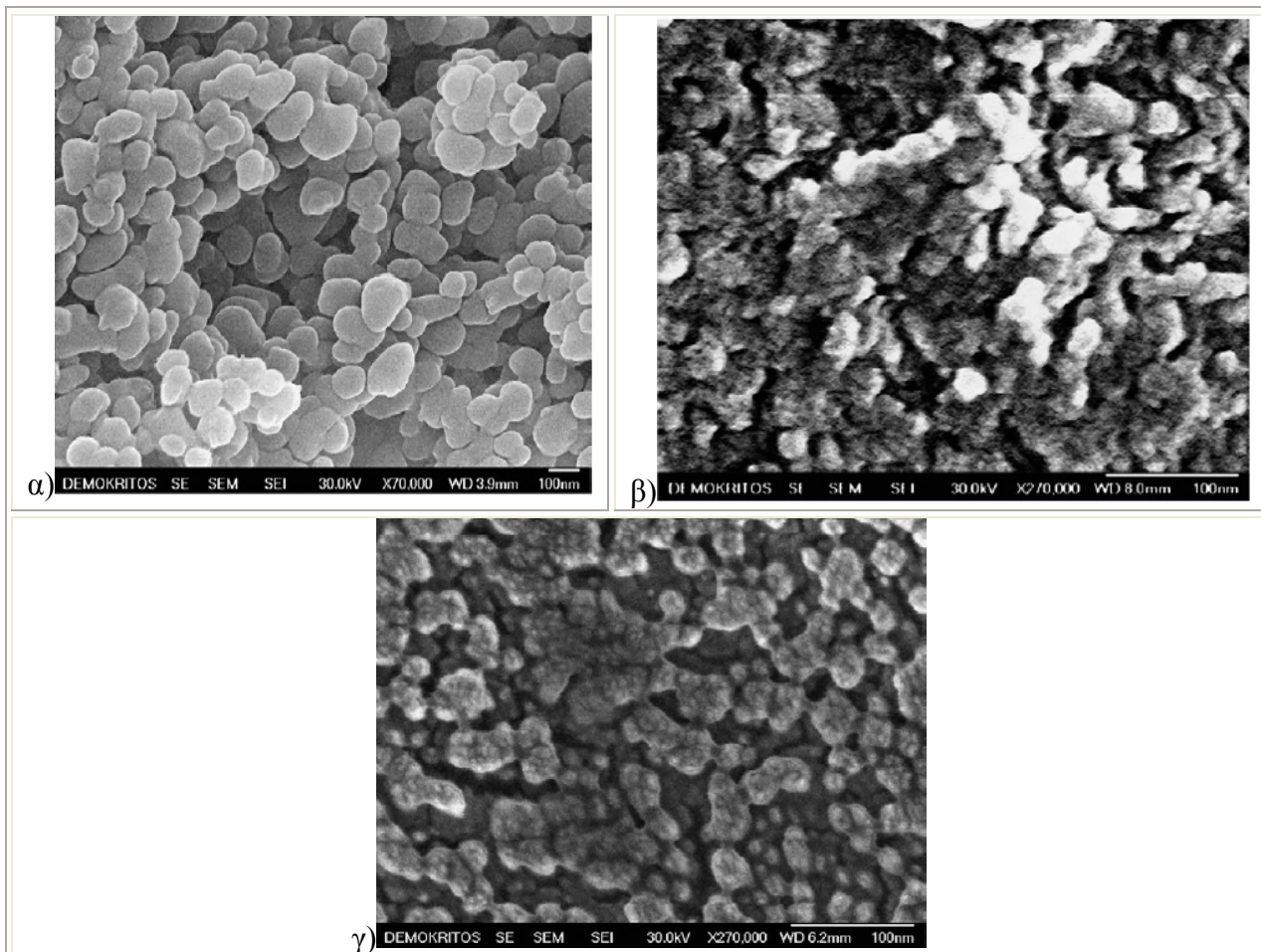
CHCl₃, OH₇ για H₂O με pH =7, OH_{8,5} για H₂O με pH = 8,5) / alg = επεξεργασία με αλγινικό οξύ / τρόπος επεξεργασίας (FT/ CF).

Πίνακας 15: Δείγματα χημικά τροποποιημένων μεμβρανών με θεωρητικές και υπολογιζόμενες τιμές ανθρακικού περιεχομένου

Κωδικός Δείγματος	-OH (mmol/g) υπολογιζόμενα από ισόθερμη ρόφησης νερού	C% προβλεπόμενο από τον πληθυσμό -OH	C% από στοιχειακή ανάλυση
Al/5/C6/HC	0,03	0,18	0,14
Al/5/α/C6/HC	0,022	0,13	0,09
Al/5/μ/C6/HC	0,11	0,63	0,15
Al/5/δ/C6/HC	0,19	1,1	0,17
Al/5/α/C6/HC/αλγ/FT	0,022	Μη διαθέσιμο	0,073
Al/5/C6/HC/αλγ/FT	0,03	Μη διαθέσιμο	0,107
Al/5/δ/C6/HC/αλγ/FT	0,19	Μη διαθέσιμο	0,29
Al/5/μ/C6/HC/αλγ/FT	0,11	Μη διαθέσιμο	0,212
Al/5/C9/HC	0,03	0,29	0,12
Al/5/δ/C9/OH7/CF	0,19	1,83	0,32
Al/5/δ/C9/OH7/αλγ/CF	0,19	Μη διαθέσιμο	0,56
Al/5/δ/C9/OH8,5/CF	0,19	1,83	0,9

6.6.1. Αποτελέσματα SEM μεμβρανών χημικής δέσμησης

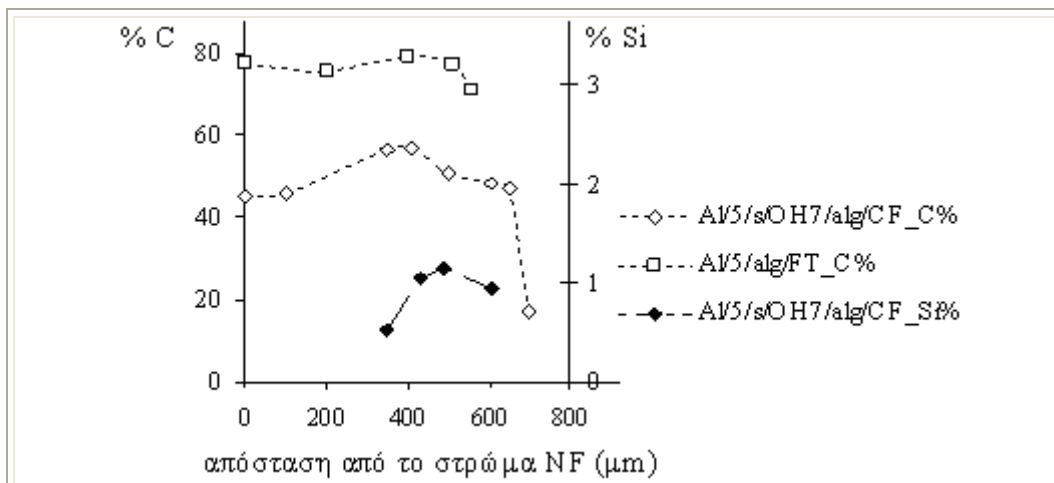
Στη φωτογραφία SEM (Σχήμα 36α) παρουσιάζεται η εγκάρσια τομή μιας μη τροποποιημένης μεμβράνης αργιλίας (Al5) όπου διακρίνεται η ασύμμετρη δομή της αποτελούμενη από αδρό υπόστρωμα α-αργιλίας, δυο ενδιάμεσα μακροπορώδη στρώματα και ένα υπέρλεπτο στρώμα γ-αργιλίας. Στη δεύτερη εικόνα (Σχήμα 58α), παρουσιάζεται εγκάρσια τομή του ενδιάμεσου στρώματος ακριβώς κάτω από στρώμα νανοδιήθησης, με διάμετρο πόρων 0,25 μm. Στο Σχήμα 58β,γ παρουσιάζεται αντίστοιχα η μορφολογία επιφανείας του στρώματος νανοδιήθησης γ-αργιλίας (5 nm) πριν και μετά τη σιλιανοποίηση/αντίδραση. Είναι προφανές ότι τα αλγινικά μετέβαλλαν τη μικροδομή του στρώματος γ-αργιλίας που φαίνεται να έχει μικρότερη τραχύτητα και χαρακτηρίζεται από πυκνότερη δομή ενώ τα όρια μεταξύ των νανοσωματιδίων αργιλίας διακρίνονται δύσκολα.



Σχήμα 58: Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας α) ενδιάμεσο στρώμα γ-αργιλίας μη τροποποιημένης μεμβράνης με πόρους 0,2 μm β) στρώμα NF της μη τροποποιημένης μεμβράνης γ-αργιλίας 5nm γ) στρώμα NF της τροποποιημένης μεμβράνης γ-αργιλίας 5 nm κατόπιν σιλανοποίησης και αντίδρασης με αλγινικό οξύ

6.6.2. Αποτελέσματα EDS μεμβρανών χημικής τροποποίησης

Στο Σχήμα 59 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της EDS ανάλυσης κατά μήκος μιας εγκάρσιας τομής της κυλινδρικής μεμβράνης ως συνάρτηση της απόστασης από το στρώμα νανοδιήθησης. Πυρίτιο ανιχνεύθηκε σε βάθος περίπου 600 μm, για τη μεμβράνη Al/5/s/OH7/alg/CF, υποδεικνύοντας ότι η αντίδραση σιλανοποίησης δεν έλαβε χώρα μόνο στην περιοχή του στρώματος νανοδιήθησης αλλά και στο υποκείμενο μακροπορώδες στρώμα. Το ανθρακικό περιεχόμενο της προερχόμενης από διήθηση / σταυροδέσμησης μεμβράνης (Al/5/alg/FT), είναι υψηλότερο αυτής της σιλανοποίησης/αντίδρασης αλγινικών (Al/5/s/OH7/alg/CF). Τα αποτελέσματα αυτά ελήφθησαν ακριβώς μετά την παρασκευή των μεμβρανών, η μεμβράνη που τροποποιήθηκε με χημική εναπόθεση, όπως θα δειχθεί παρακάτω, επέδειξε ενισχυμένη σταθερότητα και συγκράτησε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα αλγινικών μετά την έκθεσή της σε επαναλαμβανόμενους κύκλους πειραμάτων απομάκρυνσης μετάλλων και κύκλων αναγέννησης με οξύ.



Σχήμα 59: Ανάλυση EDS της κατακόρυφης τομής των φυσικά με αλγινικό οξύ εμποτισμένων και των χημικά με σιλάνιο τροποποιημένων μεμβρανών.

6.6.3. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης- επιφανειακής τιτλοδότησης

Στην περίπτωση των σιλανοποιημένων δειγμάτων με χαμηλό αρχικό πληθυσμό υδροξυλίων επιφανείας όπως τα Al5/C6/HC και Al5/w/C6/HC, το προβλεπόμενο θεωρητικά C% περιεχόμενο μετά τη σιλανοποίηση είναι σε συμφωνία με τη στοιχειακή ανάλυση (Πίνακας 15), υποδεικνύοντας την ευστάθεια της υπόθεσης ότι τα μόρια χλωροσιλανίου δένονται στην επιφάνεια μόνο με μία εκ των αλκόξυ-ομάδων τους. Σε περιπτώσεις υψηλού υδροξυλικού περιεχομένου, όπως τα δείγματα Al5/m/C6/HC και Al5/s/C6/HC, η εγγύτητα των πυκνά τοποθετημένων υδροξυλίων επιτρέπει τη σύνδεση κάθε σιλανίου με περισσότερες της μίας αλκόξυ ομάδας, γεγονός που εξηγεί τις σημαντικά χαμηλότερες πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές C %, συγκριτικά με τις θεωρητικά προβλεπόμενες.

Τα χλωροσιλανοποιημένα δείγματα, χαμηλής αρχικής πυκνότητας υδροξυλίων (Al5/C6/HC, Al5/a/C6/HC) επέδειξαν αμελητέα απομάκρυνση αλγινικών κατά την επεξεργασία τους με υδατικό διάλυμα αλγινικού οξέως (Πίνακας 15 Al5/a/C6/HC/αλγ/FT και Al5/C6/HC/αλγ/FT). Πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι ότι στην περίπτωση της χαμηλής κάλυψης με σιλάνιο, η επακόλουθη επαφή με υδατικό διάλυμα υδρολύει τις μη αντιδρώσες αλκόξυ ομάδες και έτσι τα δεσμευμένα σιλάνια που βρίσκονται σε γειτονικές θέσεις, πολυμερίζονται επί της επιφανείας (Σχήμα 60α.) Έτσι, όλες οι αλκόξυ-ομάδες που μετατρέπονται σε υδροξυλικές καταναλώνονται για τον πολυμερισμό του σιλανίου και δεν υπάρχουν διαθέσιμες ομάδες για τα ερχόμενα μόρια αλγινικού. Αντιθέτως, για τα δείγματα που χαρακτηρίζονταν από υψηλό αρχικό πληθυσμό υδροξυλίων, η στοιχειακή ανάλυση έδειξε υψηλότερο ανθρακικό περιεχόμενο μετά την αντίδραση με αλγινικά (Πίνακας 15, Al5/δ/C6/HC/αλγ/FT, Al5/μ/C6/HC/αλγ/FT). Στην περίπτωση αυτή, τα σιλάνια καταναλώνουν όλες ή δύο από τις αλκόξυ-ομάδες τους για να

συνδεθούν με την κεραμική επιφάνεια και η σιλανοποιημένη επιφάνεια διαμορφώνεται όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 60b. Εκεί γειτονικά σιλάνια εξακολουθούν να διατηρούν κάποια από τις αλκόξυ-ομάδες τους, αλλά δε γειτνιάζουν μεταξύ τους ώστε να συμβεί πολυμερισμός μέσω υδρόλυσης προκαλούμενης από την επαφή με το υδατικό διάλυμα αλγινικού οξέος. Έτσι, οι πολυσακχαρίτες που πλησιάζουν την επιφάνεια, δένονται ομοιοπολικά μέσω των ομάδων υδροξυλίων τους με τις σιλανόλες που προκύπτουν από την υδρόλυση (Σχήμα 60b).

Στην περίπτωση του επόξυ-σιλανίου, η κατάσταση γίνεται πιο πολύπλοκη εξαιτίας της ισχυρής τάσης για διάνοιξη και αντίδραση του εποξεικού δακτυλίου. Οι αντιδράσεις δέσμευσής του στην επιφάνεια της μεμβράνης μπορούν να λάβουν χώρα είτε μέσω των αλκόξυ ομάδων, είτε μέσω των σχηματιζόμενων με τη διάνοιξη του δακτυλίου διολών και η επιλογή εξαρτάται έντονα από την οξύτητα του διαλύματος. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι αδύνατον να γίνει ταυτόχρονη κατανάλωση και των τριών αλκόξυ-ομάδων κατά τη δέσμευση του σιλανίου επί της επιφάνειας και ιδιαίτερα στην περίπτωση που η επιφάνεια έχει υποστεί μέτρια ενεργοποίηση. Οι μη συμμετέχουσες σε αντιδράσεις αλκόξυ-ομάδες μπορούν να παραμείνουν ελεύθερες, είτε να πάρουν μέρος σε αντιδράσεις πολυμερισμού. Επίσης, οι γειτονικές διόλες που προκύπτουν από τη διάνοιξη του εποξεικού δακτυλίου του επόξυ-σιλανίου μπορούν επίσης να αντιδράσουν με τα Al-OH της επιφανείας της αργιλίας προς σχηματισμό εστερικών δεσμών.

Το προσδιοριζόμενο από στοιχειακή ανάλυση ανθρακικό περιεχόμενο στο σιλανοποιημένο με επόξυ-σιλάνιο δείγμα Al/5/C9/HC είναι μόλις 0,12 % (Πίνακας 15), πολύ χαμηλότερο του θεωρητικά προβλεπόμενου από τον πληθυσμό των επιφανειακών υδροξυλίων της μη ενεργοποιημένης γ-αργιλίας (0,29 %). Αυτό αποδεικνύει την υπόθεση ότι λόγω των συνθηκών pH που επικρατούσαν κατά την σιλανοποίηση, έλαβε χώρα διάνοιξη του εποξεικού δακτυλίου που οδήγησε στην κάλυψη επιφανείας με τρόπο όπως αυτός που φαίνεται στο Σχήμα 61a. Τα μόρια σιλανίου προσκολλώνται στην επιφάνεια τόσο μέσω των μεθόξυ-ομάδων τους, όσο και μέσω των διολών σχηματίζοντας δεσμούς Al-O-Si και γλυκοαιθερικούς δεσμούς Al-O-C αντίστοιχα. Το άνοιγμα του εποξεικού δακτυλίου, ειδικά όταν εργαζόμαστε με οργανικούς διαλύτες, αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία [100, 123, 124].

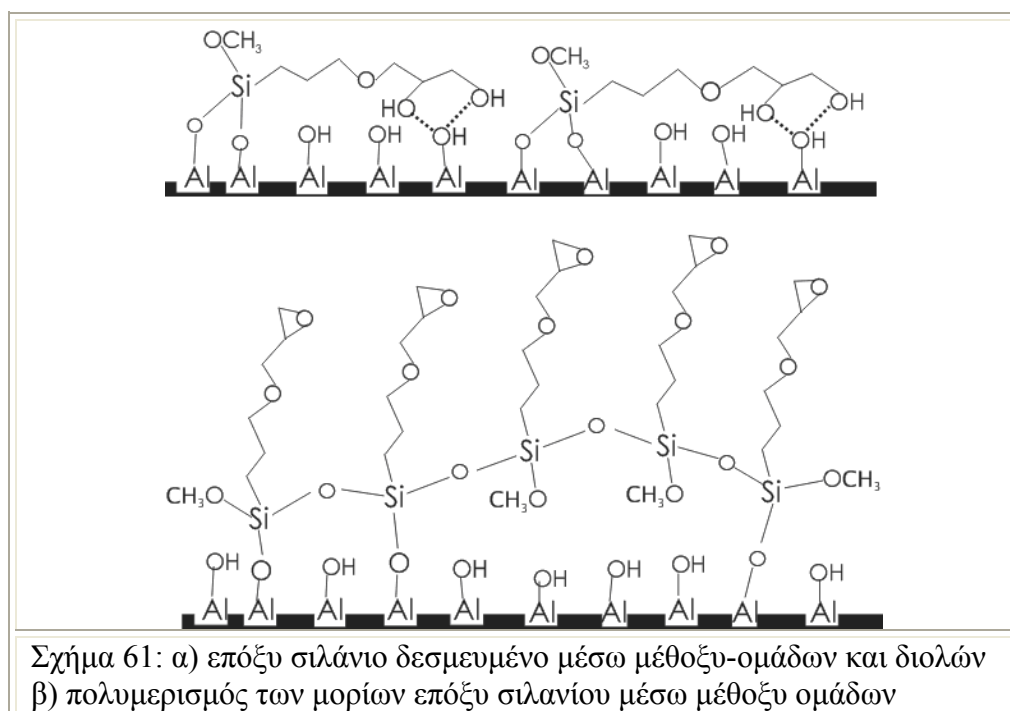
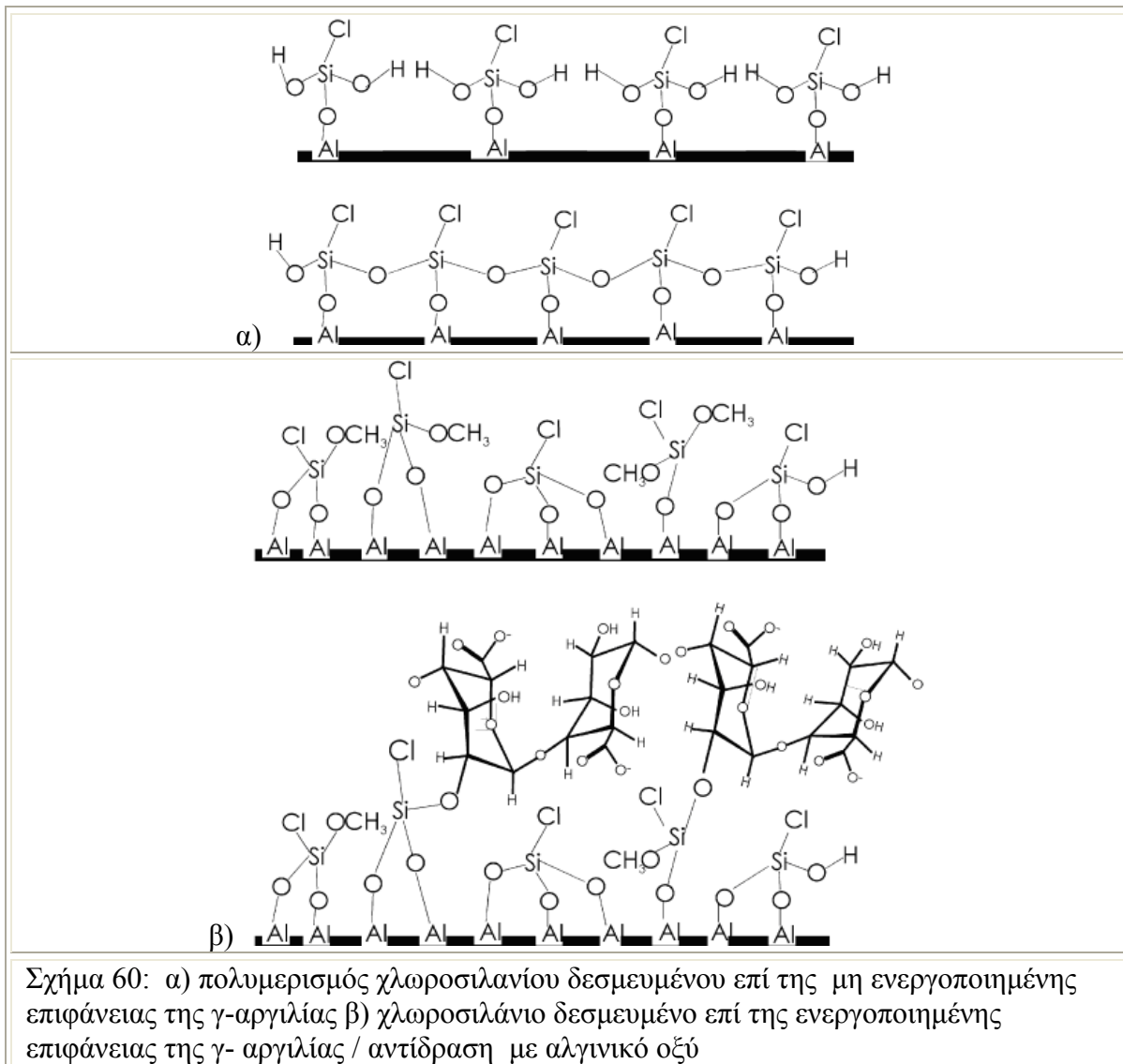
Εξαιτίας αυτού, εφαρμόστηκε μία εντελώς διαφορετική διαδικασία σιλανοποίησης, βασισμένη στη χρήση υδατικών διαλυμάτων επόξυ-σιλανίου με pH=7 και pH=8,5, το δεύτερο ρυθμισμένο με διάλυμα NaOH 1N. Στόχος ήταν η αποφυγή της διάνοιξης του εποξεικού δακτυλίου κατά τη φάση της δέσμευσης του σιλανίου επί της επιφανείας. Ο Πίνακας 16 περιέχει τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης επιφανείας του σιλανοποιημένου δείγματος. Εμφανίζονται τα αποτελέσματα τιτλοδότησης μέχρι το τελικό σημείο του

δείκτη κρυσταλλικό βιολετί (crystal violet) [125] για τον προσδιορισμό των εποξεικών δακτυλίων και τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης με τη μέθοδο οξειδωσης με υπεριοδικά ιόντα [100] για τον προσδιορισμό των διολών. Για λόγους σύγκρισης, ο Πίνακας 16 παρουσιάζει και το ανθρακικό περιεχόμενο των δειγμάτων, όπως αυτό προσδιορίστηκε από τη στοιχειακή ανάλυση και από την τιτλοδότηση του εποξεικού δακτυλίου.

Τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης έδειξαν ότι το 80–90 % της ποσότητας του χημικά συνδεδεμένου επόξυ-σιλανίου διατήρησε άθικτο τον εποξεικό του δακτύλιο κατά την προαναφερθείσα διαδικασία σιλανοποίησης. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν ανθρακικό περιεχόμενο της τάξεως του 0,32 % και 0,9 % για τα Al/5/s/C9/OH7/CF και Al/5/s/C9/OH8,5/CF δείγματα αντίστοιχα, το οποίο υπολείπεται κατά πολύ της θεωρητικά προβλεπόμενης τιμής 1,83 % (Πίνακας 15). Εξαιτίας της υψηλής πυκνότητας εποξεικών δακτυλίων, η πορεία σιλανοποίησης όπως εμφανίζεται στο Σχήμα 61α δεν είναι εφικτή και μια διαμόρφωση της χημικής σύνδεσης του επόξυ-σιλανίου όπως αυτή στο Σχήμα 61β φαίνεται πιο πιθανή. Στην περίπτωση αυτή, στο pH του υδατικού διαλύματος προτιμάται η ταχεία υδρόλυση και ο πολυμερισμός των μορίων επόξυ-σιλανίου μέσω των μεθόξυ ομάδων τους. Καθώς, τα ογκώδη πολυμερισμένα σιλάνια πλησιάζουν την επιφάνεια αργιλίας, στερεοχημικοί περιορισμοί τα αναγκάζουν σε διευθετήσεις ανάλογες αυτές του σχήματος 61β. Τα επιφανειακά υδροξύλια δεν έχουν καταναλωθεί πλήρως λόγω στερεοχημικών περιορισμών μεταξύ των ογκωδών σιλανίων. Μια περίσσεια εποξεικών δακτυλίων παραμένει διαθέσιμη για διάνοιξη (διάλυμα αλγινικού pH = 4,5) και η σύνδεση με τα σάκχαρα του αλγινικού οξέως επιβεβαιώνεται από το ανθρακικό περιεχόμενο του 0,56 % που προσδιορίζει η στοιχειακή ανάλυση του δείγματος Al/5/s/C9/OH7/alg/CF (Πίνακας 15). Κατά συνέπεια, τα σιλανοποιημένα με διαλύτη νερό δείγματα είχαν αυξημένο αλγινικό φορτίο, εξαιτίας της αντίδρασής του τις γειτονικές διόλες και, όπως θα δειχθεί και τις επόμενες παραγράφους, τις καλύτερες επιδόσεις σε απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων.

Πίνακας 16: Πειραματικά προσδιοριζόμενο ανθρακικό περιεχόμενο

	περιεχόμενο C από στοιχειακή (%)	συγκέντρωση εποξεικών από στοιχειακή (mol/g)	συγκέντρωση εποξεικών από τιτλοδότηση (mol/g)	γειτονικές -OH από τιτλοδότηση (mol/g)	απόλεια εποξεικών (%)
Al/5/s/C9/OH7/CF	0,32	33,3	26,35	12,6	21
Al/5/s/C9/OH8,5/CF	0,9	93,7	87,9	3,1	6,2



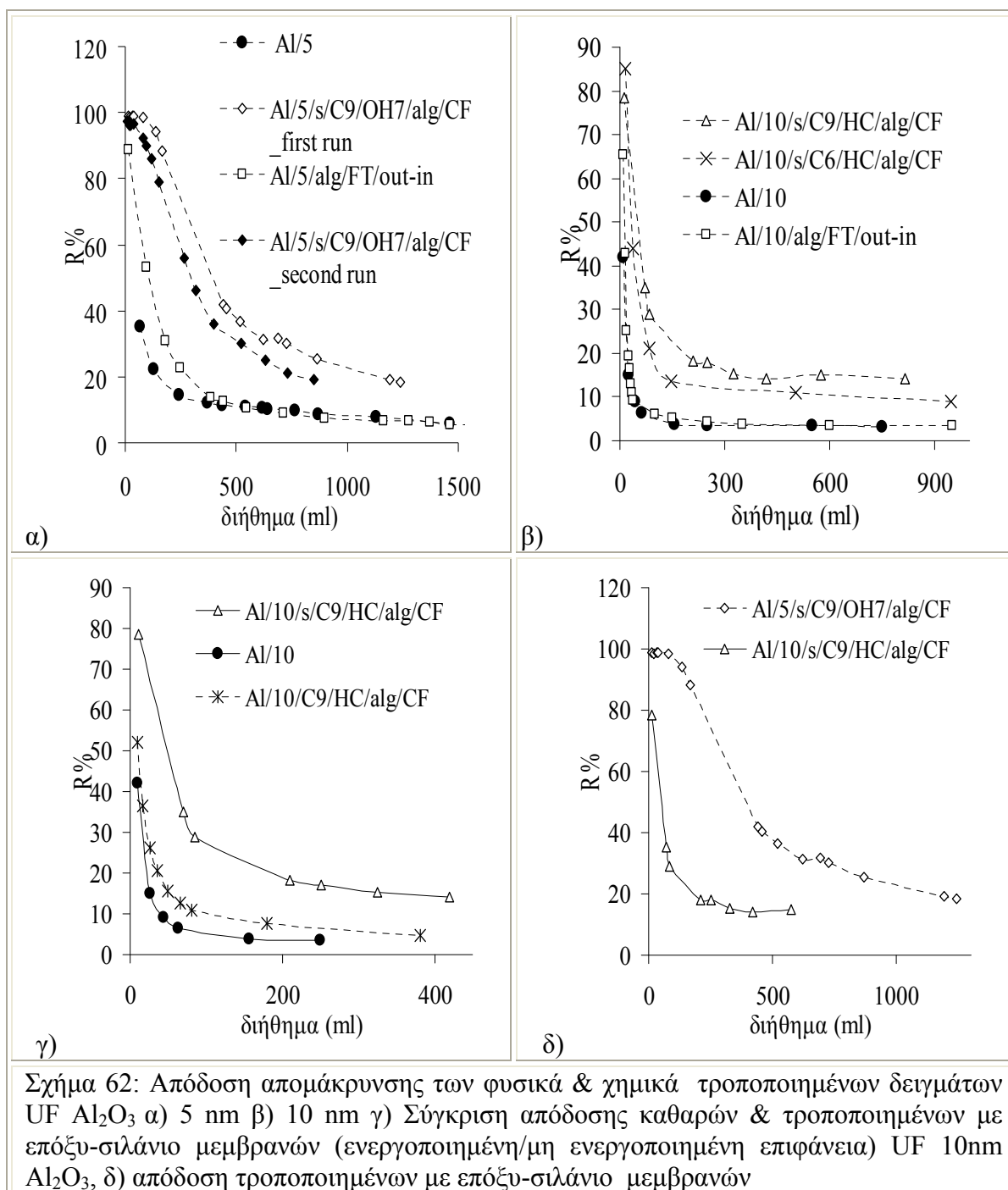
6.6.4. Αποτελέσματα διαπερατότητας νερού και απόδοσης απομάκρυνσης Cd²⁺ μεμβρανών ανεπτυγμένων με χημική τροποποίηση

Η απόδοση των χημικά τροποποιημένων μεμβρανών παρουσιάζεται στο Σχήμα 62, σε αντιπαράθεση με τις αποδόσεις των μη τροποποιημένων και κάποιων εκ των φυσικά εμποτισμένων μεμβρανών. Είναι εμφανές ότι η χημική τροποποίηση οδήγησε σε υβριδικά υλικά με σαφώς βελτιωμένες επιδόσεις. Η τροποποιημένη με εποξυ-σιλάνιο σε διαλύτη νερό μεμβράνη (Al/5/s/C9/OH7/alg/CF), επέδειξε την καλύτερη επίδοση. Ο παράγων απομάκρυνσης Cd²⁺ R% ήταν 100 % για τα πρώτα 100 mL διηθήματος, ενώ μετά από 1500 mL, η απόδοση της ταυτίζεται με αυτή της αρχικής γ-αργιλίας 5 nm (Al/5).

Εύκολα συμπεραίνει κανείς ότι η βελτίωση της επίδοσης της μεμβράνης οφείλεται στο υψηλό φορτίο της σε βιοπολυμερές, στοιχείο που με τη σειρά του οφείλεται στην προφύλαξη του εποξεικού δακτυλίου από άνοιγμα κατά τη διαδικασία σιλανοποίησης. Το ανθρακικό περιεχόμενο αυτής της μεμβράνης ήταν 0,56 %, όπως προσδιορίστηκε από στοιχειακή ανάλυση (Πίνακας 15). Υπολογίζεται ότι 0,32 % που μετρούμενου άνθρακα προέρχεται από το εποξυ-σιλάνιο της επιφανείας (Al/5/s/C9/OH7/CF, Πίνακας 15) και το υπόλοιπο 0,24 % από το αλγινικό οξύ. Το αντίστοιχο ανθρακικό περιεχόμενο των σιλανοποιημένων σε χλωροφόρμιο μεμβρανών ήταν 0,29 % (Al/5/s/C6/HC/alg/FT, Πίνακας 15), εκ του οποίου 0,17 % προέρχεται από το χλωροσιλάνιο (Al/5/s/C6/HC, Πίνακας 15) και το 0,12 % από το αλγινικό οξύ. Στο Σχήμα 62δ, γίνεται μια συγκριτική παρουσίαση της εξέλιξης του παράγοντα απομάκρυνσης R% για τις δυο τροποποιημένες με εποξυ-σιλάνιο μεμβράνες, απ' όπου φαίνονται οι συνέπειες της χρήσης νερού, αντί οργανικού διαλύτη. Όπως έχει ήδη δειχθεί (Πίνακας 13) τα χημικά σταθεροποιημένα αλγινικά κατακρατούνται ποσοτικά επί των μεμβρανών και οδηγούν σε υψηλότερο πολυμερικό φορτίο. Η ποσότητα των αλγινικών που αποκολλήθηκε (Πίνακας 13 στήλες 5–9) προσδιορίστηκε με TOC στις εκροές. Το φορτίο σιλανίου και αλγινικού (στήλες 2 και 3) υπολογίστηκε από ισοζύγιο μάζας (σχέση 26), βάσει της διαδικασίας του περιγράφηκε στην παράγραφο 6.3.3.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι στην περίπτωση της χημικά τροποποιημένης μεμβράνης Al/5/C9/OH7/alg/CF, η προκύπτουσα από εφαρμογή ισοζυγίου μάζας τιμή για το ολικό ανθρακικό φορτίο (σιλάνιο & αλγινικό, στήλες 2 και 3) είναι μικρότερη εξαιτίας της αποκόλλησης του μη-δεσμευμένου σιλανίου κατά την αντίδραση με το αλγινικό οξύ. Η ποσότητα των ομοιοπολικά δεσμευμένων αλγινικών (στήλη 4) υπολογίστηκε με χρήση των αποτελεσμάτων της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων Al/5/δ/C9/OH7/CF και Al/5/δ/C9/OH7/alg/CF. Ο λόγος σιλάνιο/αλγινικό είναι ίσος με 1,33 (0,32 / 0,24), ο οποίος βάσει της στοιχειομετρίας των μορίων γίνεται λόγος μαζών άνθρακα ίσος με 1,26. Είναι εμφανές ότι πριν την έναρξη του 2^{ου} πειράματος, που όπως έχει αναφερθεί, είναι

περισσότερο αντιπροσωπευτικό της απόδοσης της μεμβράνης, οι χημικά τροποποιημένες μεμβράνες έχουν συγκρατήσει 6 φορές μεγαλύτερη ποσότητα βιοπολυμερούς .



Σχήμα 62: Απόδοση απομάκρυνσης των φυσικά & χημικά τροποποιημένων δειγμάτων UF Al₂O₃ α) 5 nm β) 10 nm γ) Σύγκριση απόδοσης καθαρών & τροποποιημένων με επόξυ-σιλάνιο μεμβρανών (ενεργοποιημένη/μη ενεργοποιημένη επιφάνεια) UF 10nm Al₂O₃, δ) απόδοση τροποποιημένων με επόξυ-σιλάνιο μεμβρανών

7. Αποτελέσματα Υβριδικών Μεμβρανών NF-UF / Φωτοκατάλυσης

Για την ανάπτυξη των φωτοκαταλυτικών μεμβρανών τιτανίας εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις της τεχνικής Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (CVD). Η πρώτη περιελάμβανε την πυρολυτική αποδόμηση ατμών TTIP και σχηματισμό νανοσωματιδίων TiO_2 μέσω ομογενών αντιδράσεων στην αέρια φάση, ακολουθούμενων από συγκρούσεις μεταξύ των ενδιάμεσων αντιδράσεων. Τα ανεπτυγμένα νανοσωματίδια επικαθόνται στην επιφάνεια των κυλινδρικών μεμβρανών γ-αργιλίας, είτε μέσω διάχυσης (τα μικρότερα), είτε μέσω θερμοφόρησης (τα μεγαλύτερα), συμπεριφορά εξαρτώμενη από το εκάστοτε θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης. Στην εναλλακτική προσέγγιση αποδόθηκε ο όρος 'χημική εναπόθεση διαδοχικών στρωμάτων'. Αυτή περιελάμβανε αρχικά τη χημική ή φυσική ρόφηση ατμών TTIP στην επιφάνεια της μεμβράνης και την εν συνεχεία διάσπασή του και πολυμερισμό επί της επιφάνειας, μέσω ετερογενών επιφανειακών αντιδράσεων υπό ήπιες οξειδωτικές συνθήκες, που δημιουργούσαν νέες ενεργές θέσεις ρόφησης για καινούριες επικαθίσεις.

Σημαντικές καινοτομίες εισήχθησαν όσον αφορά τόσο την εναπόθεση όσο την αποτίμηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των μεμβρανών.

➤ Υπέρλεπτα, φωτοκαταλυτικά ενεργά υμένα TiO_2 εναποτέθηκαν και στις δύο πλευρές της κυλινδρικής μεμβράνης ούτως ώστε να γίνει πλήρης εκμετάλλευση των διαθέσιμων εξωτερικών επιφανειών.

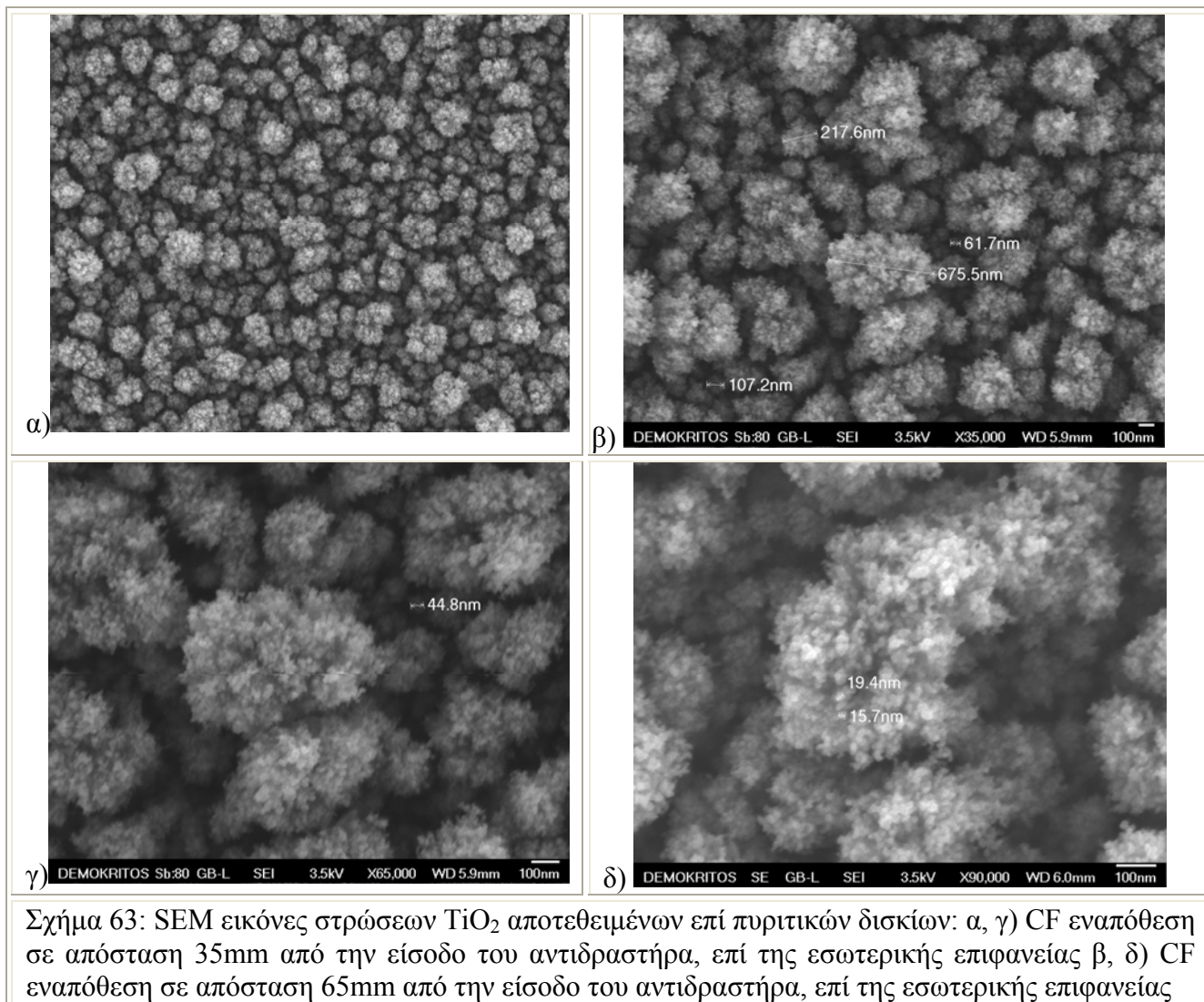
➤ Η απόδοση των ανεπτυγμένων μεμβρανών σε ότι αφορά τη νανοδιήθηση και φωτοκαταλυτική διάσπαση ενός τυπικού οργανικού ρύπου όπως το 'Πορτοκαλόχρουν του Μεθυλίου' αποτιμήθηκε για πρώτη φορά σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής υπό UV ακτινοβολία. Οι μεμβράνες αποδείχθηκαν εξαιρετικά αποτελεσματικές στην αποδόμηση του ρύπου ενώ ταυτόχρονα αποφεύχθηκε η δημιουργία συμπυκνώματος στην πλευρά απομάκρυνσης του αντιδραστήρα καθώς και η πτώση της διαπερατότητας λόγω της εναπόθεσης ρύπου στις επιφάνειες νανοδιήθησης και υπερδιήθησης.

Μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις κατά την ανάπτυξη των μεμβρανών φωτοκατάλυσης ήταν να επιτευχθεί η βέλτιστη συσχέτιση μεταξύ διαπερατότητας και απόδοσης, παραμέτρων που εξαρτώνται από την ποσότητα της τιτανίας. Είναι γνωστό ότι αύξηση της ποσότητας του καταλύτη για δεδομένο όγκο αποβλήτου, οδηγεί σε αύξηση στην απόδοση φωτοδιάσπασης των ρύπων. Ταυτόχρονα όμως, και κυρίως σε διεργασίες μεμβράνης, η αύξηση της ποσότητας και επομένως του πάχους του φωτοκαταλυτικού υμενίου οδηγεί σε ελάττωση της διαπερατότητας καθιστώντας τη διεργασία οικονομικά μη βιώσιμη, παρά την αποτελεσματικότητά της. Για το λόγο αυτό, στόχο της παρούσας

διατριβής αποτέλεσε η δημιουργία εξαιρετικά λεπτού στρώματος φωτοκαταλυτικά ενεργής TiO_2 , αυξημένου πορώδους και υδροφιλικότητας.

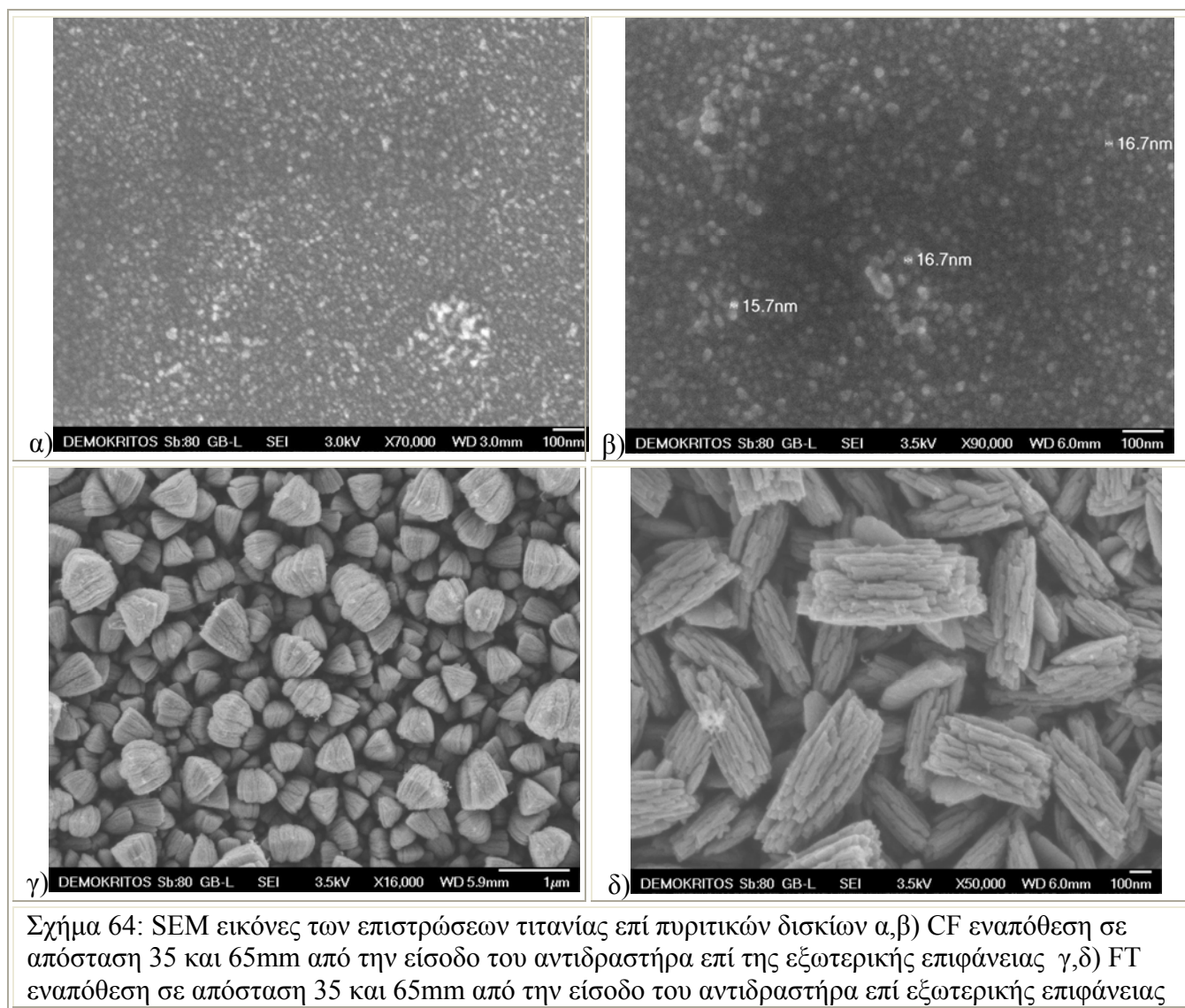
7.1. Μεμβράνες Τιτανίας ανεπτυγμένες με εναπόθεση σωματιδίων

7.1.1. Απεικονίσεις SEM



Το Σχήμα 63 παρουσιάζει φωτογραφίες SEM δισκίων πυριτίου (silicon wafers) που τοποθετήθηκαν στην εσωτερική επιφάνεια μιας από τις προς τροποποίηση μεμβράνες, σε θέσεις που αντιστοιχούσαν σε απόσταση 35 και 65 mm από την είσοδο του αντιδραστήρα CVD και υπέστησαν διαδοχική επεξεργασία με τεχνικές εφαιπτομενικής και κατά μέτωπο ροής. Από τη σύγκριση των εικόνων προκύπτει η ομοιομορφία της εσωτερικής επικάλυψης κατά μήκος του αντιδραστήρα. Στο Σχήμα 63γ,δ διακρίνεται στο βάθος της εικόνας, στρώμα αποτελούμενο από σωματίδια TiO_2 , ομοιόμορφης διαμέτρου (40 - 60 nm), καλυμμένα από μεγαλύτερα, αλλά όχι πυκνά αποτεθειμένα συσσωματώματα μεγέθους περί τα 500 nm, στοιχείο που υποδεικνύει ότι κατά τη διεργασία CVD συνέβαινε ταυτόχρονη απόθεση παραγόμενων σωματιδίων TiO_2 και μη καταναλωθέντος

ατμού TTIP. Υποθετικά, τα μεγαλύτερα σωματίδια (500 nm) θα πρέπει να σχηματίστηκαν κατά το στάδιο εφαρμογής της τεχνικής FT/CVD, οπότε και εξαιτίας της αυξημένης παραμονής ατμού στον αντιδραστήρα, αναπτύχθηκαν κάποιοι, προεξέχοντες από το ομοιογενές στρώμα εναπόθεσης, αρχικοί δενδρικοί σχηματισμοί. Οι δενδρίτες αυτοί, συνέχιζαν να μεγαλώνουν σε βάρος του υποκείμενου ομοιογενούς στρώματος λόγω του ότι μπορούσαν να δεσμεύουν με ευκολία πρόδρομα συστατικά TiO_2 (ατμό TTIP και ενδιάμεσα διάσπασης) από την εισερχόμενη στον αντιδραστήρα αέρια φάση.



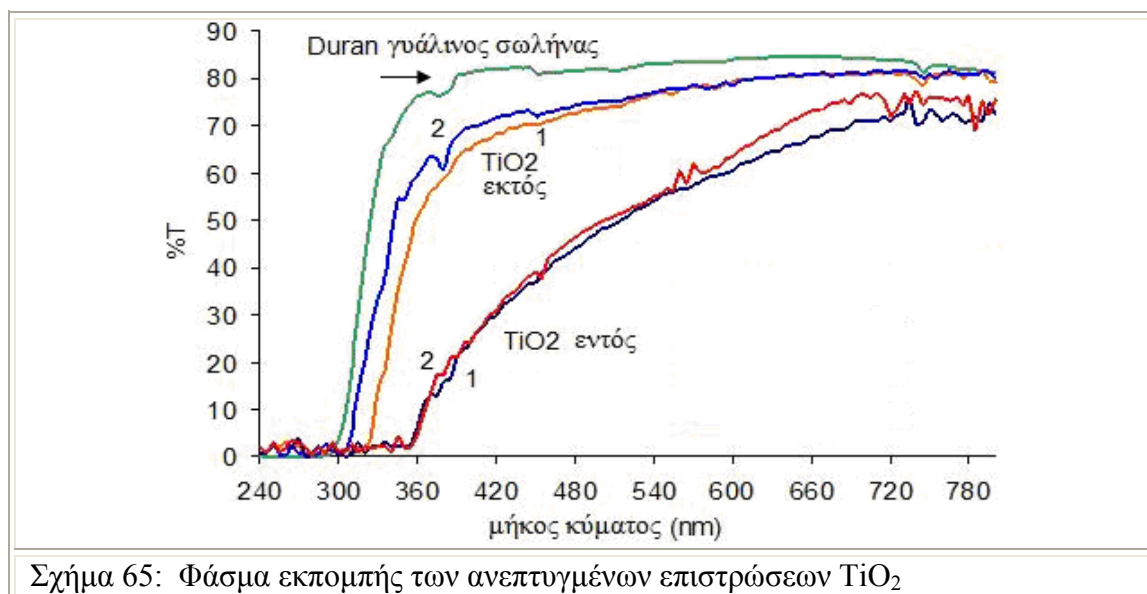
Στα Σχήμα 64α,β παρουσιάζεται η εικόνα εναπόθεσης σε πυριτικά δισκία τοποθετημένων στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης, σε θέσεις που αντιστοιχούσαν σε αποστάσεις 35 και 65 mm από την είσοδο του αντιδραστήρα. Οι δομές αυτές αναπτύχθηκαν κατά την εφαρμογή της τεχνικής CF/CVD. Όπως φαίνεται στο θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα (Σχήμα 25 α), η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της θερμής επιφάνειας της μεμβράνης και της ψυχρότερης αέριας φάσης δημιουργεί κινούσα δύναμη θερμοφόρησης με κατεύθυνση αντίθετη προς την εναπόθεση στην

επιφάνεια της μεμβράνης. Τα μεγαλύτερα σωματίδια κινούμενα υπό την επίδραση της δύναμης θερμοφόρησης, υπερνικούν την ταχύτητα διάχυσης και απομακρύνονται από την επιφάνεια της μεμβράνης, προς τα ψυχρότερα μέρη του αντιδραστήρα. Μόνο τα πολύ μικρά σωματίδια (< 20 nm) αποκτούν ταχύτητα διάχυσης που υπερβαίνει την ταχύτητα θερμοφόρησης και μπορούν να επικαθίσουν στην επιφάνεια. Η περαιτέρω επεξεργασία με ροή FT (ο ατμός έχει εξολοκλήρου καταναλωθεί σε αντιδράσεις στην αέρια φάση), είχε ως αποτέλεσμα δομές σαν αυτές των εικόνων του Σχήμα 64 γ,δ, όπου η μορφολογία των αποθέσεων απέχει πολύ από την προηγούμενη μορφή και μοιάζει να αποτελείται από μεγάλα σωματίδια προκύπτοντα από συνενώσεις μικρότερων εξαιτίας συγκρούσεων στην αέρια φάση. Η μορφολογία δειγμάτων που απέχουν μόλις 3 cm κατά μήκος του αντιδραστήρα CVD διαφέρει αισθητά, αποκαλύπτοντας την ανομοιογένεια που εμφανίζουν τα αποθεθειμένων στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης στρώματα.

7.1.2. Αποτελέσματα φασματοσκοπίας UV-Vis

Για τη μελέτη της μορφολογίας των επικαθίσεων TiO_2 με φασματοσκοπικές μεθόδους και προκειμένου να μην καταστρέφουμε κάθε φορά τις αναπτυγμένες κεραμικές μεμβράνες, η τεχνική CF/CVD εφαρμόστηκε στην τροποποίηση σωλήνων βοριοπυριτικής υάλου (pyrex), διαστάσεων αντίστοιχων με αυτές των μεμβρανών. Όπως τονίστηκε νωρίτερα, μία από τις πρωτοτυπίες της παρούσας διατριβής ήταν η ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών υμενίων και στις δύο επιφάνειες κάθε μεμβράνης. Για το λόγο αυτό, και για να είναι εφικτή η φασματοσκοπική μελέτη κάθε μια επιφάνειας ξεχωριστά, χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικοί υάλινοι σωλήνες στους οποίους η επικάλυψη υμενίου TiO_2 έγινε στην εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια, αντίστοιχα. Το Σχήμα 65 παρουσιάζει τα φάσματα εκπομπής UV-vis υάλινων σωλήνων που τροποποιήθηκαν σε συνθήκες αντίστοιχες με αυτές της μεμβράνης MA15Ti_2. Όπως φαίνεται (Σχήμα 65) η εσωτερική επιφάνεια του υάλινου σωλήνα και επομένως και της μεμβράνης, ήταν πλήρως καλυμμένη από συμπαγώς εναποθεθέντα νανοσωματίδια TiO_2 που απορροφούν όλη τη UV ακτινοβολία έως τα 360 nm. Τα δυο φάσματα που ελήφθησαν για την εσωτερική επιφάνεια (καμπύλες 1, 2 Σχήμα 65) αντιστοιχούν σε περιοχές που απείχαν μεταξύ τους 3 cm και εκτείνονταν εντός της θερμής ζώνης του αντιδραστήρα. Συμπεραίνεται ότι η εναπόθεση επί της εσωτερικής επιφάνειας της μεμβράνης είναι ομοιόμορφη καθ' όλο το μήκος του αντιδραστήρα, κάτι που δε φαίνεται να συμβαίνει και στην εξωτερική επιφάνεια. Ειδικότερα η εναπόθεση φθίνει προς την έξοδο του αντιδραστήρα (μπλε καμπύλη 2-Σχήμα 65) ως αποτέλεσμα της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της θερμότερης εξωτερικής επιφάνειας της μεμβράνης και της ψυχρότερης αέριας φάσης που σαρώνει τον δακτυλιοειδή χώρο του αντιδραστήρα CVD (Σχήμα 25). Αυτή η διαφορά θερμοκρασίας,

δημιουργούσε κινούσα δύναμη θερμοφόρησης δρώσα επί των νανοσωματιδίων με κατεύθυνση αντίθετη προς την εναπόθεση στην επιφάνεια της μεμβράνης. Ταυτόχρονα με την εναπόθεση στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης σημαντικό ποσοστό από τα παραγόμενα στην αέρια φάση νανοσωματίδια χανόταν λόγω της συν-απόθεσής τους στο κέλυφος του αντιδραστήρα CVD. Αντίστοιχη μελέτη των επικαθίσεων που αναπτύχθηκαν με εφαρμογή της τεχνικής ροής FT ήταν αδύνατον να πραγματοποιηθεί, καθώς ήταν αδύνατη η εφαρμογή της σε μη πορώδη υποστρώματα όπως οι σωλήνες βιοιοπυρρικής υάλου. Τα αποτελέσματα αναλύονται ακολούθως, σε συνδυασμό με τις τιμές διαπερατότητας αερίων κατά τη διάρκεια αλλά και μετά την τροποποίηση CVD.

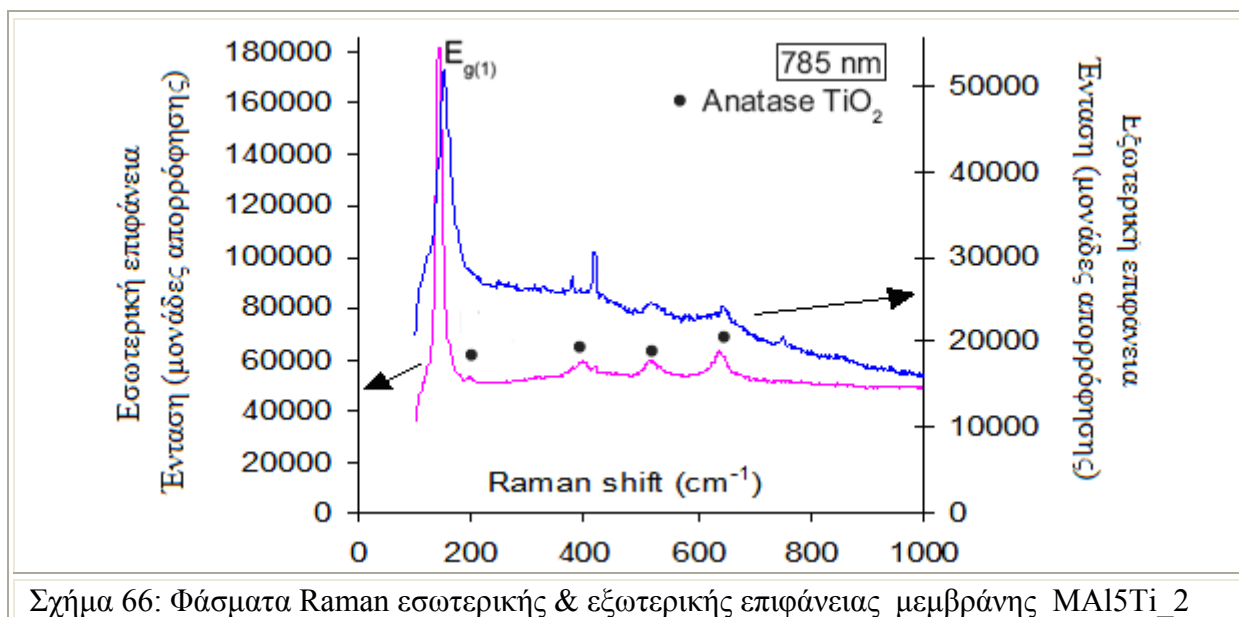


Σχήμα 65: Φάσμα εκπομπής των ανεπτυγμένων επιστρώσεων TiO₂

7.1.3. Αποτελέσματα Raman

Το Σχήμα 66 δείχνει τα φάσματα Raman των δυο επιφανειών της τροποποιημένης μεμβράνης MA15Ti_2 σε περιοχή που αντιστοιχεί στο κέντρο του αντιδραστήρα CVD. Όλες οι κορυφές αποδίδονται στην κρυσταλλική μορφή ανατάσης, την πιο ενεργή φωτοκαταλυτικά μορφή τιτανίας [126]. Παρατηρείται ότι η ένταση των κορυφών είναι ανάλογη της πυκνότητας των επικαθίσεων TiO₂ καθώς η ένταση κορυφών ανατάσης της εξωτερικής επιφάνειας της μεμβράνης είναι σαφώς ελαττωμένη σε σχέση με της εσωτερικής, γεγονός που συνάδει με την αραιή εναπόθεση νανοσωματιδίων TiO₂ στην εξωτερική επιφάνεια. Η ελάττωση της έντασης συνοδεύτηκε από σημαντική μετατόπιση και διαπλάτυνση της κύριας κορυφής E_g χαμηλής συχνότητας από τα 145 στα 152 cm⁻¹. Όσο μικρότερο το μέγεθος των σωματιδίων που αποτελούν το δείγμα μας, τόσο διευρύνεται η κορυφή, μετατοπιζόμενη ταυτόχρονα προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς (υψηλότερη συχνότητα). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [127] η θέση της κορυφής E_g

μπορεί να αντιστοιχηθεί σε μεγέθη κρυσταλλιτών ανατάσης που στη δική μας περίπτωση είναι της τάξης των 11 και 5 nm μπορούν να αποδοθούν στην ανατάση της εσωτερικής και της εξωτερικής επιφάνειας, αντίστοιχα.



Σχήμα 66: Φάσματα Raman εσωτερικής & εξωτερικής επιφάνειας μεμβράνης MA15Ti_2

7.1.4. Διαπερατότητα μεμβρανών νανοσωματιδίων TiO₂

Η διαπερατότητα He και N₂ σε (mol/m²/sec/Pa) υπολογίστηκε βάσει της σχέσης:

$$Pe = \frac{F}{S\Delta P} \times \frac{T_{stand}}{T_{meas}} \times \frac{P_{meas}}{P_{stand}} \times \frac{1}{60} \left(\frac{\text{min}}{\text{sec}} \right) \times \frac{1}{22400} \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) \times 10^4 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{m}^2} \right) \times \frac{1}{100} \left(\frac{\text{mbar}}{\text{Pa}} \right) \quad (28)$$

όπου F (mL/min) η ροή αερίου μετρημένη στην πλευρά διηθήματος της μεμβράνης, S (cm²) η ενεργός επιφάνεια της μεμβράνης, ΔP (mbar) η διαφορά πίεσης μεταξύ των πλευρών διηθήματος και συμπυκνώματος της μεμβράνης, T_{meas} (K) και P_{meas} (atm) η θερμοκρασία και η πίεση στις οποίες είναι μετρημένη η ροή, T_{stand} (K) και P_{stand} (atm) οι κανονικές συνθήκες 273 K και 1 atm.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 7.1.1 (Σχήμα 64α,β), η εναπόθεση σωματιδίων TiO₂ στην εξωτερική επιφάνεια των μεμβρανών κατά την εφαρμογή τεχνικής CF/CVD, οδήγησε στο σχηματισμό πορωδών επιστρώσεων αποτελούμενων από πολύ μικρά διαχεόμενα σωματίδια TiO₂, μεγέθους μικρότερου των 20 nm. Εξαιτίας της πολύ μικρότερης διαμέτρου των πόρων της μεμβράνης (5 nm), η επικάλυψη λάμβανε χώρα αποκλειστικά επί της εξωτερικής NF επιφάνειας (τα διαχεόμενα σωματίδια δεν είχαν πρόσβαση στη πορώδη δομή νανοδιήθησης). Αντίθετα, κατά την τροποποίηση της εσωτερικής επιφάνειας, τα κινούμενα υπό την επίδραση της δύναμης θερμοφόρησης, από τη θερμότερη αέρια φάση προς την ψυχρότερη επιφάνεια της μεμβράνης (Σχήμα 25β), σωματίδια, αν και πολύ μεγαλύτερου μεγέθους (>50 nm), είχαν τη δυνατότητα να

εισέλθουν στους μακροπόρους (2 μm) του υποστρώματος α -αργιλίας, τουλάχιστον κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας, πριν φράξουν τα στόμια των πόρων.

Από το μέγεθος των νανοσωματιδίων TiO_2 μπορεί να υπολογιστεί κατά προσέγγιση το μέγεθος πόρων του νεοσχηματισμένου στην εξωτερική επιφάνεια υμενίου (το ένα τρίτο του μεγέθους του σωματιδίου [128]). Στην περίπτωσή μας είναι 5 nm, ίδιο σχεδόν με του υποκείμενου NF υμενίου γ -αργιλίας. Κατά συνέπεια, ο μηχανισμός διάχυσης μέσα από τη μεμβράνη ελέγχεται εξίσου και από τα δύο υμένια νανοδιήθησης δηλαδή το υπάρχον γ -αργιλίας και το υπερκείμενο TiO_2 . Έτσι, η αρχική πτώση διαπερατότητας κατά την έναρξη της εναπόθεσης (Σχήμα 67), μπορεί να αποδοθεί στη μείωση του αρχικού επιφανειακού πορώδους και την επιβολή πρόσθετης αντίστασης στην συνολική ροή του αερίου, παρά στη στένωση των υπαρχόντων πόρων. Ο λόγος διαπέρασης He/N_2 (Πίνακας 17) πριν και μετά το CVD είναι περίπου ίσος με τον αριθμό Knudsen, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι πόροι των δύο υμενίων που ελέγχουν ταυτόχρονα τη διάχυση είναι στην περιοχή μεγέθους των μεσοπόρων (2-50 nm).

Ο Πίνακας 17 περιλαμβάνει τις ιδιότητες διαπέρασης υγρών και αερίων των αρχικών και τροποποιημένων με TiO_2 μεμβρανών και πληροφορίες επί της μάζας των υμενίων TiO_2 , καθώς και της κωδικής ονομασίας των δειγμάτων που θα χρησιμοποιείται στο εξής για τα πειράματα. Η μάζα TiO_2 υπολογίστηκε από τη σχέση 17. Πρέπει να σημειωθεί ότι υπολογιζόμενες ποσότητες, ειδικά της εξωτερικής επιφάνειας κατά την εφαρμογή της τεχνικής εφαπτομενικής ροής αντιπροσωπεύουν τη μέγιστη δυνατή εναποτιθέμενη ποσότητα. Όπως θα συζητηθεί αργότερα, εξαιτίας του ανταγωνιστικού φαινομένου της θερμοφόρησης, σημαντικό τμήμα των σχηματιζόμενων σωματιδίων TiO_2 κατακάθεται στις ψυχρές περιοχές του αντιδραστήρα CVD.

Πίνακας 17: Χαρακτηρισμός των μεμβρανών νανοσωματιδίων.

	MAI5	MAI5Ti_1	MAI5Ti_2	MAI5Ti_3
Μέγεθος πόρων (nm)	5	5	5	5
MWCO (kD)	7,5	7,5	7,5	7,5
Διαπέραση H_2O υπό UV [L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]	0,62 ± 0,02	0,24 ± 0,02	0,37 ± 0,02	
Διαπέραση H_2O σε σκότος [L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]	0,56 ± 0,01	0,20 ± 0,02	0,30 ± 0,01	
Διαπέραση He @ 600°C(cm/sec)	13,5 ± 0,3	2,9 ± 0,1	1,7 ± 0,3	1,8 ± 0,1
Διαπέραση N ₂ @ 600°C(cm/sec)	4,5 ± 0,5	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,69 ± 0,1
Pe (He) / Pe(N ₂)	3	2,9	2,43	2,6
πάχος εξωτερ επιφάνειας (μm)		< 4,5	< 3	< 5
πάχος εσωτερ επιφάνειας (μm)		1,5	2,8	5,5

Το Σχήμα 67 δίνει μια γενική άποψη της εξέλιξης της διαπερατότητας κατά τη διάρκεια του CVD για τις τρεις μεμβράνες που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης νανοσωματιδίων (NPG) από την αέρια φάση. Οι τιμές για τον x-άξονα υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη σχέση 17. Το Σχήμα 67α,β περιλαμβάνει τις τιμές διαπερατότητας N₂ και He που ελήφθησαν με μετρήσεις εφαπτομενικής ροής μετά την ολοκλήρωση κάθε κύκλου CVD. Η εξάρτηση της διαπέρασης N₂ και He από την ποσότητα TiO₂ (ή το χρόνο επεξεργασίας) για τις τρεις τροποποιημένες μεμβράνες ήταν σχεδόν πανομοιότυπη, γεγονός που υποδεικνύει την επαναληψιμότητα της τεχνικής.

Ενδιαφέρον συμπέρασμα που προκύπτει από τα Σχήμα 67α,β είναι ότι η επεξεργασία CF/CVD συνοδεύεται από πτώση της διαπερατότητας, η οποία είναι εμφανώς πιο έκδηλη όταν η εναπόθεση σωματιδίων συμβαίνει στην εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης. Η εναπόθεση φαίνεται πιο αποτελεσματική κατά τα πρώτα στάδια του CVD στην εσωτερική πλευρά, γεγονός που οφείλεται σε συνδυασμένη δράση διαφόρων παραγόντων όπως της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της επιφάνειας της μεμβράνης και του φέροντος αερίου ή της διαφοράς μεγέθους πόρων μεταξύ του υμενίου NF και του μακροπορώδους υποστρώματος. Στην εσωτερική πλευρά της μεμβράνης, ο ατμός TTIP δεν καταναλώνεται ολοκληρωτικά στις ομοιογενείς αντιδράσεις αέριας φάσης εξαιτίας της μέτριας θερμοκρασίας του φέροντος αερίου (445 °C). Ως εκ τούτου, συμβαίνει ταυτόχρονη εναπόθεση ατμού και νανοσωματιδίων (Σχήμα 63α,β). Σε αυτή τη μεικτή μορφή εναπόθεσης, ο ατμός δρα σαν μέσον διασύνδεσης των νανοσωματιδίων, κάνοντας το υμένιο συμπαγές, συγκρινόμενο με την περίπτωση μιας απλής επικάλυψης σωματιδίων.

Εξαιτίας της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της αέριας φάσης (445 °C) και της εσωτερικής επιφάνειας της μεμβράνης (442 °C), σχεδόν όλα τα ανεπτυγμένα μεγαλύτερα σωματίδια (> 20nm) εναποτίθενται υπό την επίδραση της κινούσας δύναμης θερμοφόρησης. Επιπλέον, τα σωματίδια είναι ικανά να εισέλθουν στην πορώδη δομή του μακροπορώδους υποστρώματος και να μπλοκάρουν αποτελεσματικά τους πόρους, οδηγώντας σε σημαντική ελάττωση της διαπερατότητας κατά τα αρχικά στάδια επεξεργασίας. Όταν δεν υπάρχει πρόσβαση πλέον στους μακροπόρους, τα νέα παραγόμενα νανοσωματίδια εξακολουθούν να αποτίθενται στην επιφάνεια σχηματίζοντας εκτεταμένο υμένιο. Για το λόγο αυτό ο ρυθμός διαπέρασης συνεχίζει να ελαττώνεται αλλά με λιγότερο έντονο ρυθμό σε σχέση με το αρχικό στάδιο (Σχήμα 67α,β).

Δεδομένης της μη ολοκληρωτικής κατανάλωσης τους ατμού στις ομοιογενείς αντιδράσεις αέριας φάσης, σχηματίζονται δενδρικές δομές, οι οποίες δρουν σαν θέσεις προσρόφησης για τον νέο-εισερχόμενο στον αντιδραστήρα ατμό και αρχίζουν να αναπτύσσονται εκτενώς εις βάρος της δημιουργίας υμενίου νανοσωματιδίων (Σχήμα 63 α,β). Από την άλλη, η υψηλότερη θερμοκρασία της εξωτερικής επιφάνειας της μεμβράνης

(450 °C), συγκρινόμενη με αυτή του αερίου ρεύματος που φέρει τον ατμό TTIP στο δακτυλιοειδή χώρο του αντιδραστήρα (446 °C), προκαλεί κινούσα δύναμη θερμοφόρησης με κατεύθυνση αντίθετη προς την εναπόθεση. Έτσι, μόνο σωματίδια με υψηλή ταχύτητα διάχυσης (μικρού μεγέθους) μπορούν να ξεπεράσουν την ανταγωνιστική δύναμη θερμοφόρησης ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ή $\nabla T = 10\text{K/cm}$) και να εναποτεθούν επί της μεμβράνης. Η θερμοφόρηση δρα επί των στερεών σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο της μέσης ελεύθερης διαδρομής των μορίων του αερίου που τα περιβάλλει, η οποία είναι 180 nm για το N_2 σε 1 atm και 773 K. Η ταχύτητα θερμοφόρησης υπολογίστηκε από τη σχέση

$$V_{th} = \frac{-0.55\eta\nabla T}{\rho_g T} \quad (29)$$

όπου, η το ιξώδες του αερίου (Pa s) και ρ_g η πυκνότητα (kg/m^3) και βρέθηκε 6×10^{-5} m/sec για σωματίδια μεγέθους 5 ως 170 nm. Ως εκ τούτου, για να συμβεί εναπόθεση απαιτείται ταχύτητα διάχυσης πολύ άνω των 6×10^{-5} m/sec και αυτό μεταφράζεται σε σωματιδιακό μέγεθος πολύ κάτω των 20 nm [129, 130]. Υπό τις συνθήκες αυτές, πολλά από τα σχηματισμένα στην αέρια φάση σωματίδια, εξακολουθούν να αναπτύσσονται μέσω συγκρούσεων και να επικάθονται περαιτέρω στην ψυχρή έξοδο του αντιδραστήρα, ενώ μόνο ένα μικρό ποσοστό αυτών (διαχεόμενα σωματίδια < 20 nm) φτάνουν στην επιφάνεια της μεμβράνης. Επίσης ένα κλάσμα των μικρών νανοσωματιδίων διάχυσης χάνεται και μέσω της επικάθισής τους στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Για τους λόγους αυτούς η πτώση της διαπεράσεως, σαν συνάρτηση του χρόνου, είναι ομαλή, ακόμα και κατά το αρχικό στάδιο της επεξεργασίας ροής CF επί της εξωτερικής επιφάνειας της μεμβράνης. Στο Σχήμα 67 γ, φαίνεται η εξέλιξη της διαπεράσεως αζώτου κατά την επεξεργασία ροής κατά μέτωπο. Οι μετρήσεις αυτές ελήφθησαν κατά τη διάρκεια και όχι μετά το πέρας της χημικής εναπόθεσης. Η τεχνική της ανάπτυξης νανοσωματιδίων με κατά μέτωπο ροή εφαρμόστηκε σε δυο μεμβράνες (MA15Ti_1 και MA15Ti_3) ως συνέχεια της τεχνικής εφαπτομενικής ροής, με στόχο να αυξηθεί η ποσότητα του εναποτιθέμενου φωτοκαταλύτη. Για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα διαπερατότητας εξετάζονται λαμβάνοντας υπ όψιν και την επίδραση των ήδη ανεπτυγμένων υμενίων TiO_2 . Εν προκειμένω, η τεχνική κατά μέτωπο ροής δε μετέβαλε αισθητά τον τρόπο εναπόθεσης στην εσωτερική πλευρά της μεμβράνης (Σχήμα 67 γ, καμπύλη MA15Ti_1 εντός) και η διαπεράση εξακολούθησε να πέφτει περί τα 3% για κάθε 2 mg αποτιθέμενης τιτανίας. Παρ όλα αυτά, αυτός ο ρυθμός ήταν λίγο χαμηλότερος από το 4,5% που είχε παρατηρηθεί κατά το τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας με την τεχνική εφαπτομενικής ροής (Σχήμα 67 α, καμπύλη MA15Ti_2 εντός), πράγμα που υποδεικνύει ότι με την εφαρμογή διαφοράς πίεσης και λόγω ταχύτερης διέλευσης, ένα κλάσμα του ατμού TTIP που εισέρχεται στον αντιδραστήρα επιτυγχάνει να διαπεράσει τους πόρους του υποστρώματος πριν διασπαστεί

πυρολυτικά, και καταναλώνεται περαιτέρω σε επιφανειακές αντιδράσεις επί των τοιχωμάτων των μακροπορώδων στρωμάτων που ακλουθούν. Η σχηματιζόμενη λεπτή επίστρωση επί των τοιχωμάτων των μακροπόρων, δεν επηρεάζει σημαντικά τη διαπερατότητα. Αντιθέτως, κατά την εφαρμογή της τεχνικής ροής FT στην εξωτερική επιφάνεια, η επίδραση της εναπόθεσης στη διαπερατότητα ήταν πολύ εντονότερη και ιδιαίτερα στην αρχή της επεξεργασίας (Σχήμα 67 γ καμπύλη MA15Ti_1 εκτός). Αυτό ήταν το αποτέλεσμα της αξιοσημείωτης αύξησης στην ποσότητα των αποτιθεμένων σωματιδίων, αφού στην εσωτερική πλευρά επικάθονταν τόσο τα κινούμενα λόγω διάχυσης μικρά σωματίδια όσο και τα κινούμενα λόγω θερμοφόρησης μεγαλύτερα.

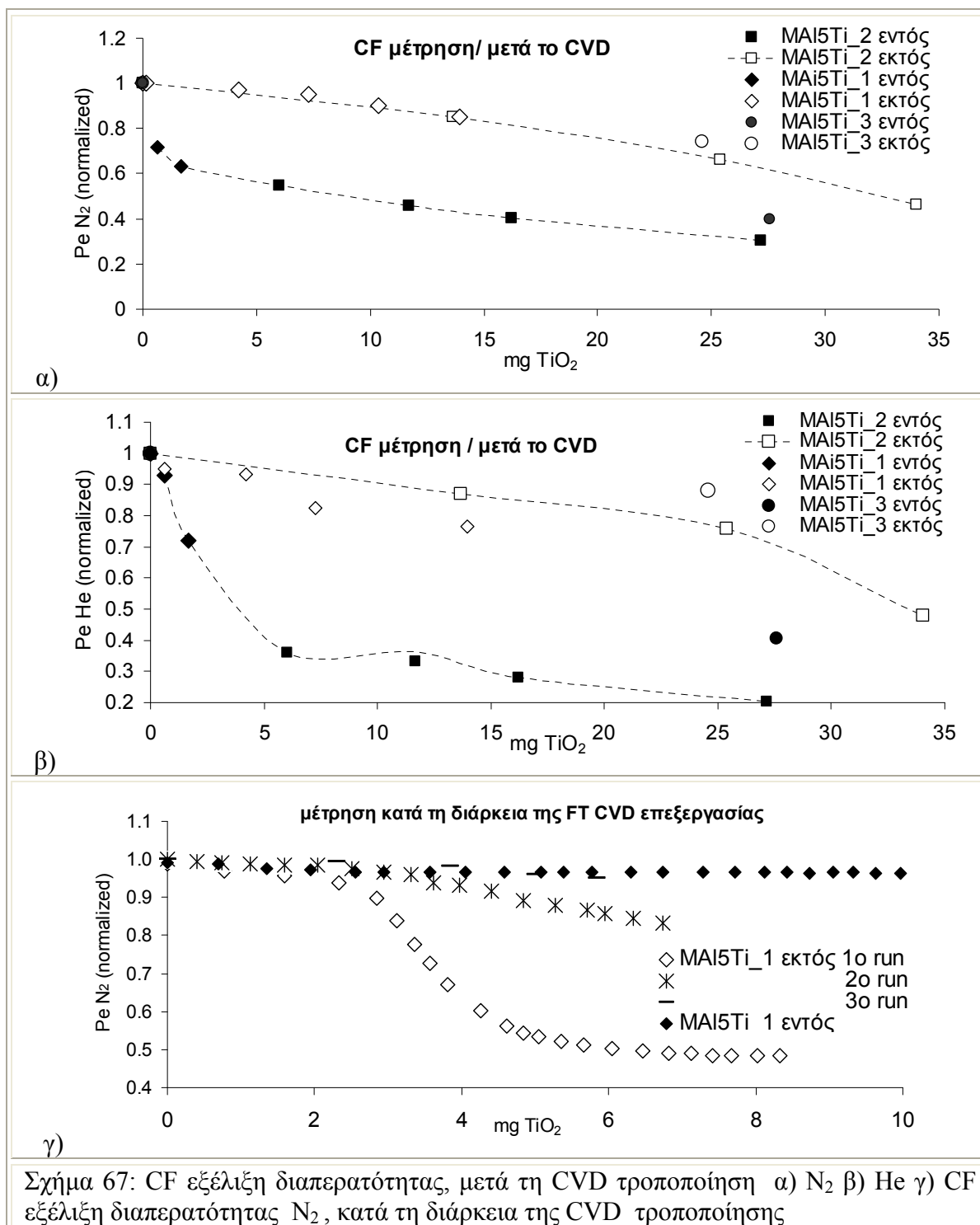
Τα αποτελέσματα του Πίνακα 18 δηλώνουν ότι μετά τέλος του τελευταίου κύκλου διεργασίας CF/CVD (MA15Ti_1), η ολική αποτιθεμένη μάζα TiO_2 επί της εξωτερικής επιφάνειας ήταν 14 mg. Με την υπόθεση ότι το πορώδες του εναποτιθέντος υμενίου ήταν 30%, αυτή η μάζα αντιστοιχεί σε στρώμα πάχους περίπου 1,7 μm . Ο υπολογισμός του πάχους έγινε εισάγοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κυλινδρικής μεμβράνης, την πυκνότητα του στερεού TiO_2 (ρ) και ένα μέσο πορώδες (ε) 30% στη:

$$\text{πάχος}(\mu\text{m}) = 10^4 \left(\sqrt{r^2 + \frac{m}{\rho\ell(1-\varepsilon)}} - r \right) \quad (30)$$

όπου $m(\text{g})$ η μάζα του αποτιθεμένου στρώματος, $r(\text{cm})$ η ακτίνα της κυλινδρικής μεμβράνης και $\ell(\text{cm})$ το μήκος του σωλήνα. Παρ' όλα αυτά το μέσο σωματιδιακό μέγεθος ήταν $< 20\text{nm}$. Το πολύ μεγαλύτερο υπολογιζόμενο πάχος συγκριτικά με το μέγεθος των σωματιδίων υποδεικνύει ότι μετά το τέλος της εναπόθεσης με την τεχνική εφαπτομενικής ροής, στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης (MA15Ti_1) θα πρέπει να έχουν σχηματιστεί μερικές δεκάδες μονοστοιβαδικών υμενίων. Από την εξέλιξη της διαπέρασης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, καθώς και από το UV-vis φάσμα εκπομπής (Σχήμα 65), συμπεραίνεται ότι η εναπόθεση ήταν ανομοιογενής κατά μήκος του αντιδραστήρα CVD, ενώ υπήρξαν ακάλυπτες περιοχές της μεμβράνης κοντά στην έξοδο του. Οι περιοχές αυτές πρέπει να καλύφθηκαν ολοσχερώς κατά τα πρώτα στάδια της διεργασίας με την τεχνική ροής FT, με αποτέλεσμα την πολύ έντονη πτώση της διαπερατότητας.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 17, παρότι τα αναπτυσσόμενα υμένια είναι πολύ λεπτά ($< 5 \mu\text{m}$), οι μεμβράνες τιτανίας MA15Ti_1, MA15Ti_2, MA15Ti_3, επέδειξαν τιμές διαπέρασης He και N_2 στην περιοχή από 13 ως 22% της τιμής διαπέρασης της μη τροποποιημένης μεμβράνης MA15. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι τιμές διαπέρασης νερού που βρίσκονται στην περιοχή από 36 μέχρι 54% της τιμής διαπερατότητας της μη τροποποιημένης μεμβράνης (τιμές υπό συνθήκες σκότους) και στην περιοχή από 39 ως 60% υπό συνθήκες ακτινοβολίας UV. Η παρατηρούμενη απόκλιση μεταξύ ελάττωσης αέριας και ελάττωσης υγρής διαπερατότητας υποδεικνύει την υψηλή υδροφιλικότητα της

ανεπτυγμένης τιτανίας σε σύγκριση με τη ήδη υπάρχουσα γ-αργιλία. Η απόκλιση των τιμών διαπερατότητας μεταξύ συνθηκών ακτινοβολήσης και σκότους, υποδεικνύει την πιθανότητα φωτοεπαγόμενης υδροφιλικότητας, φαινόμενο που έχει μελετηθεί σε σχετικές εργασίες μελέτης της απόδοσης φωτοκαταλυτικών υλικών [131].

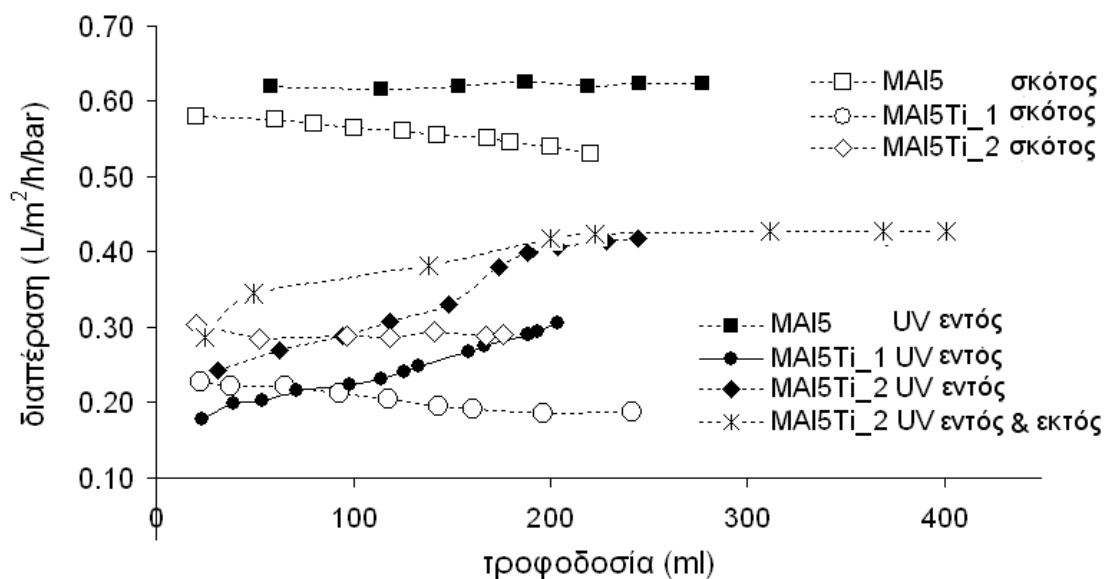


7.1.5. Εξέλιξη διαπερατότητας κατά τα φωτοκαταλυτικά πειράματα

Η εξέλιξη διαπέρασης των μεμβρανών NPG κατά τα πειράματα φωτοαποδόμησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 68. Παρατηρείται, ότι οι μεμβράνες που ακτινοβολήθηκαν με

UV στην εσωτερική τους επιφάνεια εμφάνιζαν αύξηση και όχι μείωση ροής όπως συνέβαινε κατά την εξέλιξη των πειραμάτων απουσία ακτινοβολίας. Αυτή η διαφορά αποδίδεται στη φωτοκαταλυτική και φωτολυτική δράση του συστήματος TiO_2/UV . Καθώς τα οργανικά μόρια του ρύπου εναποτίθενται στη φωτοκαταλυτική επιφάνεια της μεμβράνης, ελλοχεύει ο κίνδυνος της σταδιακής συσσώρευσής τους και δημιουργία fouling. Στο σημείο αυτό δέχονται τη φωτοκαταλυτική και φωτολυτική επίθεση, με αποτέλεσμα είτε να αποσυντίθενται, είτε να εξασθενεί η ισχύς πρόσδεσής τους.

Ειδικότερα, η μη τροποποιημένη μεμβράνη γ-αργιλίας MAI5 παρουσίασε ελάττωση ροής 90 % κατά το πείραμα σε σκοτάδι, ενώ παρουσία UV διατήρησε τη σταθερή τιμή διαπερατότητας των $0,62 Lm^{-2}h^{-1}bar^{-1}$ (Πίνακας 17) έως συνολικού όγκου τροφοδοσίας 300 mL (Σχήμα 68), που αντιστοιχεί σε 3,5 ώρες λειτουργίας. Η αντίστοιχη πτώση ροής σε σκότος, για τις MAI5Ti_1 και MAI5Ti_2 ήταν 85 και 93% αντίστοιχα, ενώ υπό ακτινοβολία UV η διαπέρασή τους αυξανόταν συνεχώς εξαιτίας φαινομένων φωτοεπαγόμενης υδροφιλικότητας [131] και φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του ροφημένου ρύπου. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη UV ακτινοβολία και των δύο φωτοκαταλυτικών επιφανειών της, η MAI5Ti_2 επέδειξε αιφνίδια αύξηση ροής σε επίπεδα υψηλότερα και από αυτά της έναρξης του πειράματος, ενώ οι τιμές διαπερατότητας ήταν υψηλότερες από αυτές που παρατηρήθηκαν κατά τα πειράματα με ακτινοβολία μόνο στην εσωτερική επιφάνεια. Η τελευταία παρατήρηση αποτελεί απόδειξη για το ότι ο ρύπος (ΜΠ) ροφάται επί της εξωτερικής πλευράς, όταν ακτινοβολείται μόνο η εσωτερική.



Σχήμα 68: Εξέλιξη της διαπέρασης των τροποποιημένων με εναπόθεση νανοσωματιδίων μεμβρανών κατά τη διάρκεια των τυφλών και των πειραμάτων ακτινοβολίας

7.1.6. Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης – πειράματα διαλείποντος έργου (batch) – Εξαγωγή σταθεράς αντίδρασης

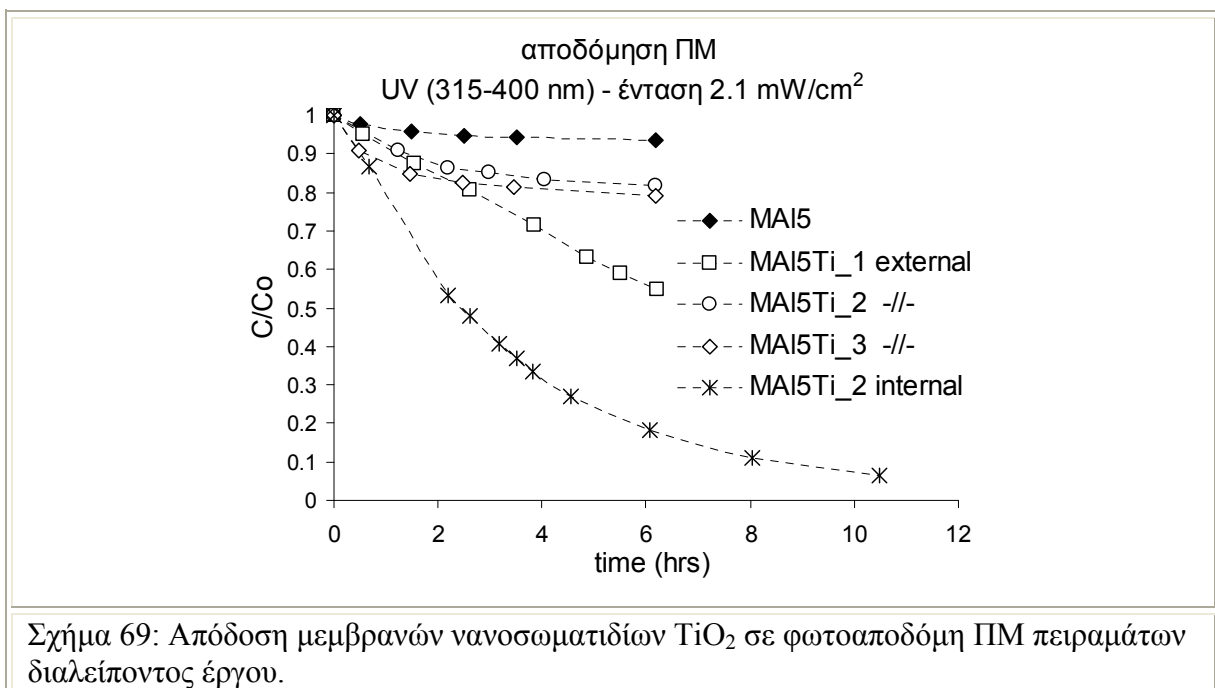
Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του ρύπου ΠΜ στις μεμβράνες TiO₂ NPG μελετήθηκε αρχικά με πειράματα διαλείποντος έργου. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 69. Κατά το πείραμα οι πηγές φωτός ακτινοβολούσαν μόνο την εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης, για αυτό και η ανάλυση των αποτελεσμάτων αποδόμησης εστιάζεται κυρίως στη διαφορά μορφολογίας των εξωτερικά αποτιθεμένων υμενίων TiO₂.

Η φωτοκαταλυτική δράση των εσωτερικών εναποθέσεων, ελέγχθηκε με τη χρήση βοριοπυριτικού σωλήνα, που τροποποιήθηκε σύμφωνα με τις συνθήκες που εφαρμόστηκαν για τη μεμβράνη MA15Ti_2 (Πίνακας 4). Συγκρινόμενη με της μη τροποποιημένης μεμβράνης MA15, η εξωτερική επιφάνεια των φωτοκαταλυτικών μεμβρανών NPG επιδεικνύει υψηλότερη απόδοση στον αποχρωματισμό του αρχικού διαλύματος ΠΜ εντός 6 ωρών. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η συγκέντρωση φωτοκαταλύτη που συνήθως χρησιμοποιείται σε φωτοκαταλυτικούς ελέγχους είναι της τάξης του 0,050 – 0,200 % m/v (μάζα TiO₂/όγκος αντίδρασης), συμπεραίνεται ότι μεμβράνες NPG, με συγκέντρωση TiO₂ 0,1%, εμφανίζουν ικανοποιητική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Για την υψηλή δραστηριότητα ευθύνεται το πολύ μικρό μέγεθος των σωματιδίων (< 20 nm) αλλά και το αυξημένο πορώδες του σχηματισμένου υμενίου που έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, ικανή να διευκολύνει τη ρόφηση μορίων ρυπαντών και την αξιοποίηση της ακτινοβολίας UV. Από το Σχήμα 69, συμπεραίνεται ότι η ικανότητα αποδόμησης ΠΜ στις εξωτερικές επιφάνειες των μεμβρανών MA15Ti_2 και MA15Ti_3, είναι ανάλογη με την ποσότητα της αποτιθεμένης τιτανίας, η οποία είναι 25 και 40 mg αντίστοιχα (Πίνακας 4). Παρ' όλα αυτά, η MA15Ti_1 αποτέλεσε εξαίρεση σε αυτόν τον κανόνα, μιας και με 37 mg TiO₂ υπέδειξε την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μεταξύ των τροποποιημένων μεμβρανών. Τα αποτελέσματα ερμηνεύτηκαν περαιτέρω σε συνδυασμό με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των εξωτερικών επικαθίσεων και την κινητική των αντιδράσεων.

Ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του ΠΜ προσαρμόστηκε στο μοντέλο κινητικής Langmuir-Hinshelwood [132, 133]. Οι πειραματικές συνθήκες όπως ο όγκος αντιδραστήρα, το pH, η ένταση φωτός και η αρχική συγκέντρωση C_0 του διαλύματος είναι ίδια για όλες τις υπό εξέταση μεμβράνες. Καθώς η επίδραση των μεταβολών που συμβαίνουν κατά τα αρχικά στάδια του φωτοκαταλυτικού πειράματος, όπως η παραγωγή ενδιάμεσων ή η μεταβολή του pH, μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, λόγω της πολύ χαμηλής χρησιμοποιούμενης συγκέντρωσης ρύπου (διάλυμα 20μM), η εξίσωση του μοντέλου L-H απλοποιήθηκε σε ψευδο-πρώτης τάξης:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = k_r K t = k_{app} t \quad (31)$$

όπου C (mg/L) η συγκέντρωση του αντιδρώντος, t ο χρόνος ακτινοβόλησης (min), k_r η κινητική σταθερά του ρυθμού αντίδρασης (mg/L/min), K η σταθερά ρόφησης του αντιδρώντος (L/mg) και k_{app} η ψεύδο-πρώτης τάξης σταθερά (min^{-1}). Τα διαγράμματα του $\ln(C_o/C)$ έναντι του χρόνου στο Σχήμα 70 είναι γραμμικά. Η κλίση της ευθείας ισούται με τη σταθερά ψευδο-πρώτης τάξης. Οι τιμές σταθερών που υπολογίστηκαν για τις τροποποιημένες μεμβράνες παρουσιάζονται στον Πίνακα 18. Η εξέταση της κινητικής των αντιδράσεων λαμβάνοντας υπ' όψιν τη μάζα των αποθεθειμένων στρώσεων και του τρόπου της εναπόθεσης, οδήγησε σε συμπεράσματα για την κρισιμότητα και λοιπών παραγόντων πέραν της ποσότητας του καταλύτη, όπως του πορώδους και της αποτελεσματικής ακτινοβόλησης στην ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών μεμβρανών υψηλής αποδοτικότητας. Ειδικότερα, κατά την έναρξη της ακτινοβόλησης, η MAI5Ti_2 εμφάνισε υψηλότερο ρυθμό μετατροπής από τη MAI5Ti_1, παρότι η ποσότητα TiO_2 της ήταν περίπου μισή από αυτή της MAI5Ti_1.



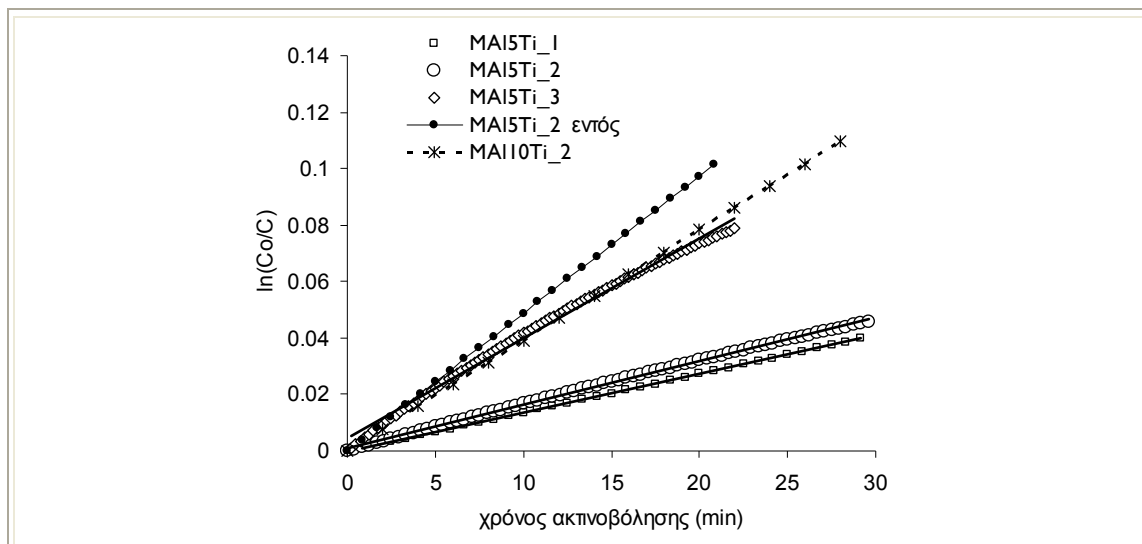
Παρά το γεγονός ότι η μάζα TiO_2 που απαιτείται για το σχηματισμό ολοκληρωμένης μονοστοιβάδας νανοσωματιδίων (< 20 nm) είναι περίπου 0,2 mg, υπολογιζόμενη σύμφωνα με τη σχέση (30 (για υμένιο πάχους 20 nm), η εξέλιξη της διαπεράσεως κατά τη διάρκεια του CVD σε συνδυασμό με τα δεδομένα φασματομετρίας απορρόφησης UV-vis έχουν ήδη αποδείξει ότι 25 mg TiO_2 δεν αρκούν για την πλήρη κάλυψη της επιφάνειας της μεμβράνης MAI5Ti_2. Η εναπόθεση δηλαδή είναι

ανομοιογενής και χαρακτηρίζεται από τον σχηματισμό μεγάλου αριθμού αλληλοεπικαλυπτόμενων στρωμάτων νανοσωματιδίων (< 20 nm) κοντά στην είσοδο του αντιδραστήρα, αριθμός ο οποίος φθίνει και ίσος μηδενίζεται προς την έξοδο του αντιδραστήρα. Η μορφολογία αυτή δημιουργεί εκτεταμένες περιοχές στη μέση της μεμβράνης, καλυμμένες με υψηλής δραστηρότητας, μικρής διαμέτρου νανοσωματίδια (Σχήμα 64α) που λόγω του μικρού αριθμού στρωμάτων που σχηματίζουν, μπορούν να ακτινοβοληθούν πιο αποτελεσματικά. Ομοίως κατά την εφαρμογή της τεχνικής εφαιπτομενικής ροής, η μεμβράνη MA15Ti_1 υπέστη μερική κάλυψη της επιφανείας της (14 mg). Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή, τα στρώματα νανοσωματιδίων υψηλής δραστηρότητας, καλύφθηκαν ολοσχερώς (Σχήμα 64γ,δ) από στρώματα μεγαλύτερων σωματιδίων κινουμένων υπό την επίδραση της δύναμης θερμοφόρησης και αποτέθηκαν κατά τη διάρκεια του FT/CVD που επακολούθησε (22,8 mg). Έτσι, τα μικρά, υψηλότερης δραστηρότητας νανοσωματίδια δεν ακτινοβολούνταν δραστικά και η αποδόμηση του ΠΜ ήταν αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης των μεγαλύτερων σωματιδίων που επικάθισαν λόγω θερμοφόρησης. Ωστόσο, πολύ μετά την έναρξη της ακτινοβολήσης η δραστηρότητα της μεμβράνης MA15Ti_1 φαίνεται να υποσκελίζει αυτή της MA15Ti_2 ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης φέρουσας ποσότητας φωτοκαταλύτη.

Η μεμβράνη MA15Ti_3 με 24,6 mg και 15 mg εναποτιθέμενης τιτανίας από τις διαδοχικές τροποποίησης εφαιπτομενικής και κατά μέτωπο ροής, αντίστοιχα, επέδειξε τον ταχύτερο ρυθμό αντίδρασης μεταξύ των μεμβρανών. Συγκρινόμενη με τη MA15Ti_1, η MA15Ti_3 έχει συγκρατήσει μεγαλύτερη ποσότητα TiO₂ κατά την τροποποίηση με CF/CVD. Έτσι, τα δραστικά μικρότερα νανοσωματίδια δεν επικαλύπτονται πλήρως από τα εναποτεθέντα λόγω θερμοφόρησης μεγαλύτερα παραμένουν επαρκώς εκτεθειμένα στην ακτινοβολία. Ο υψηλότερος ρυθμός της αντίδρασης φωτοαποδόμησης της μεμβράνης MA15Ti_3, συγκριτικά με τη MA15Ti_1 αποδίδεται στη μεγαλύτερη ποσότητα μικρών δραστικών σωματιδίων που ακτινοβολούνται, ενώ σε σύγκριση με τη MA15Ti_2, στη μεγαλύτερη συνολική ποσότητα εναπόθεσης.

Πίνακας 18: Φαινομενικές σταθερές αντίδρασης για τις αναπτυχθείσες μεμβράνες TiO₂ με εναπόθεση σωματιδίων (NPG) και με εναπόθεση διαδοχικών στρωμάτων (LBL)

	$k_{app} \times 10^3 (\text{min}^{-1})$	R^2	Mass TiO ₂ (mg) cross-flow	Mass TiO ₂ (mg) flow-through
MA15Ti_1	1,37	0,999	14	22,8
MA15Ti_2	1,55	0,999	25	N/a
MA15Ti_3	3,55	0,994	24,6	15,3
MA15Ti_2 εσωτ	4,9	0,999	22,6	N/a
Mal10Ti_2	3,9	0,999	-	-



Σχήμα 70: Γραμμικός μετασχηματισμός $\ln(Co/C)$ της εξαφάνισης του ΠΜ

Έμφαση πρέπει να δοθεί και στη διαφορά δραστηρότητας μεταξύ της εξωτερικής και της εσωτερικής επιφάνειας της μεμβράνης MAI5Ti_2. Παρότι η χρονική διάρκεια του CVD στο εσωτερικό και το εξωτερικό της κυλινδρικής μεμβράνης ήταν ακριβώς η ίδια, η εσωτερική εναπόθεση τιτανίας επέδειξε 3 φορές ταχύτερο ρυθμό φωτοδιάσπασης κατά τα αρχικά στάδια των πειραμάτων και 4,5 φορές υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση μετά από 6 ώρες ακτινοβολήσης. Όπως ήδη συζητήθηκε, η ποσότητα TiO_2 που αποτέθηκε εξωτερικά ήταν σαφώς λιγότερη από τη θεωρητική, μιας και το κλάσμα των σωματιδίων που σχηματίστηκαν στην αέρια φάση (λόγω θερμοφόρισης) χάνονται στην έξοδο του αντιδραστήρα ή επικάθονται στα τοιχώματα του. Συμπερασματικά, μέσω των πειραμάτων διαλείποντος έργου επιβεβαιώθηκε η επιμέρους συνεισφορά πολλών παραγόντων στη φωτοκαταλυτική απόδοση της μεμβράνης, παραγόντων όπως η ποσότητα του καταλύτη, το πορώδες και η αποτελεσματική ακτινοβολήση του καταλύτη.

7.1.7. Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης σε διεργασία συνεχούς ροής με ακτινοβολήση μόνο της εσωτερικής επιφάνειας

Η απόδοση του εσωτερικού στρώματος τροποποιημένων μεμβρανών MAI5Ti_1 και MAI5Ti_2 σε φωτοκαταλυτική αποδόμηση ΠΜ φαίνεται στο Σχήμα 71α,β. Η εσωτερική επιφάνεια ακτινοβολήθηκε με συστοιχία led εκπέμπουσα στο εγγύς UV (360 – 420 nm) με μέγιστο στα 383–392 nm και ένταση $0,5 \text{ mWcm}^{-2}$. Οι καμπύλες που παρουσιάζονται αφορούν την εξέλιξη της συγκέντρωσης του ρύπου στο διήθημα της μεμβράνης είτε υπό συνθήκες ακτινοβολήσης είτε υπό συνθήκες σκότους. Επιπρόσθετα, το Σχήμα 71γ,δ παρουσιάζουν την ολική ποσότητα ΠΜ που απομακρύνθηκε λόγω φωτόλυσης, ρόφησης και φωτοδιάσπασης συναρτήσει της ολικής τροφοδοσίας. Αυτή η ποσότητα υπολογίστηκε από την εφαρμογή ισοζυγίου μάζας σύμφωνα με τη σχέση 26.

Πίνακας 19: Διάκριση μεταξύ των ποσοτήτων που απομακρύνθηκαν με φωτόλυση, ροφήθηκαν επί της αργιλίας, ροφήθηκαν και φωτοαποδομήθηκαν επί της τιτανίας.

	MAI5 σκότος	MAI5 UV εντός	MAI5Ti_1 σκότος	MAI5Ti_1 UV εντός	MAI5Ti_2 σκότος
Διαφορική Πίεση (atm)	14,7	14,4	13,6	13,4	14,2
Συνολική ροή (mL/min)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ροή μέσω της μεμβράνης (mL/min)	0,39	0,42	0,13	0,16	0,21
Ολικό καταναλωθέν ΠΜ έως όγκου τροφοδοσίας: 150mL (μg)	2,6	10,4	22	36,4	17,5
Ολικό καταναλωθέν ΠΜ έως όγκου τροφοδοσίας 250mL (μg)	2,6	10,4	28	53	24
Μάζα TiO ₂ Εσωτερική (mg)			12	12	23
Μάζα TiO ₂ Εξωτερική (mg)			37	37	25
Μάζα TiO ₂ Ολική (mg)			49	49	48
Καθαρή μάζα αποδομημένου ΠΜ έως όγκου τροφοδοσίας: 250mL (μg)		7,8		14,4	
Καθαρή μάζα αποδομημένου ΠΜ έως όγκου τροφοδοσίας: 250mL (μg)		7,9		25	
Καθαρή μάζα ΠΜ ροφημένη έως όγκου τροφοδοσίας: 150mL (μg)	2,6		19,4		14,9
Καθαρή μάζα ΠΜ ροφημένη έως όγκου τροφοδοσίας: 250mL (μg)	2,6		25,4		21,4

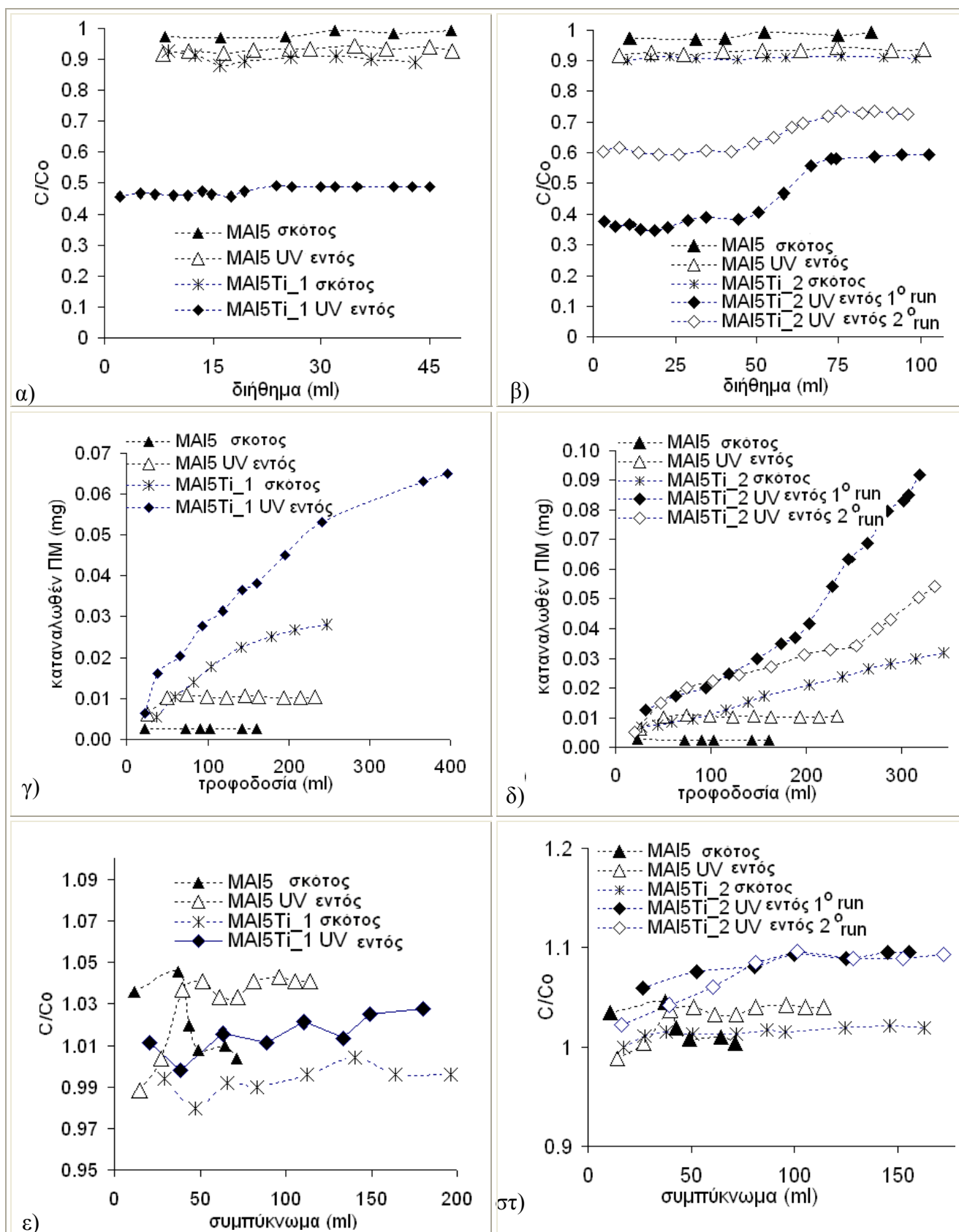
Ένα πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει από το Σχήμα 71 α,β είναι ότι ακόμη και απουσία ακτινοβόλησης, οι τροποποιημένες μεμβράνες (MAI5Ti_1 και MAI5Ti_2-τυφλό) παρουσίασαν υψηλότερη απόδοση απομάκρυνσης ΠΜ από το νερό, συγκρινόμενες με τη μη τροποποιημένη μεμβράνη (MAI5-τυφλό, MAI5 UV εντός). Ειδικότερα, η συγκέντρωση ΠΜ στη πλευρά διηθήματος των τροποποιημένων μεμβρανών υπό συνθήκες σκότους, μειώθηκε στο 90 % της τροφοδοσίας, καθώς η αντίστοιχη τιμή για τη μη τροποποιημένη μεμβράνη ήταν 98 %, ενώ παρουσία UV έπεσε μόλις στο 94 %. Μέσω αυτού του συνδυασμού πειραμάτων και λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα του Σχήμα 71γ,δ είναι δυνατόν να υπολογισθούν τα κλάσματα του ρύπου που απομακρύνθηκαν λόγω φωτόλυσης και λόγω ροφής επί της επιφάνειας της αργιλίας και να εξαχθεί η καθαρή ποσότητα ΠΜ που φωτοαποδομήθηκε ή ροφήθηκε επί του TiO₂. Πρέπει να σημειωθεί ότι, τόσο η ηλεκτροστατική απόθεση, όσο και ο αποκλεισμός λόγω μεγέθους, δεν αποτελούν πιθανούς μηχανισμούς απομάκρυνσης του ρύπου, καθώς τα διαγράμματα της συγκέντρωσης ΠΜ στην πλευρά κατακράτησης της μεμβράνης (Σχήμα 71 ε,στ) δεν εμφανίζουν ενδείξεις συμπύκνωσης (οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις εντός της περιοχής 0,98 - 1,08).

Οι υπολογιζόμενες ποσότητες ρύπου που απομακρύνθηκε παρουσιάζονται στον πίνακα 19, μαζί με τις συνθήκες της διεργασίας υπερδιήθησης που εφαρμόστηκαν για κάθε μεμβράνη. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η συνολική μάζα TiO_2 που αποτέθηκε και στις δυο πλευρές κάθε μεμβράνης ήταν περί τα 50 mg υπολογίστηκε και η καθαρή ικανότητα ρόφησης του ρύπου από τα σχηματισμένα στρώματα TiO_2 σε όγκους τροφοδοσίας έως 150 mL και 250 mL. Αυτή ήταν 4×10^{-4} και $5,2 \times 10^{-4}$ g/g για τη MA15Ti_1, και $3,1 \times 10^{-4}$ και $4,6 \times 10^{-4}$ g/g για τη MA15Ti_2 αντίστοιχα. Αυτή η διαφορά, και ειδικότερα το αντιφατικό γεγονός ότι η MA15Ti_2 με μεγαλύτερη ποσότητα μικρότερων νανοσωματιδίων και πιο εκτεταμένο πορώδες επέδειξε χαμηλότερη ροφητική ικανότητα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ρόφηση έλαβε χώρα αποκλειστικά στην εξωτερική επιφάνεια, όπως και αναμένετο, εξαιτίας της απουσίας ακτινοβολίας UV. Πράγματι, κανονικοποιώντας την ποσότητα ΠΜ ως προς τη μάζα της εξωτερικά εναποθεμισμένης TiO_2 , η χωρητικότητα ρόφησης της μεμβράνης MA15Ti_2 είναι 6×10^{-4} και $8,6 \times 10^{-4}$ g/g, ενώ για τη μεμβράνη MA15Ti_1 οι τιμές είναι $5,2 \times 10^{-4}$ και $6,8 \times 10^{-4}$.

Η συνεισφορά της ρόφησης στη συνολική απόδοση απομάκρυνσης του ρύπου προκύπτει και από το Σχήμα 75, όπου φαίνεται ότι κατά τη διάρκεια του πρώτου φωτοκαταλυτικού ελέγχου στη μεμβράνη MA15Ti_2, η συγκέντρωση του ΠΜ στη πλευρά διήθηματος αυξάνεται απότομα πετά από τη διέλευση των πρώτων 50 mL. Στο σημείο αυτό, τα μόρια του ρύπου είχαν καταλάβει όλα τα ενεργά κέντρα της εξωτερικής εναπόθεσης TiO_2 και η απομάκρυνση του ΠΜ συνεχίζει αποκλειστικά ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης επί της εσωτερικής επιφάνειας.

Ο 2^{ος} φωτοκαταλυτικός έλεγχος της μεμβράνης MA15T_2 (Σχήμα 71β) πραγματοποιήθηκε μετά τη διέλευση 100 mL δις απεσταγμένου ύδατος με σκοπό την απομάκρυνση των ροφηθέντων μορίων ΠΜ. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση ρύπου στο διήθημα κατά το αρχικό στάδιο του 2^{ου} φωτοκαταλυτικού πειράματος είναι στα ίδια επίπεδα με αυτά που παρατηρήθηκαν κατά το πέρας του 1^{ου} πειράματος, όταν πλέον η ρόφηση ΠΜ είχε ολοκληρωθεί, γεγονός που αποκαλύπτει ότι το ξέπλυμα με νερό ήταν ανεπαρκές για την αποτελεσματική εκρόφηση του ΠΜ. Ωστόσο ένα μικρό κλάσμα του ΠΜ πρέπει να έχει εκροφηθεί, μιας και υπάρχει και πάλι μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του στο διήθημα μετά τη διέλευση του ίδιου όγκου αποβλήτου. Αφαιρώντας τη μάζα του ρύπου που καταναλώνεται λόγω φωτόλυσης, βρέθηκε ότι η εσωτερική επιφάνεια της MA15Ti_2 φωτοαποδόμησε $39-7,9=31,1$ μg ΠΜ, ενώ η αντίστοιχη ποσότητα για τη μεμβράνη MA15Ti_1 ήταν $25-7,9=17,1$ μg. Τα αποτελέσματα αυτά εφόσον αναχθούν ως προς τη μάζα της τιτανίας που αναπτύχθηκε στην εσωτερική επιφάνεια των μεμβρανών δείχνουν ότι η φωτοκαταλυτική δράση είναι παρόμοια. Η φωτοαποδομημένη ποσότητα ΠΜ ανά g TiO_2 για τις μεμβράνες MA15Ti_2, MA15Ti_1

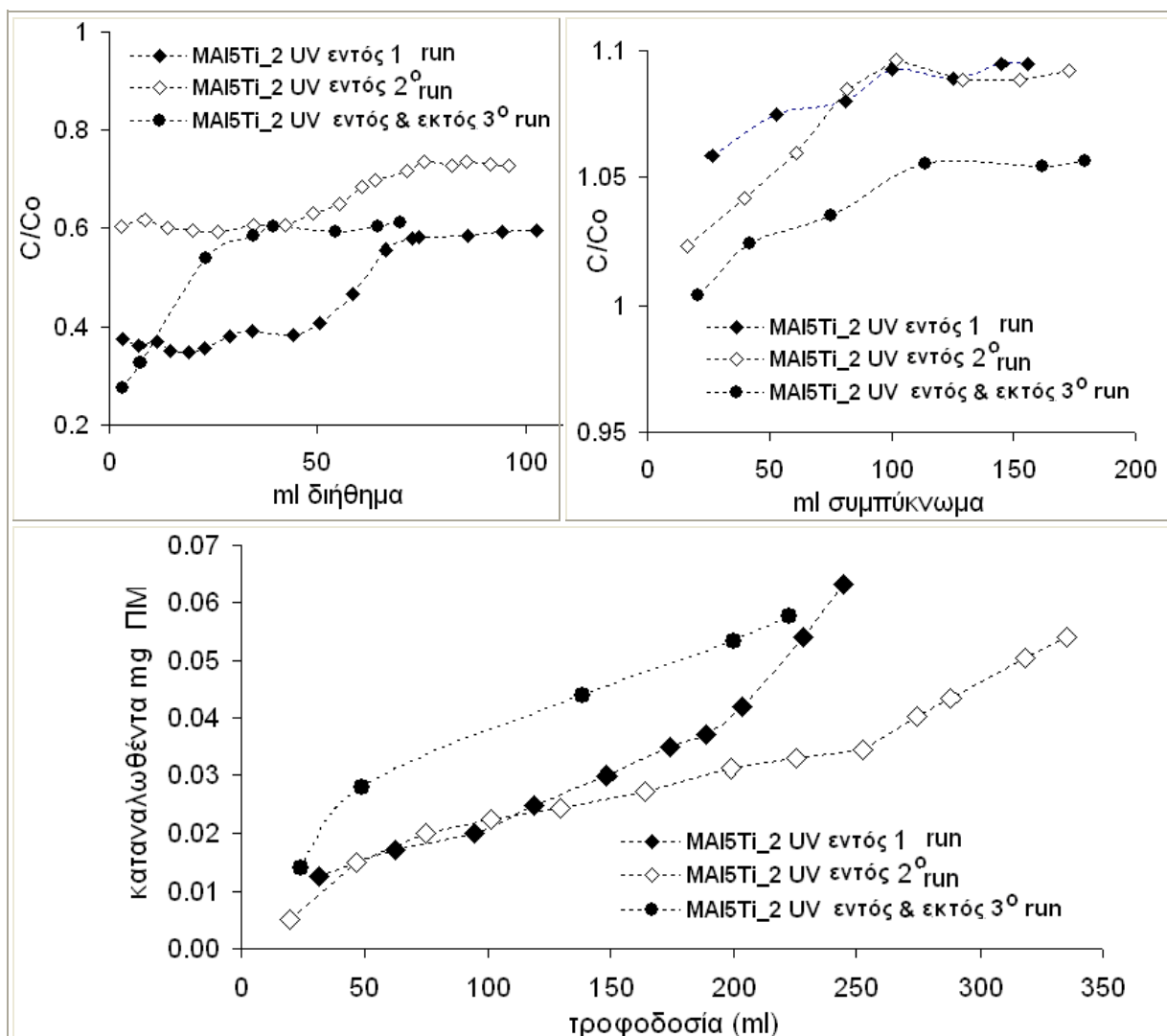
είναι $1,35 \times 10^{-3}$ και $1,425 \times 10^{-3}$ g/g αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές έρχονται σε συμφωνία με το συμπέρασμα της παραγράφου 7.1.4, ότι η εφαρμοζόμενη τεχνική CVD (CF ή FT) δεν έχει σημαντικές επιπτώσεις στη μορφολογία των εσωτερικά αποθεθειμένων στρωμάτων.



Σχήμα 71: Απόδοση των μεμβρανών νανοσωματιδίων σε φωτοαποδόμηση ΠΙΜ υπό συνεχή ροή: συγκέντρωση διηθήματος α) MAI5Ti_1, β) MAI5Ti_2, καταναλωθείσα μάζα ΠΙΜ γ) MAI5Ti_1, δ) MAI5Ti_2, ανασχεθείσα συγκέντρωση ε) MAI5Ti_1, στ) MAI5Ti_2

7.1.8. Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης ΠΜ σε διεργασία συνεχούς ροής με UV ακτινοβολία της μεμβράνης εσωτερικά και εξωτερικά αυτής

Το Σχήμα 72α υποδεικνύει ότι η φωτοαποδόμηση συνεχούς ροής αποδείχθηκε αποτελεσματικότερη όταν ακτινοβολούνται και οι δυο πλευρές της μεμβράνης.



Σχήμα 72: Σύγκριση μεταξύ πειραμάτων ακτινοβολήσεως μόνο της εσωτερικής πλευράς της μεμβράνης και ακτινοβολήσεως και των δυο πλευρών της α) ολική καταναλωθείσα μάζα ΠΜ, β) συγκέντρωση ΠΜ στο διήθημα, γ) συγκέντρωση ΠΜ στο συμπύκνωμα

Η εξωτερική πλευρά ακτινοβολείται με λάμπες UV της εγγύς-UV περιοχής (315–380 nm, κορυφή στα 365 nm, και ένταση 2,1 mWcm⁻²). Μετά τη διέλευση 200 mL διαλύματος τροφοδοσίας στην μεμβράνη MA15Ti_2 καταναλώθηκαν 53 μg ΠΜ καθώς η αντίστοιχη ποσότητα κατά την ακτινοβολήση αποκλειστικά της εσωτερικής επιφάνειας είναι 42 μg. Περαιτέρω απόδειξη για την αυξημένη απόδοση αποτελεί το αποτέλεσμα της εξωτερικής ακτινοβολήσεως που δίνεται στο Σχήμα 72γ, όπου φαίνεται ότι κατά τη διάρκεια του φωτοκαταλυτικού ελέγχου στην εξωτερική πλευρά της μεμβράνης υπήρξε μεγαλύτερη συμπύκωση, από την περίπτωση που η μεμβράνη ακτινοβολήθηκε μόνο στην εσωτερική πλευρά. Επίσης, στο Σχήμα 72β φαίνεται ότι η συγκέντρωση διηθήματος στη

μόνιμη κατάσταση είναι παρόμοια με αυτή του 1^{ου} κύκλου ακτινοβολήσης με UV της εσωτερική πλευράς, και ότι μόνιμη κατάσταση επέρχεται μετά από 20 mL διηθήματος εξαιτίας της απουσίας ρόφησης στην εξωτερική επιφάνεια.

7.2. Μεμβράνες Τιτανίας που αναπτύχθηκαν με την τεχνική διαδοχικής εναπόθεσης υπέρλεπτων υμενίων LBL

7.2.1. Αποτελέσματα διαπερατότητας αερίων

Η διαπερατότητα He και N₂ σε (mol/m²/sec/Pa) υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$Pe = \frac{F}{S\Delta P} \times \frac{T_{stand}}{T_{meas}} \times \frac{P_{meas}}{P_{stand}} \times \frac{1}{60} \left(\frac{\text{min}}{\text{sec}} \right) \times \frac{1}{22400} \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) \times 10^4 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{m}^2} \right) \times \frac{1}{100} \left(\frac{\text{mbar}}{\text{Pa}} \right) \quad (32)$$

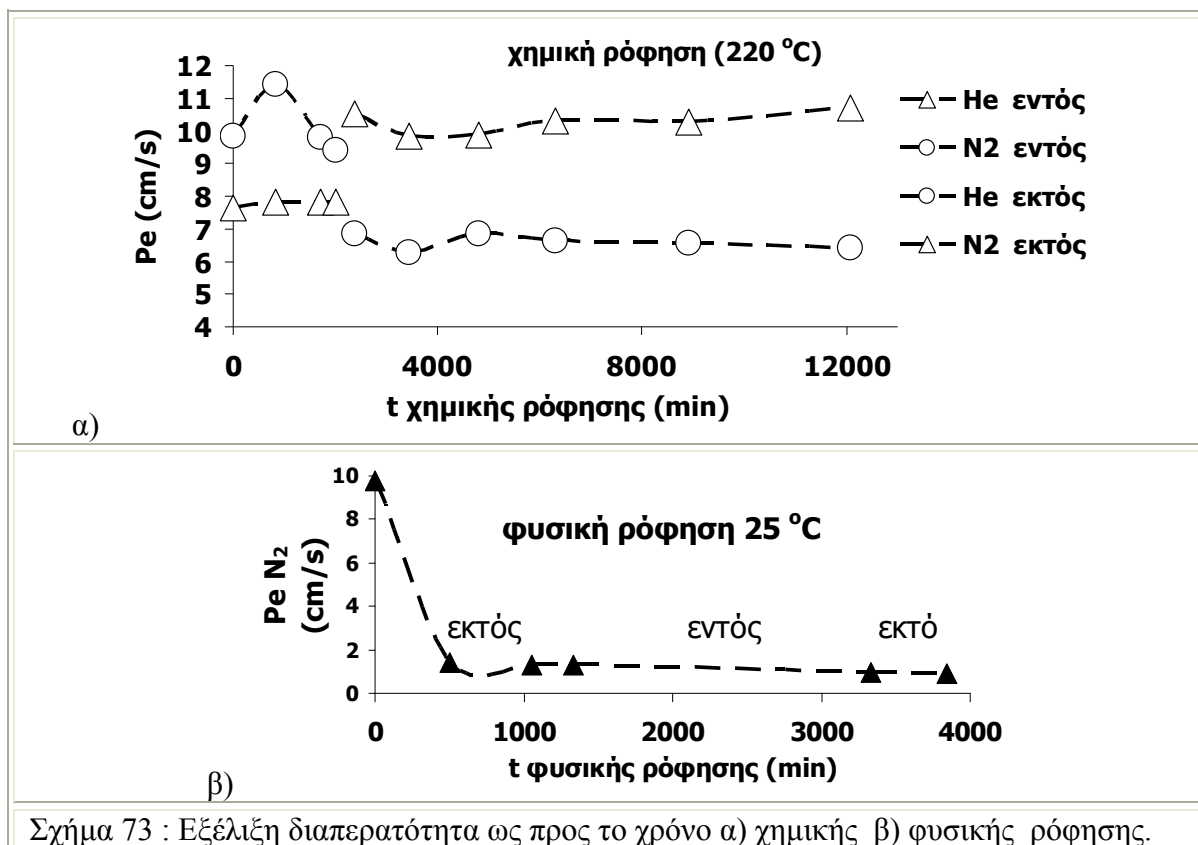
όπου F (mL/min) η ροή αερίου μετρημένη στην πλευρά διηθήματος της μεμβράνης, S (cm²) η ενεργός περιοχή της μεμβράνης, ΔP (mbar) η διαφορά πίεσης μεταξύ των πλευρών διηθήματος και συμπυκνώματος της μεμβράνης, T_{meas} (K) και P_{meas} (atm) η θερμοκρασία και η πίεση στις οποίες είναι μετρημένη η ροή, T_{stand} (K) και P_{stand} (atm) οι κανονικές συνθήκες 273 K και 1 atm. Ο Πίνακας 20 παρουσιάζει την εξέλιξη της διαπερατότητας της μεμβράνης κατά την εφαρμογή LBL τεχνικής εναπόθεσης τιτανίας, που πραγματοποιήθηκε είτε μέσω χημικής είτε μέσω φυσικής ρόφησης σε διαμόρφωση εφαπτομενικής ροής. Η χημική ρόφηση στην εξωτερική επιφάνεια δεν είχε επιπτώσεις στη διαπέραση, ενώ η αντίστοιχη επεξεργασία στην εσωτερική επιφάνεια οδήγησε σε μέτρια μείωση της διαπέρασης αζώτου στο 82 % της αρχική τιμής, όταν η αντίστοιχη μείωση κατά την τροποποίηση με νανοσωματίδια ήταν 30 %.

Πίνακας 20: Εξέλιξη διαπερατότητας ως προς το χρόνο χημικής ρόφησης & οξείδωσης

	χημειορόφηση (min)	οξείδωση (min)	Pe He (cm/sec)	Pe N ₂ (cm/sec)
Εξωτερική επιφάνεια μεμβράνης	0	0	9,82959	7,657655
	828	153	11,41545	7,83059
	1698	278	9,807273	7,805837
	2013	366	9,394984	7,813208
Εσωτερική επιφάνεια μεμβράνης	0	0	9,394984	7,813208
	370	38	10,50712	6,835084
	1066	180	9,849047	6,253663
	1358	267	9,886977	6,844482
	1501	337	10,32125	6,612911
	2598	510	10,26	6,56

Όπως θα αναλυθεί αργότερα η εξωτερική επιφάνεια της MA110Ti_1 επέδειξε μη μετρήσιμη ικανότητα φωτοαποδόμησης (παρόμοια με αυτή της μη τροποποιημένης μεμβράνης), προφανώς λόγω μη εναπόθεσης TiO₂. Κατά τις πρώτες 8 ώρες φυσικής ρόφησης επί της εξωτερικής επιφάνειας της MA110Ti_2, η διαπέραση N₂ είχε ήδη πέσει

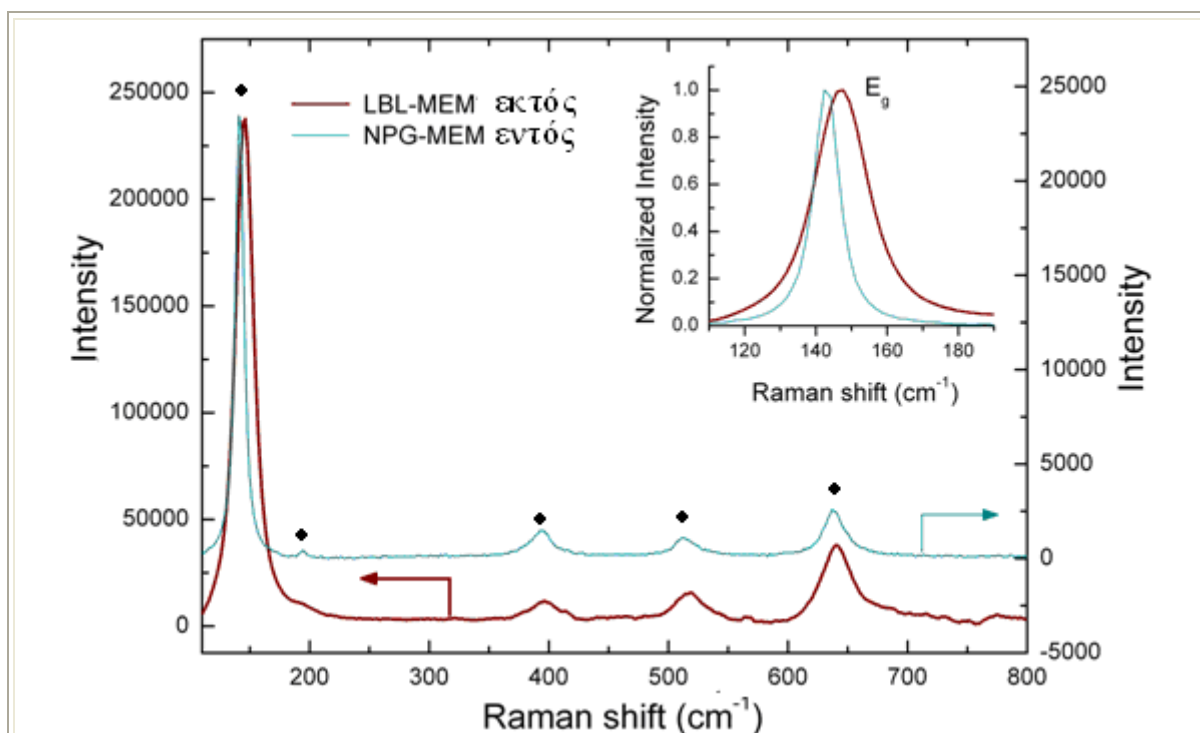
στο 18 % της αρχικής της τιμής (Σχήμα 73), ενώ άλλες 14 ώρες επεξεργασίας την έριξαν στο 13 %, πτώση που αποδίδεται στην εναπόθεση στρωμάτων TiO_2 επί των τοιχωμάτων των πόρων νανοδιήθησης, γεγονός που ελαττώνει αισθητά τη διάμετρό τους. Κατά τη φυσική ρόφηση στην εσωτερική επιφάνεια, η διαπερατότητα δε μεταβάλλεται αισθητά μια και το μέγεθος των πόρων υποστρώματος είναι μεγάλο και η εναπόθεση υμενίων TiO_2 δεν επηρεάζει τις ιδιότητες ροής αερίων μέσα από τη μεμβράνη.



7.2.2. Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman

Προς επιβεβαίωση του ότι η κρυσταλλική φάση της ανεπτυγμένης σε στρώσεις τιτανίας, είναι ανατάση, επιστρατεύτηκε φασματοσκοπία Raman στις μεμβράνες LBL. Κατά την εξέταση της μεμβράνης MA110Ti_1, δεν εξήφθη σήμα, γεγονός που συνάδει με τα αποτελέσματα διαπερατότητας αερίων (7.2.1) και φωτοκαταλυτικής δράσης (7.2.3) και δηλώνει ότι η την ποσότητα TiO_2 που αναπτύχθηκε με την εφαρμογή χημικής ρόφησης ήταν ελάχιστη. Το Σχήμα 74 συγκρίνει τα φάσματα micro-Raman που ελήφθησαν από την εξωτερική πλευρά της μεμβράνης MA110Ti_2 και την εσωτερική της MA15Ti_2, σε περιοχή που αντιστοιχεί στο κέντρο του αντιδραστήρα CVD. Σε αυτά είναι αναγνωρίσιμες οι ενεργές στο Raman κορυφές της Ανατάσης και καθόλου ίχνη της κρυσταλλικής φάσης του Ρουτυλίου, του οποίου οι κύριες κορυφές θα εμφανίζονταν στα 445 και 610 cm^{-1} [126]. Οι κορυφές της ανατάσης, για την εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης MA15Ti_2,

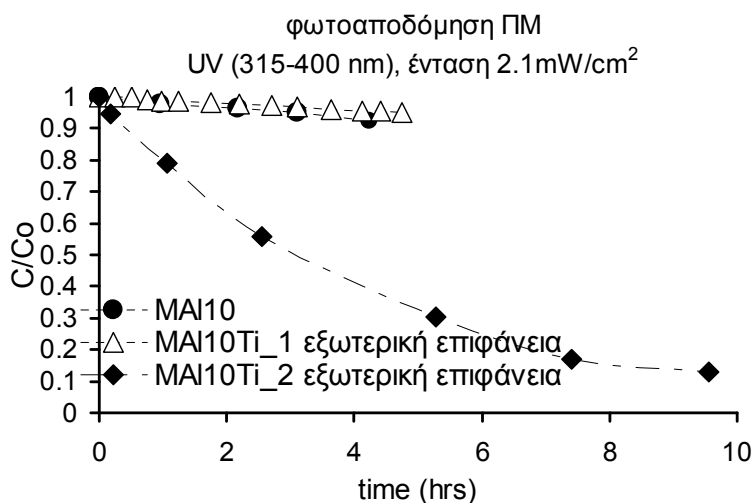
εμφανίζονται περίπου στα 144 (E_g), 197 (E_g), 395 (B_{1g}), 517 (υπέρθηση των A_{1g} & B_{1g} , πέφτει, δηλαδή, η μια πάνω στην άλλη) και 638(E_g) cm^{-1} , στοιχεία που συμβαδίζουν με τη βιβλιογραφία [134]. Αισθητή μεταπόπιση και διεύρυνση, υπέστη η κορυφή χαμηλής συχνότητας E_g από τα 144 cm^{-1} στα 147 cm^{-1} (ένθετο), για τη μεμβράνη LBL. Κατά τη διεύρυνση αυτή το χαρακτηριστικό για τέτοιες καμπύλες μέγεθος FWHM (full-width at half-maximum) αυξήθηκε από τα ~10 στα ~16 cm^{-1} . Σύμφωνα με μοντέλα συσχέτισης της διακύμανσης μεγέθους της κορυφής E_g της ανατάσης με εκτίμηση μεγέθους σωματιδίων [127], μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι στην επιφάνεια της MA110Ti_2 εμφανίζονται νανοκρυσταλλίτες των ~9 nm, ενώ στην εσωτερική επιφάνεια της MA15Ti_2 σωματίδια μεγέθους άνω των 15 nm, στοιχείο που δεν αντιβαίνει τα ήδη αναφερθέντα στις παραγράφους 7.1.1 και 7.1.3 περί των μεγεθών των σωματιδίων. Η ένταση των κορυφών ανατάσης παρουσιάζεται σημαντικά ελαττωμένη στη MA15Ti_2, συγκριτικά με τη MA110Ti_2, κατά, περίπου, μια τάξη μεγέθους. Αυτή η συμπεριφορά επιβεβαιώνει την αραιή εναπόθεση σωματιδίων κατά την τεχνική NPG, συγκριτικά με τα πυκνά στρώματα νανοκρυσταλλιτών που αποτελούν τις μεμβράνες που προκύπτουν από την τεχνική LBL



Σχήμα 74 : Micro-Raman φάσμα που εξήφθη στα 514,5 nm από την εξωτερική επιφάνεια της LBL-MEM2 μεμβράνης (αριστερός άξονας) και την εσωτερική της NPG-MEM (δεξιάς άξονας). Τα γράμματα A υποδεικνύουν τις θέσεις των κορυφών Raman της ανατάσης. Στο ένθετο εμφανίζεται κανονικοποιημένη η κορυφή χαμηλής συχνότητας E_g για τις δυο μεμβράνες.

7.2.3. Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης – Πειράματα Διαλείποντος έργου (batch) – Εξαγωγή σταθεράς αντίδρασης

Η φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO_2 που αναπτύχθηκε με τεχνική LBL, αποτιμημένη σε πειράματα διαλείποντος έργου (batch), εμφανίζεται στο Σχήμα 75.



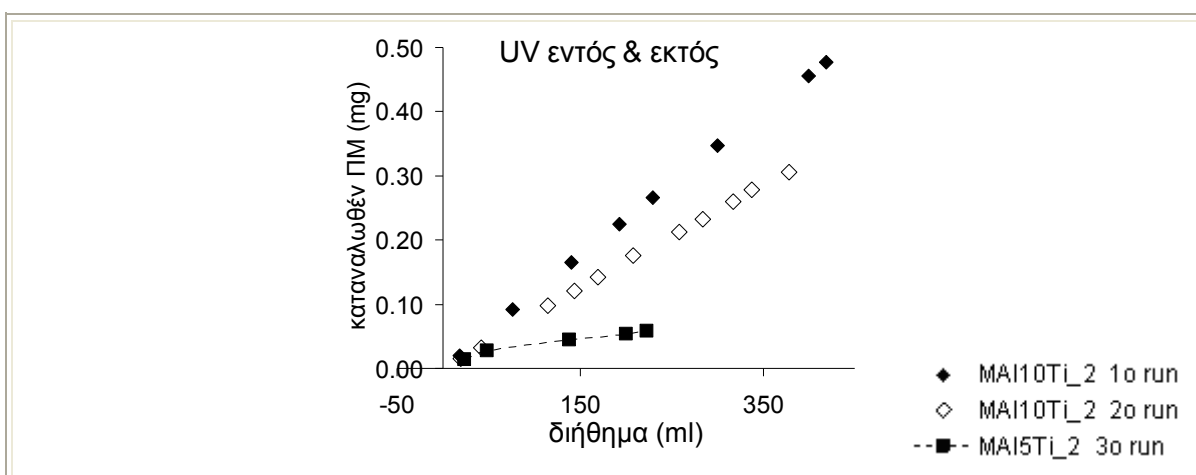
Σχήμα 75: Απόδοση αποδόμησης ΠΜ επί των μεμβρανών LBL διαδοχικών στρωμάτων τιτανίας σε πειράματα διαλείποντος έργου.

Η εξεταζόμενη μεμβράνη (MAI10Ti_1) προέρχεται από χημική ρόφηση και επιδεικνύει απόδοση ίδια με αυτή της μη τροποποιημένης (MAI10), γεγονός που αποδεικνύει ότι δεν υπήρξε επικάλυψη φωτοκαταλύτη. Οι θερμοκρασίες των 205-215 °C που μετρήθηκαν στην αέρια φάση κατά τη χημική ρόφηση ήταν ανεπαρκείς για τη διάσπαση της οργανομεταλλικής πρόδρομης ένωσης και την παραγωγή των ενδιάμεσων που θα αντιδράσουν με τις αλουμινώλες της επιφάνειας (σχηματίζοντας $\text{Al-O-Ti-(C}_3\text{H}_7\text{O)}_3$). Πραγματικά, πειράματα φασματογραφίας μάζας TPD-MS έδειξαν ότι η διάσπαση TTIP ξεκινάει στη θερμοκρασιακή περιοχή 220 °C - 230 °C [135]. Η, ήδη, υψηλή θερμοκρασία απέτρεψε τη φυσική ρόφηση (που συμβαίνει σε θερμοκρασία δωματίου) και η όλη διεργασία κατέληξε στο σχηματισμό αμελητέας ποσότητας TiO_2 . Όλα αυτά έρχονται σε συμφωνία με την ελάχιστη πτώση διαπερασης που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια του CVD, γεγονός που επισημαίνει για άλλη μια φορά την αξία της επιτόπου (online) παρακολούθησης μέσω υπολογιστή της εξέλιξης της διαπερατότητας. Το εργαλείο αυτό έχει τη δυνατότητα να παρέχει άμεση πληροφόρηση περί του βαθμού στένωσης των πόρων και έμμεση περί της μορφολογίας της εναπόθεσης και έτσι να επιβεβαιώσει ότι οι αντιδράσεις επιφανείας, όντως συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Ταυτόχρονα παρέχεται η δυνατότητα άμεσης επέμβασης και αλλαγής των συνθηκών κατά τη διαπίστωση μη επιθυμητής εξέλιξης της διεργασίας. Αντίθετα με τη χημική ρόφηση, η φυσική αποδείχθηκε αποτελεσματική στην παραγωγή φωτοκαταλυτικά ενεργών μεμβρανών διαδοχικών στρωμάτων τιτανίας, τα οποία όμως χαρακτηρίζονταν από αρκετά

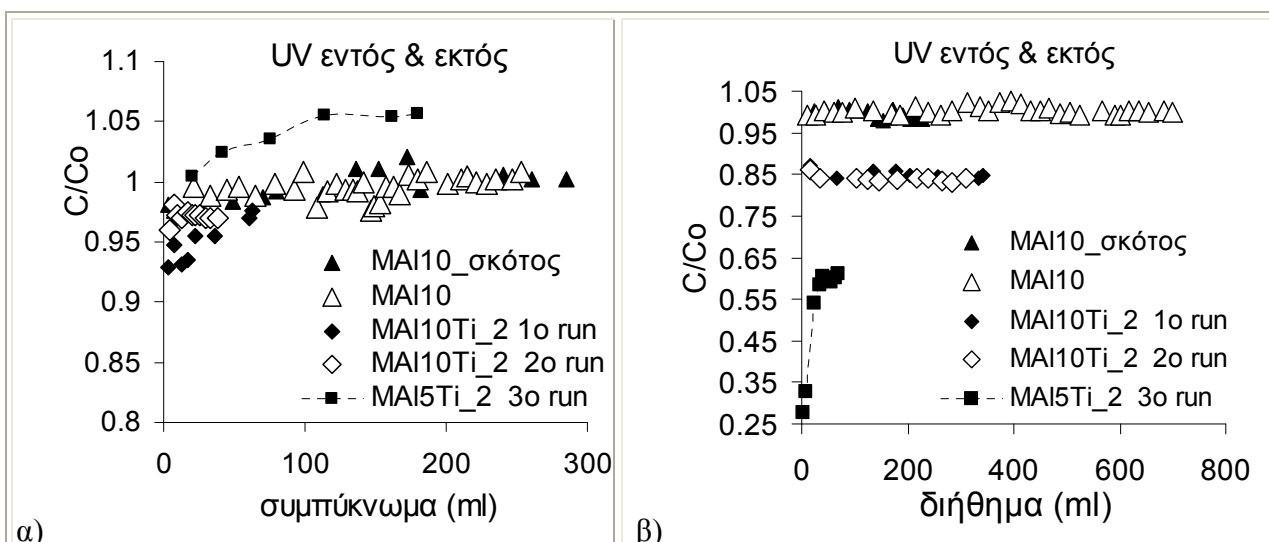
συμπαγή μορφολογία. Για το λόγο αυτό η MAI10Ti_2, επέδειξε χαμηλότερη φαινόμενη σταθερά αντίδρασης από τη MAI5Ti_2, που αναπτύχθηκε με τεχνική νανοσωματιδίων στην αέρια φάση (Πίνακας 18).

7.2.4. Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης σε διεργασία συνεχούς ροής με UV ακτινοβολία της μεμβράνης εντός & εκτός

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτοκαταλυτικής αποδόμησης υπό συνεχή ροή, για τις LBL μεμβράνες φαίνονται στο Σχήμα 76. Συγκρινόμενες με τις μεμβράνες NPG επιδεικνύουν 4 φορές υψηλότερη απόδοση για ολική τροφοδοσία έως 225 mL. Σημαντική πτώση στη φωτοκαταλυτική απόδοση εμφανίζεται μεταξύ 1^{ου} και 2^{ου} κύκλου περαμάτων, με απόκλιση 6% μετά τη διέλευση 400 mL διαλύματος τροφοδοσίας.



Σχήμα 76: Σύγκριση μεταξύ της ολικής μάζας καταναλωθέντος ρύπου των μεμβρανών NPG και LBL επικαθίσεων υπό UV ακτινοβολία και στις δυο πλευρές τους



Σχήμα 77: Σύγκριση της φωτοκαταλυτικής επίδοσης των παραχθέντων με τις δυο διαφορετικές τεχνικές μεμβρανών TiO₂ (NPG & LBL) βάσει α) διήθημα β) συμπύκνωμα

Θεωρώντας κατά προσέγγιση ότι η απόδοση των μεμβρανών παραμένει σταθερή από κύκλο σε κύκλο, και με δεδομένη την ανακύκλωση των υπό καθαρισμό διαλυμάτων,

εκτιμάται ο απαιτούμενος, για την πλήρη απομάκρυνση του ρύπου από συγκεκριμένο όγκο επιμολυσμένου νερού, χρόνος. Έτσι, ο καθαρισμός 1 λίτρου ρυπασμένου ύδατος που περιέχει συνολικά 6,63 mg ΠΜ απαιτεί τη διέλευση 8 φορές δια της μεμβράνης διαδοχικών στρωμάτων τιτανίας ή 33 φορές δια της μεμβράνης νανοσωματιδίων, θεωρώντας σταθερή κάθε φορά.

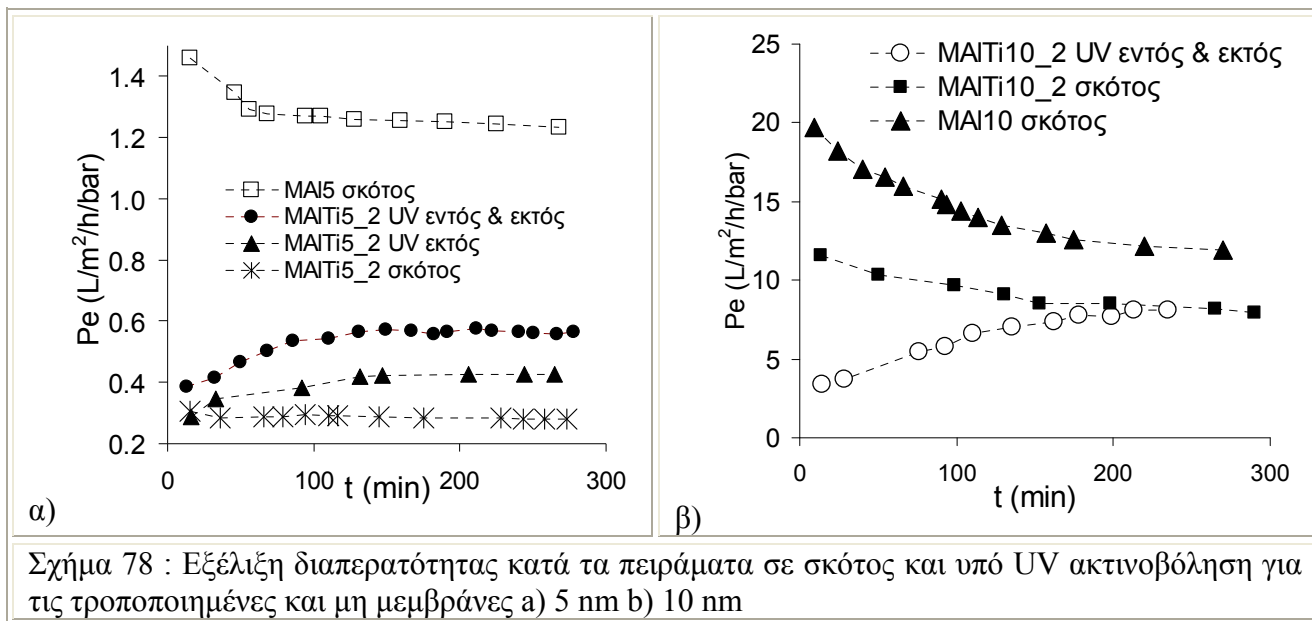
Στο Σχήμα 77α, φαίνεται ότι στην περίπτωση της μεμβράνης LBL, επέρχεται κοινή μόνιμη κατάσταση για τον 1^ο και 2^ο κύκλο διάσπασης μόλις στο 85 % της συγκέντρωσης τροφοδοσίας, ενώ για τη μεμβράνη NPG η μόνιμη κατάσταση είναι στο 60 % της συγκέντρωσης τροφοδοσίας, γεγονός για το οποίο δεν ευθύνεται η ποσότητα τιτανίας αλλά το διαφορετικό μέγεθος πόρων των μεμβρανών. Στις UF μεμβράνες 10 nm, η συνεισφορά της εναποτεθείσας στους πόρους τιτανίας είναι μηδαμινή μιας και το διάλυμα διέρχεται ελεύθερα από τους ευρείς πόρους της. Στο Σχήμα 77 β, φαίνεται ξεκάθαρα ότι ενώ στη μεμβράνη NPG υπήρξε σημαντική συμπύκνωση διαλύματος στην πλευρά NF της μεμβράνης, (η συγκέντρωση συμπυκνώματος κανονικοποιημένη ως προς την αρχική ήταν μεγαλύτερη της μονάδας), στη μεμβράνη LBL η αυξημένη ποσότητα τιτανίας που έχει επικαθίσει στη μεμβράνη εξωτερικά έχει σημαντική φωτοκαταλυτική δράση, μειώνοντας πολύ τη συγκέντρωση ΠΜ στην περιοχή αυτή. Το γεγονός ότι κατά το 2^ο κύκλο πειράματος με τη μεμβράνη LBL η μόνιμη κατάσταση επέρχεται άμεσα, εν συγκρίσει με τον 1^ο κύκλο, (όπου επέρχεται μετά τα πρώτα 50mL διηθήματος), υποδεικνύει την ύπαρξη ροφημένης ποσότητας ΠΜ επί της τιτανίας ή της αργιλίας η οποία δεν εκροφήθηκε ποσοτικά πριν την έναρξη του 2^{ου} πειράματος

7.2.5. Εξέλιξη διαπερατότητας κατά τα φωτοκαταλυτικά πειράματα

Στο Σχήμα 78 φαίνεται ότι σε συνθήκες σκότους οι μη τροποποιημένες UF μεμβράνες αργιλίας 5 και 10 nm, κατά το φιλτράρισμα ακόμα και ενός τόσο μικρού οργανικού μορίου όπως το ΠΜ, υπόκεινται σε fouling και σταδιακή μείωση της ροής, με τη διαπέραση να αγγίζει το 85 και 60 % της αρχικής της τιμής, αντίστοιχα. Πείραμα σε σκότος, χρονικής διάρκειας ίσης αυτό των τροποποιημένων με CVD μεμβρανών, έδειξαν ότι η παρουσία και μόνο του στρώματος TiO₂ (χωρίς φωτοκαταλυτική δράση αφού απουσιάζει η UV ακτινοβολία) απωθεί τα μόρια ΠΜ από την πρόσδεσή τους επί της επιφάνειας της μεμβράνης. Έτσι, η αντίστοιχη μείωση διαπερατότητας ήταν μικρότερη αυτής των μη τροποποιημένων μεμβρανών, φτάνοντας το 90 και 70 % της αρχικής τιμής για τη μεμβράνη NPG και LBL, αντίστοιχα.

Κατά τα φωτοκαταλυτικά πειράματα, παρατηρήθηκε αυξητική τάση στη διαπέραση, που μπορεί να αποδοθεί στα προσφάτως μελετηθέντα φαινόμενα φωτοεπαγόμενης υδροφιλικότητας [131]. Πρέπει να σημειωθεί ότι η πιο έντονη ελάττωση της διαπέρασης

στις μεμβράνες με τους μεγαλύτερους πόρους (UF 10 nm, MAI10Ti_2) οφείλεται στο τρόπο παρουσίασης των αποτελεσμάτων, δηλαδή ως προς τον χρόνο φωτοκατάλυσης. Εξαιτίας της αυξημένης ανάκτησης διηθήματος που εμφανίζουν (στον ίδιο χρόνο διέρχεται περίπου 5 φορές περισσότερο διάλυμα), μοιραία έρχονται σε επαφή με μεγαλύτερες ποσότητες ρύπου συγκριτικά με τις μικρότερου μεγέθους πόρων μεμβράνες (UF 5nm & MAI5Ti_2).



Σχήμα 78 : Εξέλιξη διαπερατότητας κατά τα πειράματα σε σκότος και υπό UV ακτινοβολήση για τις τροποποιημένες και μη μεμβράνες α) 5 nm β) 10 nm

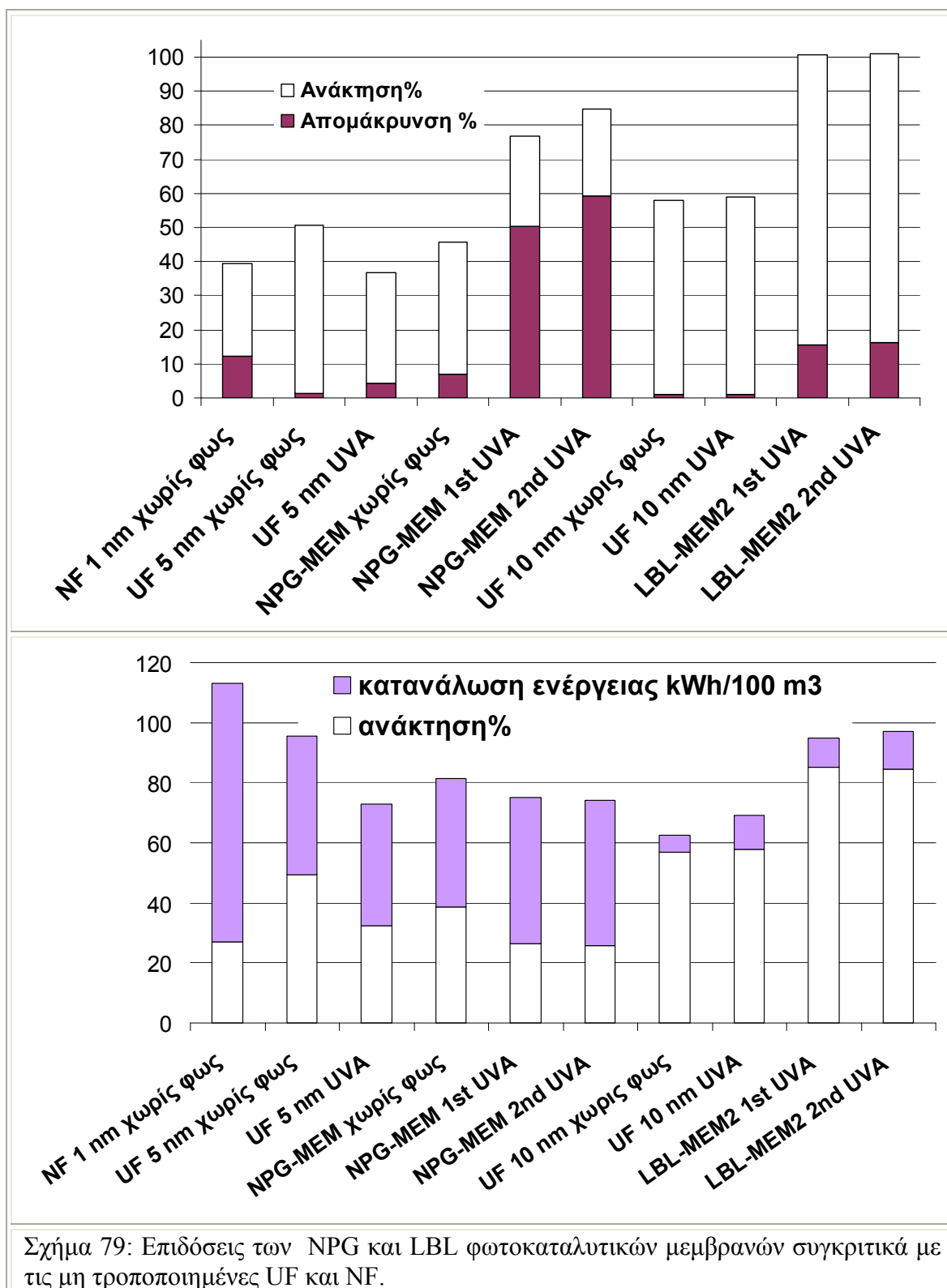
7.2.6. Συγκριτική αποτίμηση της απόδοσης των παραχθέντων μεμβρανών κατά τις υβριδικές διεργασίες Φωτοκατάλυσης / Υπερδιήθησης

Για να γίνει εμφανής η σημασία του συνδυασμού φωτοκατάλυσης με υπερδιήθηση, επιχειρείται μια συγκριτική αξιολόγηση των παραχθέντων μεμβρανών φωτοκατάλυσης ως προς την απόδοσή τους σε απόρριψη ρύπου (R%), ανάκτηση καθαρού ύδατος (Y%), καθώς και της ενεργειακής τους κατανάλωσης για να επιτευχθούν αυτές. Τα μεγέθη αυτά υπολογίζονται από τις σχέσεις

$$R\% = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100, \quad Y\% = \frac{F_p}{F_f} \times 100, \quad E(\text{kWh}) = 100 \times \frac{P \times \rho_w}{S \times 36} \quad (33)$$

όπου R%, ο παράγων απόρριψης, C_f και C_p οι συγκεντρώσεις του ρύπου στο ρεύμα τροφοδοσίας και στο διήθημα, αντίστοιχα, Y% ο παράγων ανάκτησης F_f , F_p οι ογκομετρικές ροές τροφοδοσίας και διηθήματος. P (bar) η πίεση στην πλευρά ανάσχεσης της μεμβράνης, ρ_w (g/cm³) η πυκνότητα του υγρού, S η απόδοση της αντλίας (συνήθως 0,8). Η ενεργειακή κατανάλωση (kWh/100m³) υπολογίστηκε βάσει της ισχύος που καταναλώνει η αντλία για να οδηγήσει 100m³ διαλύματος εντός του κελιού της

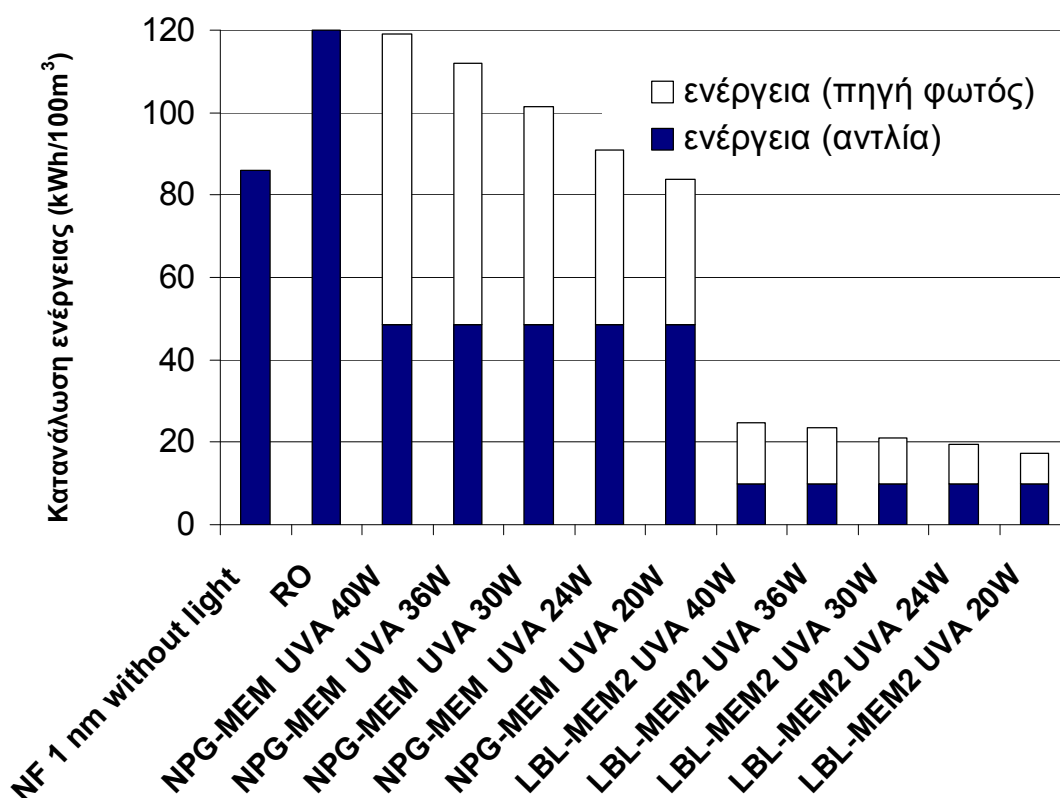
μεμβράνης, ξεπερνώντας παράλληλα την πτώση πίεσης που δημιουργείται εκατέρωθεν της μεμβράνης κατά τη διεργασία CF.



Σχήμα 79: Επιδόσεις των NPG και LBL φωτοκαταλυτικών μεμβρανών συγκριτικά με τις μη τροποποιημένες UF και NF.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 79, η μεμβράνη νανοσωματιδίων NPG-MEM, υπό ακτινοβολία και στις δυο τις πλευρές επέδειξε 5 φορές υψηλότερη απόδοση απόρριψης συγκρινόμενη με τη μη τροποποιημένη με τιτανία μεμβράνη NF (μεγέθους πόρων 1 nm),

όταν παρείχαν τον ίδιο βαθμό ανάκτησης και κατανάλωσαν 56 % της ενέργειας που χρειάστηκε η διαδικασία με μεμβράνη NF. Ομοίως, η LBL-MEM2 επέδειξε 1,3 φορές υψηλότερη απόδοση απόρριψης ρύπου, σε σύγκριση με τη NF, ενώ λειτουργούσε σε 3 φορές υψηλότερο επίπεδο ανάκτησης και κατανάλωνε μόνο το 12 % της ενέργειάς της. Συγκρινόμενη με διάταξη RO σταθερής πίεσης (27 bar) που επιβαρύνει με πολύ υψηλότερη ενεργειακή κατανάλωση την παραγωγή καθαρού ύδατος (120 kWh/100 m³), η μεμβράνη NPG-MEM λειτουργήσε στο 55 % της τιμής απόρριψης της RO, αλλά κατανάλωσε περί τα 40 % της απαιτούμενης από την RO ενέργειας, ενώ επέδειξε 1,5 φορά υψηλότερη ανάκτηση.



Σχήμα 80: Ενεργειακή κατανάλωση συμπεριλαμβανομένης αυτής των πηγών ακτινοβολήσης για την επεξεργασία 100 m³ νερού.

Στο Σχήμα 80 επιχειρείται μια εκτίμηση της ενεργειακής δαπάνης που αποδίδεται στη UV ακτινοβολήση, κάθε μιας από τις προτεινόμενες υβριδικές φωτοκαταλυτικές/UF διεργασίες, σε μονάδας μεγάλης έκτασης. Στην εκτίμηση αυτή, θεωρούνται πηγές φωτός κυμαινόμενης ισχύος από 20 ως 40 Watts προς αποτελεσματική ακτινοβολήση 10 m² επιφάνεια μεμβράνης, έντασης 2,1 mW/cm², όπως για παράδειγμα η ένταση που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα. Τα 10 m² είναι μια συνήθης τιμή επιφάνειας διήθησης, που μπορεί να φιλοξενηθεί σε ένα μεμονωμένο στέλεχος (module) της βιομηχανίας των μεμβρανών (Membralox[®] Ceramic membranes & modules-Pall Corporation). Μέσω

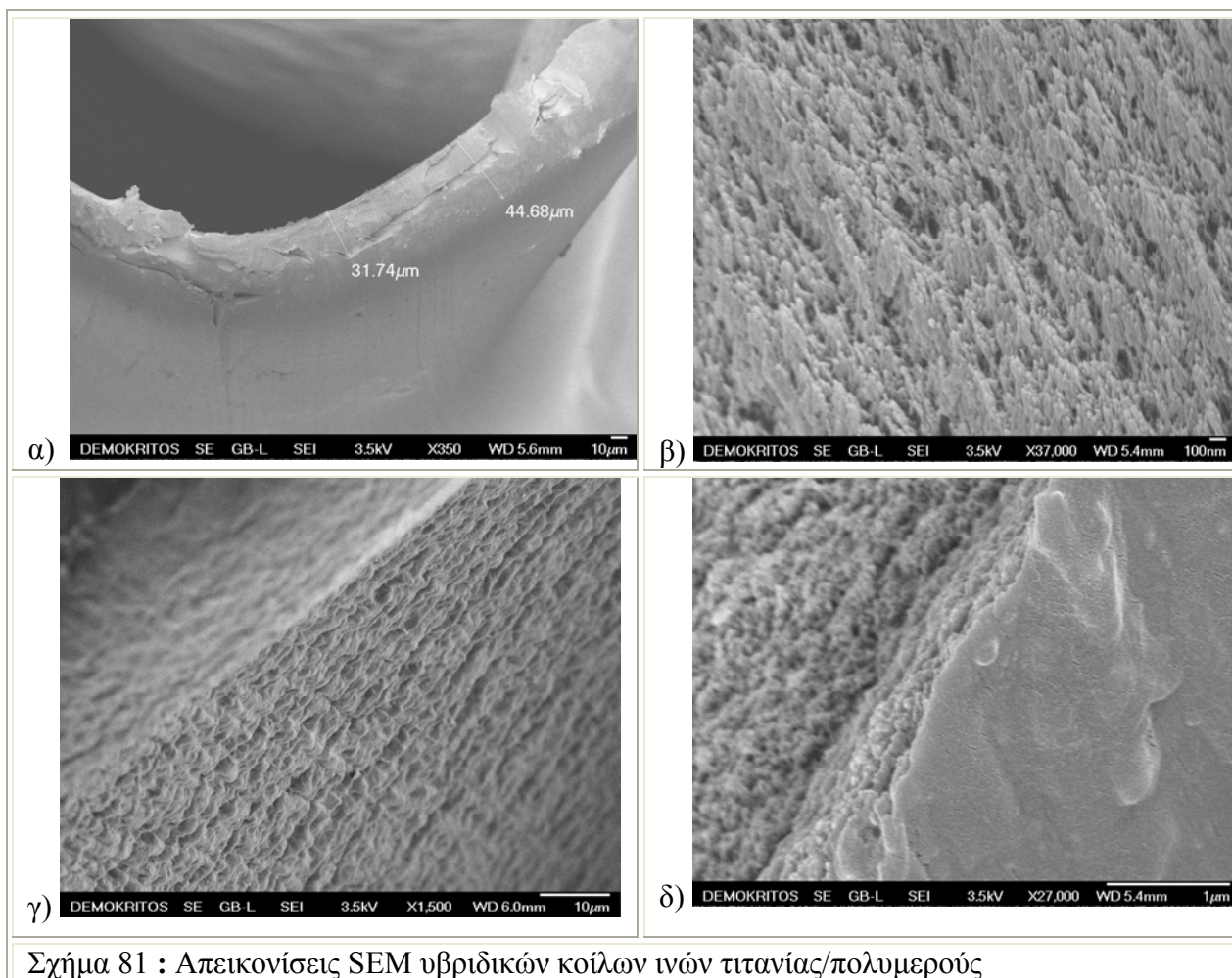
κατάλληλου σχεδιασμού των στελεχών (modules) προς βέλτιστη ενσωμάτωση των φωτεινών πηγών, μπορεί να επιτευχθεί αποδοτική ακτινοβολία ελάχιστων ενεργειακών απαιτήσεων. Η χρήση διαμήκων πηγών UV, τοποθετημένων εντός κυλινδρικών σωλήνων χαλαζία, εμβαπτισμένων εντός του ρευστού διεργασίας, ίσως να αποβεί αποδοτικότερη. Ακτινοβολούμενη η μεμβράνη NPG, με $2,1 \text{ mW/cm}^2$ από πηγή συνολικής ισχύος 24 W, (πχ τρεις επιμήκεις UVA λάμπες των 8 W η κάθε μία), θα μπορούσε να έχει την ίδια κατανάλωση ενέργειας με μια διεργασία NF 5 φορές υψηλότερης απόδοσης απόρριψης ΠΜ. Από τη άλλη, μια υβριδική διεργασία που θα περιλαμβάνει τη μεμβράνη LBL-MEM2 (TiAl10_2), εκτιθέμενη στις προαναφερθείσες συνθήκες ακτινοβολίας, δείχνει ενεργειακά πολύ πιο οικονομική. Η απόδοση απόρριψης ΠΜ είναι περίπου 3,5 φορές χαμηλότερη αυτή της μεμβράνης NPG, γεγονός που υποδεικνύει ότι το διήθημα πρέπει να υποστεί 4 επάλληλους κύκλους επεξεργασίας ώστε να απομακρυνθεί ίση ποσότητα ρυπαντή. Παρ' όλα αυτά, η LBL μεμβράνη υπήρξε 5 φορές λιγότερο ενεργοβόρα, γεγονός που προδίδει ότι μάλλον η ίδια απόδοση μπορεί να επιτευχθεί με ακόμα χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας από τη NPG μεμβράνη νανοσωματιδίων τιτανίας.

7.3. Υβριδικές κοίλες ίνες TiO_2 /Αλγινικού οξέος'

Προς περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα σε αποδόμηση ρύπου, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε επέκταση αυτού η οποία φαίνεται στο (Σχήμα 29). Το νέο κελί μπορεί εκτός από τη μεμβράνη, μπορεί να φιλοξενήσει και υβριδικές κοίλες ίνες πολυμερούς/τιτανίας με στόχο την αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του όλου συστήματος. Οι ίνες τοποθετούνται στην πλευρά 'συμπυκνώματος' της μεμβράνης, και με τη φωτοκαταλυτικής του δράση, αποτρέπουν το σχηματισμό των τοξικών συμπυκνωμάτων διαλύματος ΠΜ στην πλευρά νανοδιήθησης της μεμβράνης. Οι καταλύτες ακινητοποιημένοι επί υποστρώματος υψηλού πορώδους, εκτός της αυξημένης δραστικής επιφάνειας, πλεονεκτούν καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διεργασίες συνεχούς ροής, τις οποίες και απλοποιούν, απαλείφοντας το τελικό στάδιο διαχωρισμού του καταλύτη. Παρ' όλα αυτά, συγκεντρώνουν και αρκετά μειονεκτήματα όπως αυτό της χαμηλής αξιοποίησης τη ακτινοβολίας λόγω σκέδασης, τις περιορισμένες δυνατότητες μεταφοράς μάζας, και την αποκόλληση του καταλύτη κατά τα πειράματα συνεχούς ροής. Προς εξάλειψη αυτού του ξεπλύματος του καταλύτη, αναπτύχθηκαν οι υβριδικές ίνες στις οποίες τα νανοσωματίδια καταλύτη είναι ενσωματωμένα στη μήτρα του υποστρώματος και όχι εναποτεθειμένα επί της εξωτερικής του πλευράς, σε απ' ευθείας επαφή με το ρέον υγρό, το οποίο και τα απομακρύνει.

7.3.1. Απεικονίσεις SEM

Το αυξημένο πορώδες των ξηρών υβριδικών ινών είναι εμφανές στο Σχήμα 81 β,γ,δ, ενώ στο α φαίνεται το μέσο πάχος τοιχώματος της κοίλης πορώδους ίνας είναι περί τα 40 μm



7.3.2. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού πορώδους δομής υβριδικών ινών - ποροσιμετρία LN₂ – Διαπερατότητα αερίων

Σύμφωνα με το Σχήμα 82, οι παρασκευασθείσες πορώδεις υβριδικές ίνες επέδειξαν αυξημένη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων, σε τιμές υψηλότερες αυτών και των δυο δομικών τους συστατικών, του ξηρού αλγινικού οξέως και της σκόνης P25. Η θεωρητικά προβλεπόμενη ισόθερμη LN₂ ενός δείγματος προκύπτοντος από μίξη δυο διαφορετικών πορωδών υλικών να συμπίπτει με το σταθμισμένο μέσο του αθροίσματος των δυο συστατικών (ο μέσος όρος τιμών όταν κάθε μια έχει πολλαπλασιασθεί με το κλάσμα μάζας αυτής στο μίγμα). Έτσι στο Σχήμα 82γ παρουσιάζεται η θεωρητική ισόθερμη της πορώδους ίνας αλγινικού οξέως / TiO₂ εν συγκρίσει με τη μετρούμενη. Στο υπολογισμό της θεωρητικής ισοθέρμου, ελήφθη υπ' όψιν το προσδιοριζόμενο από θερμοστατική ανάλυση (TGA) της ίνας στους 900 °C, εντός ατμόσφαιρας οξυγόνου,

ποσοστό μάζας της TiO_2 (41,67% w/w). Είναι εμφανές ότι οι ξηρές υβριδικές ίνες ήταν πέραν του αναμενόμενου πορώδεις, έχοντας 2 φορές υψηλότερες τιμές επιφάνειας BET.

Η κατανομή μεγέθους πόρων (Σχήμα 82δ) απείχε πολύ από αυτή που εξήχθη από τη θεωρητικά προβλεπόμενη ισόθερμη. Η θεωρητική κατανομή μεγέθους πόρων είναι ο σταθμισμένος μέσος (ο μέσος όρος τιμών όταν κάθε μια έχει πολλαπλασιασθεί με το κλάσμα μάζας αυτής στο μίγμα) των κατανομών κάθε δομικού συστατικού πχ των πορωδών ινών αλγινικού και της σκόνης TiO_2 . Τα αποτελέσματα του σχήματος 82β, υποδεικνύουν ότι η ανάπτυξη ινών βιοπολυμερούς/ TiO_2 δεν είναι μια απλή διαδικασία ανάμειξης και ότι η παρουσία του TiO_2 κατά την αφυδάτωση με υπερκρίσιμο CO_2 είναι επικερδής για τη διατήρηση της πορώδους δομής και την αποφυγή της κατάρρευσης των πόρων. Επιπρόσθετα, η αλληλεπίδραση της υδρόφιλης TiO_2 με τις λειτουργικές ομάδες του αλγινικού οξέως ($-COOH$ και $-OH$) οδηγεί στην αποδοτική διασπορά των νανοσωματιδίων αυξάνοντας τη διαθέσιμη επιφάνειά τους προς ρόφηση ρύπου και αποδόμηση (δε δημιουργούνται συσσωματώματα, ελαττώνοντας τη συνολική επιφάνεια)

Τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας LN_2 (Πίνακας 21) ενισχύονται περαιτέρω από τα αποτελέσματα των πειραμάτων διαπερατότητας αερίων, μετρημένων με κατά μέτωπο ροή. Η διαπερατότητα σε (cm^2/sec) υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση:

$$Pe = \frac{F}{\Delta P} \times \frac{T_{mem}}{T_{meas}} \times P_{meas} \times \frac{1}{60} \left(\frac{min}{sec} \right) \quad (34)$$

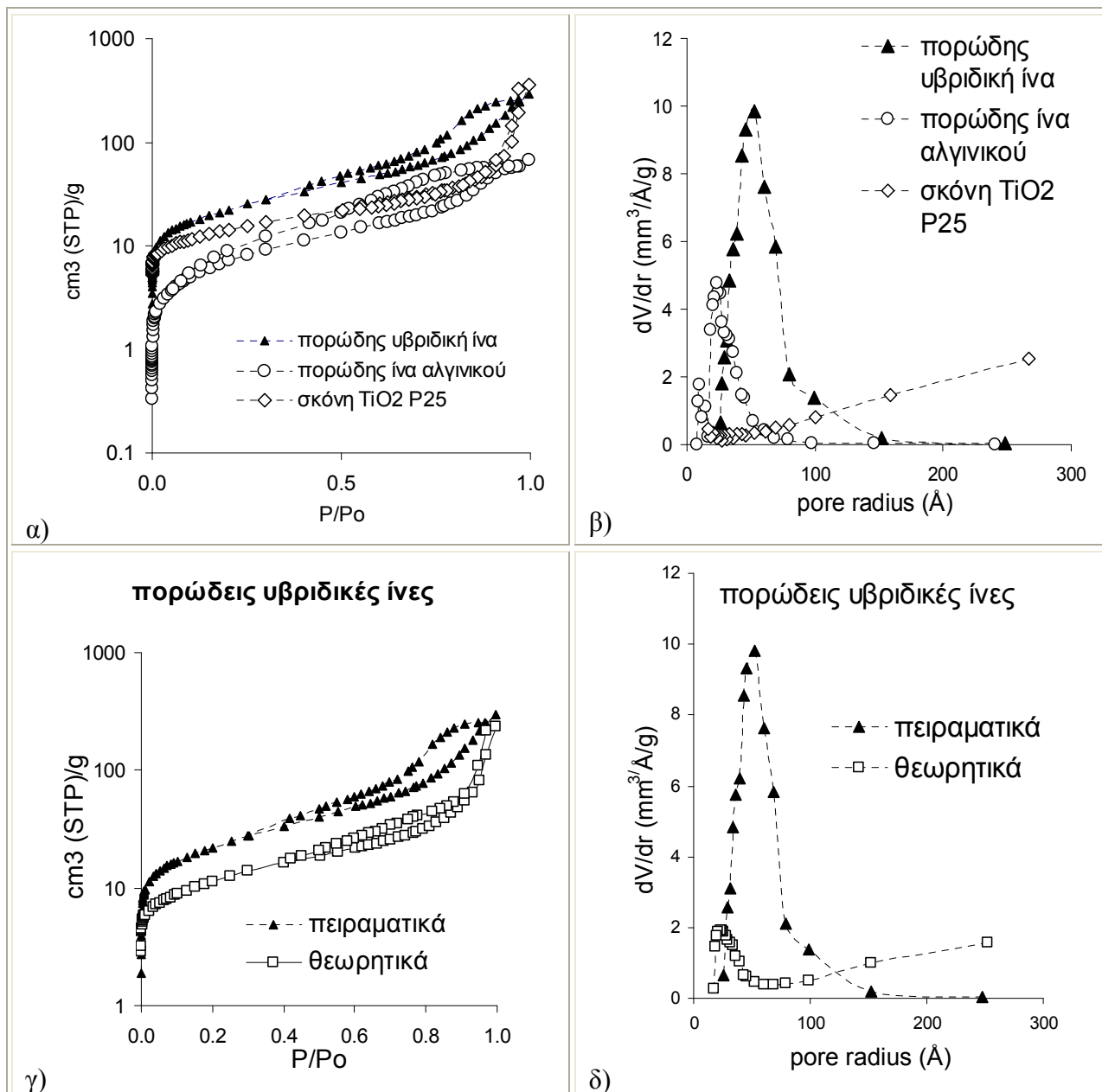
όπου $F(mL/min)$ η ροή αερίου στην πλευρά διηθήματος της ίνας, $S(cm^2)$ η ενεργός επιφάνεια της ίνας, $\Delta P(mbar)$ η διαφορά πίεσης μεταξύ των δυο πλευρών της ίνας, $T_{meas}(K)$ και $P_{meas}(atm)$ η θερμοκρασία και πίεση στις οποίες μετρήθηκε η ροή και $T_{mem}(K)$ η θερμοκρασία του στελέχους συγκράτησης των ινών.

Είναι προφανές ότι οι πορώδεις υβριδικές ίνες επέδειξαν περίπου $3-6 \times 10^3$ φορές υψηλότερες τιμές αέριας διαπερατότητας σε σχέση με τις πορώδεις αλγινικές, εξαιτίας τόσο του υψηλότερου πορώδους τους, όσο και του μέσου μεγέθους πόρου. Ο λόγος διαπερατοτήτων αερίων των υβριδικών μεμβρανών συγκλίνει στη τετραγωνική ρίζα του αντίστροφου λόγου MB του αερίου, γεγονός που υποδεικνύει ότι η διάχυση Knudsen είναι ο επικρατών μηχανισμός. Έτσι, η διαπερατότητα είναι ανάλογη του πορώδους και η ακτίνα πόρου υποδεικνύεται από τη σχέση (35) που περιγράφει την ιξώδη ροή (Poiseuille) και την συνεισφορά Knudsen στην ολική διαπερατότητα.

$$Pe \left(\frac{cm^2}{sec} \right) = \frac{\kappa \varepsilon^3 \bar{p}}{k_o A^2 \nu} + \frac{8 \delta \kappa \varepsilon^2}{3 k_1 A} \left(\frac{2RT}{\pi M} \right)^{0.5} \quad (35)$$

Poiseuille Knudsen

όπου, k_o και k_i συντελεστές σχήματος πόρου, ίσοι με 2 και 1 αντίστοιχα για κυλινδρικά κανάλια, κ συντελεστής δομής ίσος με 1 για μη διασυνδεδεμένους πόρους (αγνοείται η κάμψη), ε πορώδες, $A(\text{cm}^2/\text{cm}^3)$ η επιφάνεια των πόρων ανά μονάδα όγκου του υλικού, \bar{p} (Pa) η μέση πίεση, $\nu(\text{Pa}\cdot\text{sec})$ το ιξώδες του αερίου, R η σταθερά αερίων, και δ η πιθανότητα τα μόρια που χτυπούν στους τοίχους του πόρου να ανακλαστούν τυχαία και λαμβάνεται ίση με 1 στις περισσότερες περιπτώσεις. Το ίδιο ισχύει και για τις αλγινικές πορώδεις ίνες.



Σχήμα 82: α) οι ισόθερμες ρόφησης LN₂ των πορωδών ινών αλγινικού οξέος/TiO₂ και των συστατικών αυτών β) οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων που προκύπτουν εφαρμόζοντας τη μέθοδο BJH στον κλάδο της εκρόφησης γ) η θεωρητική ισόθερμη ρόφησης LN₂ των πορωδών ινών συγκρινόμενη με την πειραματική δ) η αντίστοιχη κατανομή μεγέθους πόρων από τον κλάδο εκρόφησης.

Εισάγοντας στη σχέση 35 τις τιμές πορώδους (ε) και ακτίνας (r) που ελήφθησαν από τα αποτελέσματα ποροσιμετρίας LN₂ (Πίνακας 21) προκύπτει λόγος διαπερατοτήτων

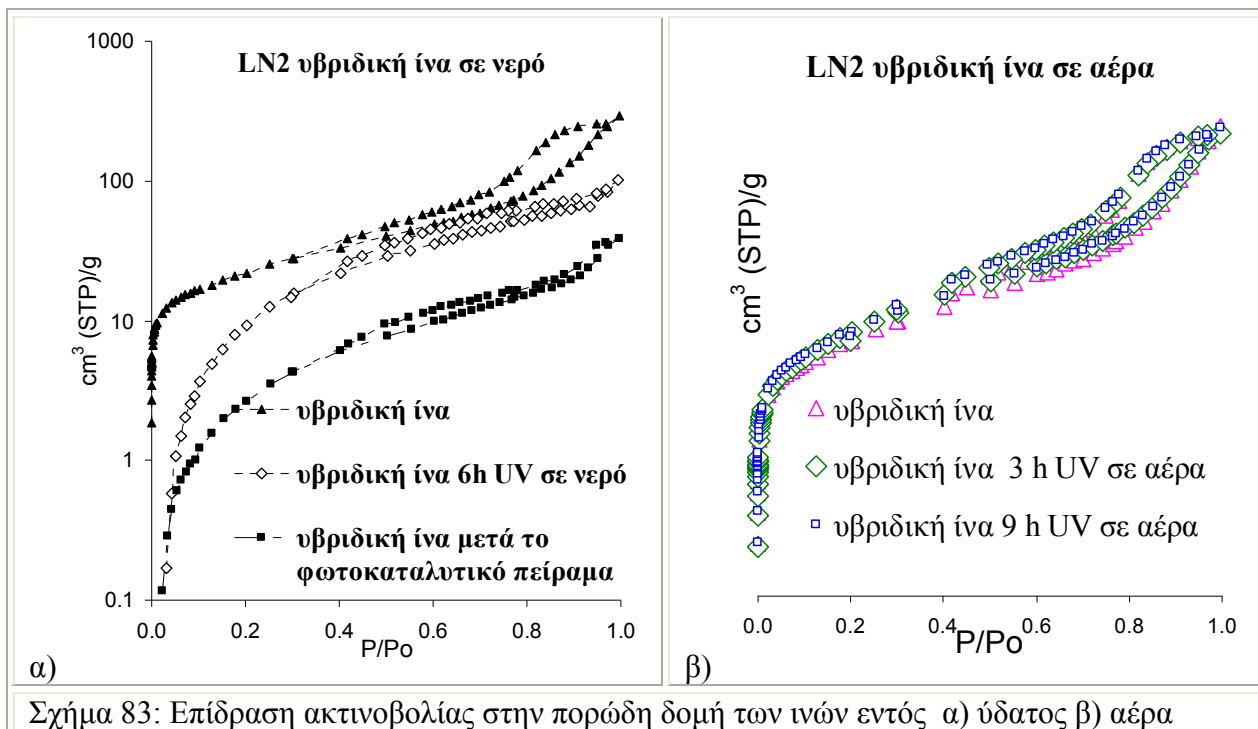
υβριδικής ίνας προς αλγινική ίσος με 10, το οποίο απέχει πάρα πολύ από την πειραματικών προσδιοριζόμενη τιμή $3 - 6 \times 10^3$. Αυτή η ασυμφωνία φέρεται να είναι αποτέλεσμα του εκτεταμένου δαιδαλώδους εντός των ξηρών πορώδων αλγινικών ινών και ότι τα διεσπαρμένα νανοσωματίδια εντός του πρόδρομου διαλύματος, συνεισφέρουν στο σχηματισμό μιας πιο ευρείας και λιγότερο διασυνδεδεμένης πορώδους δομής.

Πίνακας 21: Χαρακτηριστικά πορώδους δομής και διαπερατότητας των ινών

	BET (m ² /g)	όγκος πόρου (mL/g)	Μέση ακτίνα πόρου (nm)	Πορώδες (%)	ακτίνα πόρου από BJH (nm)	μάζα TiO ₂ %	Παράγων Διαπερατότητας 10 ⁶ x (cm ² /sec)			
							He	N ₂	O ₂	CO ₂
σκόνη TiO ₂ P25	55	0,55	20	0,7		100				
πορώδης ίνα αλγινικού	33	0,1	6,2	0,14	2,15	0	0,9	0,18	0,17	0,14
υβριδική πορώδης ίνα	94	0,46	9,7	0,55	5,22	41,7	2995	1110	1060	993
πρόβλεψη	46	0,36	16	0,5		41,7				

7.3.3. Σταθερότητα των υβριδικών ινών υπό UV ακτινοβολία

Εξετάσθηκε η σταθερότητα των παραγομένων ινών υπό UV ακτινοβολία σε περιβάλλον αέρος και νερού. Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν για αρκετές ώρες και κατόπιν υποβλήθηκαν σε πειράματα ποροσιμετρίας LN₂. Τα αποτελέσματα είναι στο Σχήμα 83. Η ακτινοβολία σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον άφησε τις ίνες ανέπαφες, γι αυτό και ευσταθεί ο ισχυρισμός ότι οι σταθεροποιημένοι καταλύτες μπορούν με ασφάλεια να εφαρμοστούν στη φωτοαποδόμηση ρύπου στην αέρια φάση σε κατάλληλα διαμορφωμένους σε φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες συνεχούς ροής (στην παρούσα εργασία δεν έλαβαν χώρα τέτοια πειράματα). Από την άλλη η δομή των ινών φαίνεται να επηρεάζεται δραστικά από τις πολύ δραστικές ρίζες OH[•] που γίνονται παρουσία νερού. Ενδιαφέρον συγκεντρώνει το ότι ο όγκος μεσοπόρων των ινών (Πίνακας 22) μειώθηκε στο 36 % και 8 % της αρχικής τιμής μετά από 6 ώρες UV ακτινοβολίας εντός ύδατος και μετά τον ολικό χρόνο των πειραμάτων, αντίστοιχα (43 ώρες). Η αντίστοιχη ελάττωση του όγκου μικροπόρων ήταν 22 και 4 %. Συμπεραίνεται ότι η μικροπορώδης δομή του πολυμερούς στις υβριδικές ίνες έχει αναπτυχθεί κυρίως σε περιοχές γειτνιάζουσες με τα νανοσωματίδια TiO₂ και αυτό το περιεχόμενο είναι το πρώτο που αποδομείται κατά την ακτινοβολία εντός ύδατος.



Σχήμα 83: Επίδραση ακτινοβολίας στην πορώδη δομή των ινών εντός α) ύδατος β) αέρα

Πίνακας 22 : Επίδραση της UV ακτινοβολίας στους μικρο- και μεσο- πόρους των ινών

	όγκος μικροπόρων (mL/g)	ολικός όγκος πόρων (mL/g)	% μεταβολή όγκου μικροπόρων	% μεταβολή όγκου μεσοπόρων
σκόνη TiO ₂ P25	0,018	0,55		
πορώδης ίνα αλγινικού	0,0078	0,1		
πορώδης υβριδική ίνα	0,026	0,46		
πορώδης υβριδική ίνα μετά από 6 h UV σε νερό	0,0057	0,16	22	36
πορώδης υβριδική ίνα μετά τα πειράματα	0,0011	0,035	4	8
πορώδης υβριδική ίνα μετά από 6 h UV σε αέρα	0,028	0,45	107	98

7.3.4. Επίδραση του πορώδους στην κινητική απόδοσης του ΠΜ

Οι ξηρές ίνες επέδειξαν ταχύτερη κινητική αντίδρασης από τις αντίστοιχες υγρές, ταχύτερη και από τη σκόνη P25 (Σχήμα 84β). Συγκρινόμενες με τις υγρές (γέλη), οι ξηρές απέδειξαν εκτεταμένο πορώδες που διευκολύνει τη διάχυση του διαλύματος προς το καταλύτη. Αξίζει αν σημειωθεί ότι ο ρυθμός αντίδρασης των ξηρών ινών αυξήθηκε μεταξύ του 1ου (20 μM) και του 2ου φωτοκαταλυτικού πειράματος (48 μM, Σχήμα 84 β) ακολουθούμενη από μια μέτρια αύξηση μεταξύ 2ου και 3ου (60 μM, Σχήμα 84 γ). Η τελευταία μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της υψηλής συγκέντρωσης στην ψευδοπρώτης τάξης αντίδρασης, όπως είναι η φωτοκαταλυτική αποδόμηση ΠΜ. Αντίθετα η έντονη αύξηση μεταξύ 1^{ου} και 2^{ου} πειράματος δε μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στην

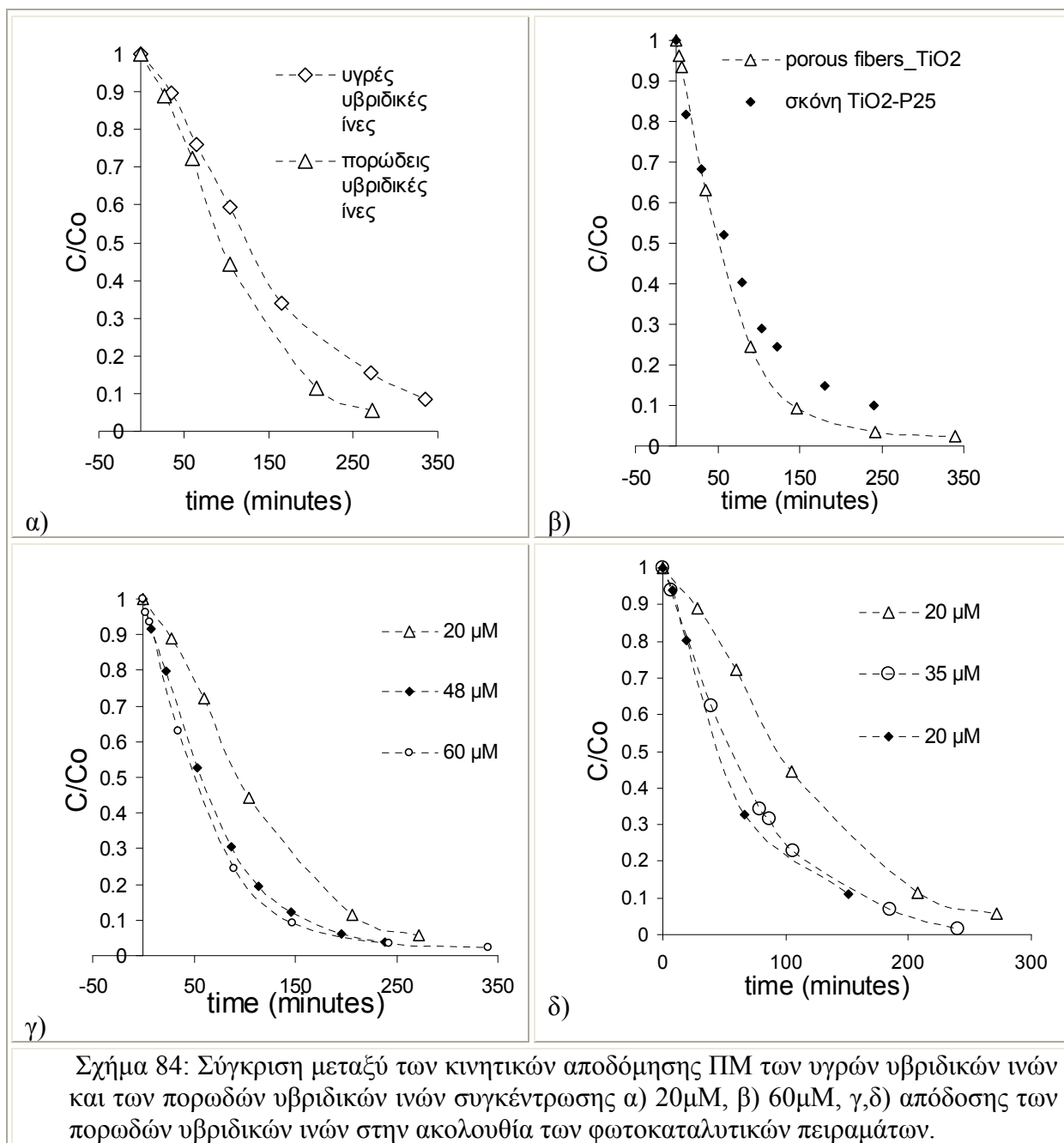
αύξηση της συγκέντρωσης, αλλά κυρίως στη βαθμιαία αποδόμηση των ινών που οδηγεί σε ταχύτερη επαφή του ρύπου με το καταλύτη. Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 84 γ, υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ του ρυθμού αντίδρασης του 1ου και του 5ου πειράματος που διεξήχθησαν με την ίδια συγκέντρωση ρύπου (20 μM).

Προς περαιτέρω απόδειξη της σταδιακής αποδόμησης των ινών, στο κάτωθι πίνακα εμφανίζονται οι συγκεντρώσεις ΠΜ που ελήφθησαν από τις μετρήσεις UV του τελευταίου δείγματος κάθε φωτολυτικού πειράματος, εκφρασμένο σε ppm άνθρακα, καθώς και το πραγματικό οργανικό και ανόργανο ανθρακικό περιεχόμενο αυτών, προσδιορισμένο από ανάλυση TOC. Φαίνεται ότι το αληθινό ανθρακικό περιεχόμενο στο τέλος κάθε πειράματος είναι περίπου 100 φορές υψηλότερο από αυτό που επιδεικνύει η ανάλυση UV και περίπου 10 φορές υψηλότερο από τη μέγιστο δυνατό ανθρακικό περιεχόμενο σύμφωνα με την αρχική συγκέντρωση ΠΜ στο διάλυμα. Άρα το ΠΜ αποδομείται σε οργανικά συστατικά που δεν απορροφούν UV στα 466 nm και άρα μπορούν να αγνοηθούν.

Παρ' όλα αυτά, μετά το 1^ο φωτοκαταλυτικό πείραμα, κατά το οποίο παρατηρήθηκε η εκτενής αποδέσμευση οργανικού φορτίου στο διάλυμα, οι ίνες διατηρούν την υψηλή τους δραστηριότητα για συνολική περίοδο 16 ωρών υπό ακτινοβολία και ο ρυθμός αποδόμησης τους παραμένει σταθερός. Έτσι, η απεικόνιση σε διάγραμμα (Σχήμα 85α) των στηλών 3 & 5 (Πίνακας 23), αγνοώντας τα δεδομένα του 1^{ου} πειράματος, υποδεικνύει ότι ο ρυθμός αποδόμησης των ινών και άρα αποδέσμευσης C είναι σταθερός στα 0,133 ppm C/min. Το βασικό ερώτημα που γεννάται εδώ είναι εάν με την απελευθέρωση οργανικής ύλης στο διάλυμα, αμφισβητείται η αξιοπιστία των συντεθειμένων ινών ως σταθεροποιητών φωτοκαταλυτών. Η απελευθέρωση ενός βιοδιασπόμενου πολυμερούς σε υδατικό διάλυμα μπορεί να θεωρηθεί ελάσσονος σημασίας μπροστά στην υψηλή αποδοτικότητα του υλικού σε καθολική μετατροπή του τοξικού ρύπου ΠΜ σε ανόργανα συστατικά. Η χρήση μεμβράνης υπερδιήθησης με όριο αποκοπής MB τα 7,5kD είναι ένας τρόπος να ανασχετηθεί το βιοπολυμερές που χρησιμοποιήθηκε (μέσο MB 76kD).

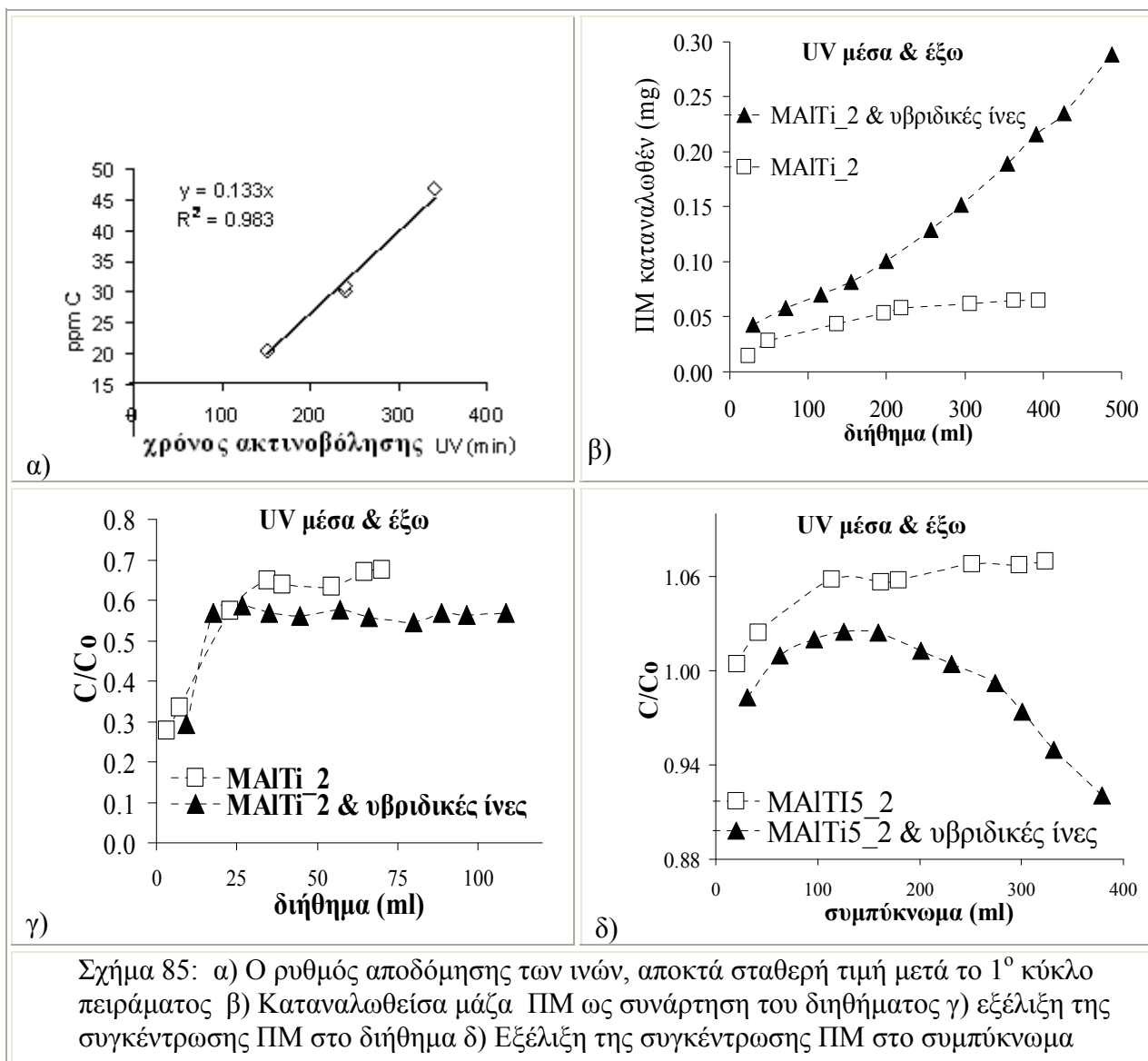
Πίνακας 23: Σύγκριση ανθρακικού περιεχομένου από UV και TOC ανάλυση

	περιχόμ C αρχικά (ppm)	UV (min)	περιχόμ C από UV (ppm)	περιχόμ C από TOC (ppm)	περιχόμ C από TIC (ppm)
1 st	3,37	272	0,19	580	13,5
2 nd	8,04	239	0,32	30,5	6,6
3 ^d	9,99	340	0,24	47	4,6
4 th	5,88	240	0,09	31	6,3
5 th	3,31	151	0,36	20,9	9,7



7.3.5. Αποτελέσματα πειραμάτων συνεχούς ροής με εφαρμογή καταλυτικής μεμβράνης προερχόμενης από CVD και υβριδικών ινών τιτανίας / αλγινικού

Στο πείραμα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης υπό συνεχή ροή παρουσία των υβριδικών ινών χρησιμοποιήθηκε και η μεμβράνη νανοσωματιδίων MA15Ti_2. Το σύστημα ακτινοβολήθηκε με UV και από τις δυο πλευρές. Οι ίνες τοποθετήθηκαν στο εξωτερικό κανάλι ροής πέριξ της μεμβράνης έτσι ώστε το διάλυμα ΠΙΜ να διέρχεται πρώτα από αυτές και εν συνεχεία από τη μεμβράνη (Σχήμα 29). Προς εξασφάλιση ίσου χρόνου ακτινοβολήσης του ρύπου σε όλα τα πειράματα συνεχούς ροής, οι πειραματικές συνθήκες διατηρήθηκαν αμετάβλητες: ροή τροφοδοσίας κελιού αντίδρασης 1,5 mL/min, πίεση 14 bars και προκύπτουσα ροή διηθήματος μεταξύ 0,25 και 0,34 mL/min.



Στο Σχήμα 85β φαίνεται η καταναλωθείσα μάζα ΠΜ από το υβριδικό φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα μεμβράνης-ινών σε σύγκριση με την αντίστοιχη απόδοση της μεμβράνης MA15Ti_2. Είναι εμφανές ότι για 400 mL τροφοδοσίας, ο υβριδικός αντιδραστήρας ινών/μεμβράνης φωτοαποδομεί 5,5 φορές περισσότερη μάζα ΠΜ από την περίπτωση αποκλειστικής χρήσης της MA15Ti_2. Η συγκέντρωση τροφοδοσίας για τα πειράματα ήταν 6,38 mg/L. Οι κλίσεις των γραμμών του σχήματος 85β δίνουν για τη συνδυασμένη διαδικασία φωτοκατάλυσης/υπερδιήθησης, απόδοση απομάκρυνσης 0,64 mg/L όταν οι υβριδικές ίνες παρεβλήθησαν μεταξύ τροφοδοσίας και μεμβράνης και μόλις 0,2 mg/L όταν η μεμβράνη ακτινοβολήθηκε ταυτόχρονα και στις δυο δραστικές της επιφάνειες.

Είναι εμφανές, ότι οι ίνες βελτιώνουν σημαντικά την απόδοσης της μεμβράνης MA15Ti_2 (3 φορές), ενισχύοντας τον καθαρισμό του διηθήματος (Σχήμα 85γ), αλλά και αποτρέποντας σε μεγάλο ποσοστό τη συμπύκνωση στη πλευρά απομάκρυνσης της μεμβράνης (Σχήμα 85δ). Εν γένει, η προσθήκη των πορωδών κοίλων ινών στο σύστημα,

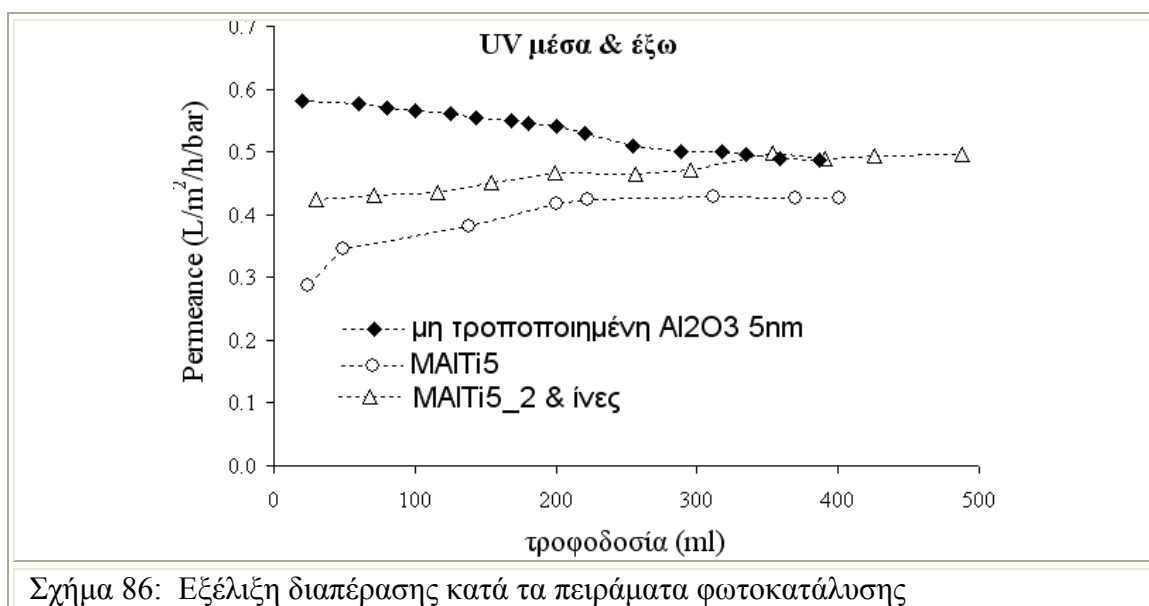
είναι ένας τρόπος αύξησης της ποσότητας του καταλύτη, και άρα της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του αντιδραστήρα, χωρίς ταυτόχρονη ελάττωση της διαπερατότητας. Έτσι, για παράδειγμα, ο καθαρισμός 1 lt ρυπασμένου ύδατος, συγκέντρωσης ΠΙΜ 20μΜ (συνολικά 6,63 mg ΠΙΜ) απαιτεί τη διέλευση 8 φορές από τον αντιδραστήρα παρουσία υβριδικών ιών ή 33 φορές απουσία υβριδικών ιών.

7.3.6. Επίδραση των ιών στη διαπερατότητα των μεμβρανών.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ζητούμενο στην τεχνολογία μεμβρανών αποτελεί η αύξηση της ροής και η ενίσχυση της αντίστασης αυτών στις επικαθίσεις. Στόχο αποτελεί η ανάπτυξη όσο το δυνατόν πιο λεπτών στρώσεων καταλύτη, αυξημένου πορώδους, και ενισχυμένης υδροφιλικότητας. Η διαπέραση νερού υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$Pe = \frac{F_w}{S\Delta P} \times \rho_w \times \frac{1}{60} \left(\frac{\text{min}}{\text{sec}} \right) \times \frac{1}{18} \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) \times 10^4 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{m}^2} \right) \times \frac{1}{101325} \left(\frac{\text{atm}}{\text{Pa}} \right) \quad (36)$$

όπου $F_w(\text{mL}/\text{min})$ η ροή νερού μετρημένη στην πλευρά διηθήματος της μεμβράνης, $S(\text{cm}^2)$ η ενεργός επιφάνεια της μεμβράνης, $\Delta P(\text{atm})$ η διαφορά πίεσης μεταξύ εσωτερικού και εξωτερικού καναλιού του αντιδραστήρα και ρ_w η πυκνότητα του νερού στη θερμοκρασία των μετρήσεων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σΣχήμα 86. Παρατηρούμε ότι, εκτός από την ενίσχυση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα, κέδρος από την παρουσία σταθεροποιημένου εντός πορώδους ίνας φωτοκαταλύτη, εντοπίζεται και στη ροή. Η διαπέραση της τροποποιημένης με νανοσωματίδια TiO_2 μεμβράνης είναι περίπου 1,15 φορά υψηλότερη παρουσία ιών και ξεπερνάει ακόμα και αυτή της μη τροποποιημένης μεμβράνης $\text{UF Al}_2\text{O}_3$ 5nm μετά τη διέλευση 350 mL ρύπου (περίπου 3,5 ώρες ακτινοβολήσης).



Σχήμα 86: Εξέλιξη διαπέρασης κατά τα πειράματα φωτοκατάλυσης

Συμπεράσματα

Αναφορικά με τον καθαρισμό βιομηχανικών αποβλήτων από ανόργανους ρύπους, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, η παρούσα διατριβή προτείνει ένα καινοτόμο τρόπο σταθεροποίησης του ευρέως χρησιμοποιούμενου ροφητή μετάλλων, αλγινικού οξέος, επί κεραμικής μεμβράνης, απλουστεύοντας τον καθαρισμό σε διαδικασία ενός σταδίου. Στη διαδικασία αυτή, τόσο οι φυσικά όσο και χημικά τροποποιημένες μεμβράνες συνδυάζουν τον αποκλεισμό λόγω μεγέθους ή φορτίου με τη ρόφιση. Το προερχόμενο από φύκος *Laminaria digitata* αλγινικό οξύ επιδεικνύει υψηλότερη ροφητική ικανότητα από το προερχόμενο από *Macrocystis pyrifera*, εξαιτίας του υψηλότερου λόγου μονομερών M/G. Από την άλλη, λόγω του υψηλού του μοριακού βάρους, φράσει σχεδόν ολοκληρωτικά τους πόρους του υποστρώματος με μόλις με το 1/3 της αντίστοιχης ποσότητας του εμπορικού, επιφέροντας κατακόρυφη πτώση της διαπερατότητας της μεμβράνης (3 τάξεις μεγέθους).

Η φυσική τροποποίηση (διήθηση και σταυροδέσμευση) της μεμβράνης SiO_2 και ZrO_2 με αλγινικό οξύ χαμηλού μοριακού βάρους επέφεραν πτώση της διαπερατότητας κατά 2,6 και 7,3 φορές. Η απομάκρυνση ιόντων Cd^{2+} για τα πρώτα 150 mL of διηθήματος βελτιώθηκε 3 και 14 φορές, αντίστοιχα. Τις καλύτερες επιδόσεις είχε η τροποποιημένη μεμβράνη πυριτίας που απομάκρυνε σε ποσοστό 96% τα ιόντα Cd^{2+} από διάλυμα τροφοδοσίας 100 ppm, για περισσότερο από 400 mL διηθήματος ενώ κατόπιν αναγέννησης με 450 mL HNO_3 0,1 N η απόδοση απομάκρυνσης ήταν υψηλότερη του 80% για 250 mL διηθήματος. Μειονέκτημα της διαδικασίας αποτέλεσε η μειωμένη σταθερότητα του αλγινικού οξέως όταν έγινε υπέρβαση των 30 bar διαμεμβρανικής πίεσης και η αποκόλλησή του που παρατηρήθηκε κατά πρώτα 170 mL διηθήματος. Η αποκόλληση αυτή σταμάτησε μετά την εξάντληση των μη σταυροδεσμευμένων με ιόντα Ca^{2+} αλυσίδων πολυμερούς. Προς αποφυγή της αποκόλλησης αυτής έλαβε χώρα ακινητοποίηση του αλγινικού οξέως επί της επιφανείας της μεμβράνης μέσω ομοιοπολικού δεσμού, χωρίς, δηλαδή, σταυροδέσμευση, η οποία και απενεργοποιεί σημαντικό ποσοστό των θέσεων δέσμευσης κατιόντων ($-\text{COOH}$).

Η χρήση σιλανίου για τη δέσμευση αυτή αποδείχθηκε αποτελεσματική, καθώς ενώ οι φυσικά τροποποιημένες μεμβράνες έχασαν το 72 % του αλγινικού τους φορτίου κατά τον 1^ο κύκλο, ενώ οι χημικά τροποποιημένες μόνο το 46 %. Η χημικά τροποποιημένη $\text{Al}/5/\delta/\text{C}9/\text{OH}7/\text{αλγ}/\text{CF}$, επέδειξε βελτιωμένη απόδοση σχεδόν διπλάσια (180 %) έναντι της μη τροποποιημένης $\text{Al}/5$, κατά τη συλλογή των πρώτων 100 mL διηθήματος, και 120 % έως τα 800 mL, αλλά διατήρησε την αποδοτικότητά της, ως επί το πλείστον, και μετά την όξινη αναγέννηση της.

Αναφορικά με το φωτοκαταλυτικό καθαρισμό αποβλήτων από οργανικούς ρύπους με χρήση μεμβρανών, η ανάπτυξη μεμβρανών νανοσωματιδίων TiO_2 με τεχνική CF-CVD εξαρτάται κατά πολύ από τις συνθήκες που επικρατούν εντός του αντιδραστήρα CVD, και κυρίως της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της αέριας φάσης και της επιφάνειας της μεμβράνης. Προς επίτευξη ομοιομορφίας στην κάλυψη της επιφανείας μεμβράνης, είναι απαραίτητη ή εξασφάλιση έστω και ενός βαθμού κελσίου υψηλότερης θερμοκρασίας στην αέρια φάση. Με αυτό τον τρόπο, όλα τα παραγόμενα στην αέρια φάση νανοσωματίδια TiO_2 επικάθονται στην επιφάνεια της μεμβράνης υπό την επίδραση της θετικά δρώσας δύναμης θερμοφόρησης και αποφεύγεται η άσκοπη κατανάλωσή τους επί των ψυχρότερων επιφανειών του αντιδραστήρα CVD. Η ποσότητα της επικάθισης (mg/m^2) είναι γραμμικά ανάλογη του χρόνου επεξεργασίας, ενώ το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της αέριας φάσης και της επιφάνειας της μεμβράνης, η οποία δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 5°C , προς αποφυγή επικάθισης μεγαλύτερων σωματιδίων τα οποία θα ελάττωναν την ενεργό επιφάνεια του TiO_2 , άρα και τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα. Η διακύμανση της θερμοκρασίας κατά μήκος της μεμβράνης κατά τη διαδικασία πυρόλυσης, δεν επηρεάζει την κρυσταλλική δομή της τιτανίας εφόσον η θερμοκρασία παραμένει υψηλότερη των 400°C . Το μέγεθος των σωματιδίων TiO_2 φάνηκε να εξαρτάται περισσότερο από τη θερμοκρασιακή διαφορά, παρά από τη απόλυτη τιμή της θερμοκρασίας. Θερμοκρασίες γύρω στους 450°C ευνοούν και την ταυτόχρονη επικάθιση μορίων της πρόδρομης ένωσης TTIP, η οποία και δρα συνεκτικά μεταξύ των ίδιων των σωματιδίων TiO_2 καθώς και μεταξύ σωματιδίων και υποστρώματος, διασφαλίζοντας καλύτερη σταθερότητα του αποτιθέμενου στρώματος.

Στη βελτίωση του ρυθμού εναπόθεσης και της ομογένειας του στρώματος νανοσωματιδίων, καταλυτική είναι η συμβολή του 'in situ' ελέγχου της εξέλιξης της διαπερατότητας της μεμβράνης, κατά τη διάρκεια της εφαρμογής CVD, ο οποίος επιτρέπει την έγκαιρη ρύθμιση των συνθηκών εντός του αντιδραστήρα. Έτσι επετεύχθη βελτιωτική επέμβαση κατά τη διάρκεια εφαρμογής του CF-CVD, όταν διαπιστώθηκε ότι εξαιτίας της δύναμης θερμοφόρησης που δρούσε ανταγωνιστικά, η εναπόθεση στην εξωτερική πλευρά της μεμβράνης ήταν αμελητέα, πράγμα μη επιθυμητό.

Η διεκυστίνδα μεταξύ αύξησης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης και ελάττωσης της διαπερασης που επιφέρει η αύξηση της ποσότητας TiO_2 , αποτελεί το αντικείμενο διεξοδικής μελέτης βελτιστοποίησης μηχανικών διεργασιών με σκοπό την επίτευξη μιας αποδοτικής και οικονομικά βιώσιμης φωτοκαταλυτικής διεργασίας αντιδραστήρα μεμβράνης. Για το λόγο αυτό η μελέτη αυτή επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη λεπτών φωτοκαταλυτικά ενεργών επιστρώσεων TiO_2 υψηλού πορώδους και αυξημένης υδροφιλικότητας. Σε αντίθεση με την τεχνική CF-CVD εναπόθεση νανοσωματιδίων TiO_2 που εξαρτάται από τη διαφορά

θερμοκρασίας μεταξύ της αέριας φάσης και την επιφάνειας της μεμβράνης εντός του αντιδραστήρα, η LBL ανάπτυξη διενεργείται μέσω χημικής ρόφησης του ατμού TTIP και απαιτεί θερμοκρασίες αέριας φάσης άνω των 220 °C προς εκκίνηση των αντιδράσεων δέσμευσης των αλκοδειξίων του TTIP με τις αλουμινόλες της επιφανείας. Με το πλεονέκτημα του in-situ ελέγχου εξέλιξης της διαπέρασης κατά την ανάπτυξη των διαδοχικών υμενίων TiO₂, διαπιστώθηκε πόσο εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία υπήρξε η χημική ρόφηση. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκε η οδός της φυσικής ρόφησης που σε χαμηλές θερμοκρασίες αποδείχθηκε ικανή να σχηματίσει υψηλής φωτοκαταλυτικής ικανότητας NF μεμβράνες.

Στη διατριβή εξετάστηκε για πρώτη φορά η φωτοκαταλυτική αποδόμηση ενός κοινού ρύπου όπως το Πορτοκαλόχρουν του Μεθυλίου σε διεργασία συνεχούς ροής και όχι διαλείποντος έργου με αξιοσημείωτα αποτελέσματα ως προς τους υψηλούς ρυθμούς παραγωγής καθαρού ύδατος και την απουσία τάσης προς στόμωμα. Η φωτοκαταλυτική απόδοση της μεμβράνης κατά την ακτινοβολήση με UV ταυτόχρονα και στις δυο της πλευρές, ήταν σχεδόν διπλάσια αυτής με ακτινοβολήση μόνο από την εσωτερική της πλευρά. Η δυνατότητα της μεμονωμένης ακτινοβολήσης από τη μια ή την άλλη πλευρά της μεμβράνης την οποία παρείχε ο καινοτόμος φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας, κατέστησε δυνατή τη διάκριση μεταξύ του κλάσματος του ρύπου που αφαιρέθηκε εξαιτίας ρόφησης επί του αργλικού υποστρώματος ή/και επί της επίστρωσης TiO₂ αυτού που αποδομήθηκε φωτοκαταλυτικά.

Αποδείχθηκε ότι ο καταλύτης TiO₂ μπορεί να διασπαρεί και να σταθεροποιηθεί αποτελεσματικά εντός της μήτρας των πορωδών κοίλων ινών αλγινικού οξέως, σχηματίζοντας φωτοκαταλυτικά ενεργά στοιχεία επεξεργασίας. Τα στοιχεία υατά είναι ικανά να λειτουργούν σε σειρά με τη διήθηση μέσω μεμβρανών, ενισχύοντας 3 φορές τη φωτοκαταλυτική απόδοση του αντιδραστήρα και ελαττώνοντας κατά 85 % την παραγωγή ανεπιθύμητου τοξικού συμπυκνώματος. Ο ρυθμός φωτοαποδόμησης του ρύπου από τις υβριδικές ίνες TiO₂/αλγινικού υπερείχε πολύ του αντίστοιχου από σκόνη TiO₂, εξαιτίας της μεγάλης ενεργού επιφανείας αυτών. Μια τέτοια υβριδική φωτοκαταλυτική διεργασία μεμβράνης/ινών μπορεί να καθαρίσει εξ'ολοκλήρου 1L υδατικού διαλύματος ρύπου ΠΜ 20 μM, μετά από 10 διαδοχικές διελεύσεις με ροή 1,5 mL/min, δια μέσου του αντιδραστήρα, θεωρώντας την απόδοση του αντιδραστήρα σταθερή κατά τους κύκλους αυτούς. Αυτό επιτυγχάνεται με μόλις 26 cm² μεμβράνης και 31 cm² υβριδικής ίνας, άρα υπάρχει δυνατότητα scale-up της τεχνικής προς παραγωγή πολύ μεγαλύτερων ποσοτήτων καθαρού ύδατος, καθώς οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την ανάπτυξη των υλικών (CVD και υγρή-ξηρά νηματοποίηση) είναι εύκολα επεκτάσιμες σε μεγάλη κλίμακα, χωρίς σημαντική οικονομική επιβάρυνση της όλης διεργασίας.

Βιβλιογραφία

- [1] N. Kobayashi, *Publ. Seto. Mar. Biol. Lab.* 26, 1981, 123
- [2] A. Viarengo, *Mar. Pollut. Bull.* 16, 1985, 153
- [3] F. Calevro, S. Campani, M. Raghianti, S. Bucci, G. Mancino, *Chemosphere* 37, 1998, 3011
- [4] Mamboya, F.A., Heavy metal contamination and toxicity: Studies of Macroalgae from the Tanzanian Coast, PHD Thesis, Stockholm University, Fac. of Science, Dep. of Botany, 2007
- [5] Scheifler, R., de Vaufleury, A., Badot, P.M., *Environ Toxicol Chem* 25, 2006, 815
- [6] H. Choi, H.-S. Kim, I.-T. Yeam, D. D. Dionysiou, *Desalination* 1729, 2005, 281.
- [7] H. Choi, K. Zhang, D. D. Dionysiou, G. A. Sorial, *Sep. Purif. Technol.* 45, 2005, 68.
- [8] X. Tan, K. Li, W. K. Teo, *AIChE J.* 51, 2005, 1367.
- [9] R. M. de Vos, W. F. Maier, H. Verweij, *J. Membr. Sci.* 158, 1999, 277
- [10] S.Y. Kwak, S. H. Kim, S. S. Kim, *Environ. Sci. Technol.* 35, 2001, 2388.
- [11] D.S. Bae, K.S. Han, S.H. Choi, *Solid State Ionics* 100, 1998, 239.
- [12] H. Choi, K. Zhang, D. D. Dionysiou, G. A. Sorial, *J. Membr. Sci.* 248, 2005, 189.
- [13] S. Ciston, R. M. Lueptow, K. A. Gray, Controlling biofilm growth using reactive ceramic ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 342, 2009, 263–268
- [14] A. Lambropoulos, G. Romanos, Th. Steriotis, J. Nolan, F. Katsaros, E. Kouvelos, G. Charalambopoulou, N. Kanellopoulos, Application of an innovative mercury intrusion technique and relative permeability to examine the thin layer pores of sol–gel and CVD post-treated membranes, *Microporous and Mesoporous Materials* 99, 2007, 206–215.
- [15] S. F. Nitodas, E. P. Favvas, G. E. Romanos, M. A. Papadopoulou, A. Ch. Mitropoulos, N. K. Kanellopoulos, Development and characterization of silica-based membranes for hydrogen separation, *J Porous Mater.*, 15, 2008, 551–557
- [16] A.I. Labropoulos, G.E. Romanos, G.N. Karanikolos, F.K. Katsaros, N.K. Kakizis, N.K. Kanellopoulos, Comparative study of the rate and locality of silica deposition during the CVD treatment of porous membranes with TEOS and TMOS, *Microporous and Mesoporous Materials* 120, 2009, 177–185
- [17] A. Labropoulos, G. Romanos, N. Kakizis, G.I. Pilatos, E.P. Favvas, N.K. Kanellopoulos, Investigating the evolution of N₂ transport mechanism during the cyclic CVD post-treatment of silica membranes, *Microporous and Mesoporous Materials* 110, 2008, 11–24
- [18] Y. Gu, S. T. Oyama, Permeation properties and hydrothermal stability of silica–titania membranes supported on porous alumina substrates, *J. Membr. Sci.* 345, 2009, 267–275.
- [19] U. Backman, A. Auvinen, J. K. Jokiniemi, Deposition of nanostructured titania films by particle-assisted MOCVD, *Surface & Coatings Technology* 192 (2005) 81–87

-
- [20] F.D. Duminica, F. Maury, F. Senocq, Atmospheric pressure MOCVD of TiO₂ thin films using various reactive gas mixtures, *Surface & Coatings Technology* 188–189, 2004, 255–259
- [21] Z. Ding, X. Hub, P. L. Yue, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition, *Catalysis Today* 68, 2001, 173–182
- [22] G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J. G. Collin, Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper, *J. Hazard. Mater.* 157, 2008, 209–219
- [23] H. Choi, D. Dionysiou, Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems, *Desalination* 202, 2007, 199–206
- [24] Y. H. Wang, X. Q. Liu, G. Y. Meng, Preparation and properties of supported 100% titania ceramic membranes, *Materials Research Bulletin* 43, 2008, p 1480–1491
- [25] R. Molinari, C. Grande, E. Drioli, L. Palmisano, M. Schiavello, Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water, *Catalysis Today* 67, 2001, 273–279
- [26] H. Shao, M. C. Chang, R. Y. Horng, Photocatalytic reaction Systems for Water Purification, US2009/0148359 A1.
- [27] G. M. Carmignani, L. W. Frederick, Apparatus and Method for Photocatalytic Purification and Disinfection of Water and Ultrapure Water, WO 02/083570 A1
- [28] L. Dambies, Comparison of acidic polymers for the removal of cobalt from water solutions by polymer assisted ultrafiltration, *J Hazard Mater*, Vol 178, 1-3, 2010, 988-993
- [29] R. Molinari, T. Poerio, P. Argurio, Chemical and operational aspects in running the polymer assisted ultrafiltration for separation of copper(II)–citrate complexes from aqueous media, *Journal of Membrane Science*, Volume 295, Issues 1-2, 2007, 139-147
- [30] C. Cojocar, G. Zakrzewska-Trznadel, Response surface modeling and optimization of copper removal from aqua solutions using polymer assisted ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, Volume 298, Issues 1-2, 2007, 56-70
- [31] Cheryan M., Introduction in Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., 1998, 1
- [32] Baker W. R., Overview of Membrane Science in Membrane Technology & Applications, McGraw Hill, New York, 2000, 4–7.
- [33] Huang S.T., Kammermeyer K., Introduction, in R. Krieger (Ed.), *Membranes in separation*, Techniques of Chemistry Vol. 7, Malaba, 1984, 1-7.
- [34] J.D. Henry, M.E. Prudich, K.P. Johnston, R. Lement, R. LemLich, C. Moyers, J. Newman, H.A. Pohl, K. Pollock, Alternative Separation Processes, in R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Mc Graw Hill, 1999, 22-37, 22-69
- [35] Β. Γκέκας, Προσέγγιση της Αναντίστρεπτης Θερμοδυναμικής, Φαινόμενα Μεταφοράς για Μηχανικούς Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2000, σελ. 94 – 106.

-
- [36] E. W. Ykamp, Microfiltration and Ultrafiltration, in R.D. Noble, S.A. Stern (Eds.), Membrane separation technology – principles and applications, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1999, 21 – 22.
- [37] W. R. Baker, Ultrafiltration, in Membrane Technology and Applications, McGraw Hill, New York, 2000, 225 - 262.
- [38] K. Scott, Overview of the application of synthetic membranes processes, in K. Scott, R. Hughes (Eds.), Industrial membrane separation technology, Blackie Academic & Professional, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow, 1996, 15–17.
- [39] Marek Gryta, Application of membrane distillation process for tap water purification, Membrane Water Treatment, Vol. 1, No. 1, 2010, p.1-12
- [40] J.W. Koros, H.Y. Ma, T. Shimidzu, Terminology for Membranes and Membrane Processes (IUPAC Recommendations 1996), J. Membr.Sci., 1996, 149–159.
- [41] V.Gekas, Terminology for Pressure–Driven Membrane Operations, Desalination, 1988, 68, 77–92.
- [42] T. V. Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dortemont, J. Luyten, R. Leysen, B. V. D. Bruggen, G. Maes, J. Membr. Sci. 207, 2002, 73.
- [43] C.-Y. Tsai, S.-Y. Tam, Y. Lu, J. Brinker, J. Membr. Sci., 169, 2000, 255.
- [44] L.C. Klein, D. Gallagher, J. Membr. Sci., 39, (3), 1988, 213–220
- [45] G.R. Gavalas, C.E. Megiris, S.W. Nam, Chem. Eng. Sci. 44, 9, 1989, 1829–1835
- [46] A. J. Burggraaf, L. Cot, in A. J. Burggraaf, L. Cot (Eds.), Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1996, 1
- [47] A. Alema, H. Sarpoalaky, Titania UF membrane: Preparation characterization and photocatalytic activity, Journal of the European Ceramic Society 29, 2009, 629–635.
- [48] C.J. Brinker, R. Sehgal, S.L. Hietala, R. Deshpande, D.M. Smith, D. Loy, C.S. Ashley, J. Membr. Sci. 94, 1994, 85-102
- [49] C.J. Brinker, R. Sehgal, N. Raman, Headly TJ., J Sol–Gel Sci Technol, 2, 1994, 469
- [50] B Bonelli, B Onida, JD Chen, A. Galarneau, Micropor Mesopor Mat 87, 2006, 170
- [51] J.C.S. Wu, H. Sabol, G.W. Smith, D.L. Flowers, P.K.T. Liu, J. Membr. Sci. 96, 1994, 275
- [52] A.K. Prabhu, S.T. Oyama, J. Membr. Sci. 176, 2000, 233
- [53] D. Lee, S.T. Oyama, J. Membr. Sci. 210, 2002, 291
- [54] Y. Yoshino, T. Suzuki, B.N. Nair, H. Taguchi, N. Itoh, J. Membr. Sci. 267, 2005, 8-17
- [55] S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, Y. Akiyama, Ind. Eng. Chem. Res. 33, 1994, 2096
- [56] B.K. Sea, K. Kusakabe, S. Morooka, J. Membr. Sci. 130, 1997, 41

-
- [57] R.S.A. de Lange, K. Keizar, A.J. Burggraaf, *J. Membr. Sci.* 104, 1995, 81–100
- [58] R.S.A. de Lange, K. Keizer, A.J. Burggraaf, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 1995, 3838
- [59] R.M. de Vos, H. Verweij, *Science* 279, 1998, 1710
- [60] W.B. Samuel de Lint, *Transport of Electrolytes through Ceramic Nanofiltration Membranes*, 2003, Ph.D. thesis, University of Twente
- [61] R.J.R. Uhlhorn, K. Keizer, A.J. Burggraaf, *J. Membr. Sci.* 66, 1992, 271
- [62] D. Nicholson, J. Petropoulos, *J. Colloid Interface Sci.* 71, 1979, 570
- [63] Hassan, M. H., Wa, Y J., Thoen, P. M., Dillon, A. C., “Single component and mixed gas transport in a silica hollow fiber membrane” *Journal of Membrane Science* 104, 1995, 27-42.
- [64] E.A. Mason, R.B. Evans, G.M. Watson, *J. Chem. Phys.* 38, 1963, 1808
- [65] H.K. Lee, S.T. Hwang, *J. Colloid. Interface Sci.* 110, 1986, 544
- [66] D.L. Meixner, P.N. Dyer, *J. Membr. Sci.* 140, 1998, 81
- [67] Lee, D., Oyama, S. T., “Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane”, *Journal of Membrane Science* 210, 2002, 291–306
- [68] Abidi, N., Sivade, A., Bourret, D., Larbot, A., Boutevin, B., Guida-Pietrasanta, F., Ratsimihety, A., “Surface modification of mesoporous membranes by fluoro-silane coupling reagent for CO₂ separation”, *Journal of Membrane Science* 270 (2006) 101-107.
- [69] Cheryan M., *Performance & Engineering Models in Ultrafiltration & Microfiltration*, Handbook, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA, 1998, 120 – 136
- [70] Cheryan M., *Fouling and Cleaning*, in *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA, 1998, p 237 – 248
- [71] Thomas A. Davis, Bohumil Volesky, Alfonso Mucci, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research* 37 (2003) 4311–4330
- [72] W.J. Slme, in *Food Gcl*, ed. P.Harris Elsevier Science Publishers, London, 1990, 53-78
- [73] Bajpai, S.K., Sharma, S., *React. Funct. Polym.* 59, 2004, 129
- [74] Pierson H., *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, Noyes Publications, p 99-116
- [75] B.O. Regan, M. Gratzel, D. Fitamaurice, *Chem. Phys. Letts.*, 183, 1991, 89
- [76] J. Muscat, V. Swamy, N.M. Harrison, *Phys. Rev. B.*, 65, 2004, 224112
- [77] Rodriguez, M.A. Blesa, A.E. Regazzoni, *J. Col. Interf. Sci.*, 177, 1996, 2185
- [78] U. Diebold, *Surface Science Reports*, 48, 2003, 53.

-
- [79] A.J.Maira, K.L.Yeung, J.M. Soria, C.Belver, C.V. Lee, V. Augugliaro, Appl. Cata, B: Environmetal, 29, 2001, 327
- [80] K.I. Sibashi, Y. Nosaka, K.Hashimoto, A. Fujishima, J. Phys. Chem., 102, 1998, 2118
- [81] E. Konstantinova, A. Kokorin, S. Sakthivel, H. Kisch, K. Lips, Carbon-Doped Titanium Dioxide: Visible Light Photocatalysis and EPR Investigation, Chimia 61, 810–814, 2007
- [82] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y, Science 293 269–71,2001
- [83] Vinodgopani K., Kamat P. V, Environ. Sci. Technol., Vol. 29, pp. 841-845, 1995
- [84] Adriana Zaleska, Doped-TiO₂: A Review, Recent Patents on Engineering 2008, 2, 157-164 157
- [85] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishim, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview & Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 12, 2005, pp. 8269–8285
- [86] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishim, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview & Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 12, 2005, pp. 8269–8285
- [87] J. R Howard, Fluidized Bed Technology: Principles & Applications, Adam Higler, 1989 New York
- [88] J. H Wang., Ray M. B.19, 2000, 11.
- [89] F. Kiriakidou, D.I. Kondarides, X.E. Verykos, Catal. Today, 54, 1999, 119.
- [90] F. Zhang, J. Zhao, T.hen, H. Hidaka, Appl. Catal. B Environ., 1998, 147.
- [91] H.K. Lee and S.T. Hwang, J. Colloid. Interface Sci. 110, 1986, 544
- [92] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., “Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methology and Applications”, 1999, Academic Press
- [93] F. Maury, F-D. Duminica, F. Senocq, Optimization of the Vaporization of Liquid and Solid CVD Precursors: Experimental and Modeling Approaches, Chem. Vap. Deposition, 13, 2007, 638–643.
- [94] S. Seifried, M.Winterer, H. Hahn, Nanocrystalline Titania Films and Particles by Chemical Vapor Synthesis, Chem. Vap. Deposition, 6, 2000, 239-244.
- [95] A.J. Varma, S.V. Deshpande, J.F. Kennedy, Carbohydrate Polymers 55 (1) 2004, 77–93.
- [96] D.J. McHugh, Production, properties and uses of alginates, in: D.J. McHugh (Ed.) Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds. FAO. Fish. Tech. Pap., vol. 288, 1987, pp. 58–115.
- [97] S. K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E. P. Kouvelos, John W. Nolan, Herve Le Deit, Nick K. Kanellopoulos, Journal of Hazardous Materials B 137, 2006, 1765–1772
- [98] R. S. Vieira, M.M. Beppu, Water Research 40 (8), 2006, 1726–1734

-
- [99] R.R. Jay, Direct titration of epoxy compounds and aziridines, *Anal. Chem.* 36, 1964, 667–668
- [100] B. Porsch, Epoxy- and diol-modified silica: optimization of surface-bonding reaction, *J. Chromatogr. A* 653, 1993, 1–7.
- [101] D. Dollimore, P. Spooner, A. Tuner, The BET Method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas, *Surface Technology*, 4 (1976) 121-160
- [102] A.L. McClellan, H. F. Harnsberger, Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 23, 1967, 577-599.
- [103] M.F.L. Johnson, Surface area stability of aluminas, *J. Catal.* 123, 1990, 245–259.
- [104] H. Landmesser, H. Kosslick, U. Kórschner, R. Fricke, Acidity of substituted mesoporous molecular sieve MCM-48, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94, 1998, 971–977.
- [105] F. A.L. Dullien, *AIChE Journal* 21 (2), 1975, 307
- [106] L. Flint, J. Selker, *Advances in Water Resources* 26, 2003, 561–571
- [107] F. Dullien, *The Chemical Engineering J* 10, 1975, 1–34.
- [108] J.M. Skluzacek, M.I. Tejedor, A. Anderson, *Micropor Mesopor Mat*, 94, 2006, 288–294.
- [109] A. Bouguen, B. Chaufer, M. Rabiller-Baudry, F. Michel, *Separation and Purification Technology* 25, 2001, 513–521
- [110] J. Mallevalle, P.E. Odendaal, M.R. Wiesner, *Water Treatment Membrane Processes*, McGraw-Hill, New York, 1996.
- [111] B. C. Bostick, S. Fendorf, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2000, 247–255.
- [112] J. Bontha, Water orientation and ion solvation effects during multicomponent salt partitioning in a nafion cation exchange membrane, *Chem. Eng. Sci.* 49, 1994, 3835–3851.
- [113] E. Yaroshchuk, Dielectric exclusion of ions from membranes, *Adv. Colloid Interface Sci.* 85, 2000, 193–230.
- [114] W.B. Samuel de Lint, N.E. Benes, H.J.M. Bouwmeester, D.H.A. Blank, Electrolyte retention of supported bi-layered anofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 277, 2006, 18–27.
- [115] J.M. Skluzacek, M.A. Anderson, An iron-modified silica nanofiltration membrane: effect of solution composition on salt rejection, *Micropor. Mesopor. Mater.* 94, 2006, 288–294.
- [116] R.J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [117] T.K. Sen, M.V. Sarzali, Removal of cadmium metal ion (Cd^{2+}) from its aqueous solution by aluminium oxide (Al_2O_3): a kinetic and equilibrium study, *Chem. Eng. J.* 142, 2008, 256–262

-
- [118] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, vol. 2, Academic Press, London, 1995.
- [119] F. Barbier, G. Duc, M. Petit-Ramel, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface, *Colloids Surf. A* 166, 2000, 153–159
- [120] G.C. Steenkamp, K. Keizer, H.W.J.P. Neomagus, H.M. Krieg, *Journal of Membrane Science* 197, 2002, 147–156
- [121] S. K. Papageorgiou, F. K. Katsaros, E. P. Kouvelos, J. W. Nolan, Herve Le Deit, N. K. Kanellopoulos, Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*, *J Hazard Mater* 137 (3), 2006, 1765-72
- [122] S.K. Papageorgiou, E.P. Kouvelos, F.K. Katsaros, Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} from dilute aqueous metal solutions, *Desalination*, 224, 2008, 293–306.
- [123] Y. Shen, Silica surface interactions of diol-bonded phases in packed capillary column supercritical fluid chromatography, *J. Microcolumn*, 1996, 413–420.
- [124] N.D. Cheronis, T.S. Ma, *Organic Functional Group Analysis by Micro and Semimicro Methods*, Wiley, New York, 1964.
- [125] R.R. Jay, Direct titration of epoxy compounds and aziridines, *Anal. Chem.* 36, 1964, 667–668.
- [126] V. Likodimos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, J. Kunze, P. Schmuki, Phase composition, size, orientation, and antenna effects of self-assembled anodized titania nanotube arrays: A polarized micro-Raman investigation, *J. Phys. Chem C*, 112, 2008, 12687–12696.
- [127] S. Balaji, Y. Djaoued, J. Robichaud, Phonon confinement studies in nanocrystalline anatase thin films by micro Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 2006, 37, 1416–1422
- [128] D.G. Huizenga, D.M. Smith, Knudsen diffusion in random assemblages of uniform spheres, *AIChE J.* 32, 1986, No 1, 1-6
- [129] H. Zhao, X. Liu, S. D. Tse, Effects of pressure and precursor loading in the flame synthesis of titania nanoparticles, *Aerosol Science* 40, 2009, 919-937.
- [130] Y. Sun, A. Li, M. Qi, L. Zhang, X. Yao, Effects of oxygen on the properties of titania nanoparticles prepared by MOCVD, *Journal of Materials Science* 37, 2002, 1343–1346.
- [131] A. G. Kontos, M. Pelaez, V. Likodimos, N. Vaenas, D. D. Dionysiou and P. Falaras, Visible light induced wetting of nanostructured N–F co-doped titania films, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, 10, 350-354
- [132] N. Guettai, H. A. Amar, Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of TiO_2 in aqueous suspension. Part II: kinetics study, *Desalination* 185, 2005, 439-448.
- [133] L. Tatti, D. Niego, F. Rota, P. Bruzzi, A. Moroni, I. R. Bellobono, Mathematical Modelling of Pilot-Plant Photomineralization of Chlorophenols in Aqueous Solution, by Photocatalytic Membranes Immobilizing Titanium Dioxide, *Chemosphere* 34, 1991, 41-49.

[134] A. I. Kontos, V. Likodimos, T. Stergiopoulos, D. S. Tsoukleris, P. Falaras, I. Rabias, G. Papavassiliou, D. Kim, J. Kunze, P. Schmuki, Self-organized anodic TiO₂ nanotube arrays functionalized by iron oxide nanoparticles, *Chem. Mater.* 21 (2009) 662-672.

[135] L. Lei, H. P. Chu, X. Hu, P-L Yue, Preparation of Heterogeneous Photocatalyst (TiO₂/Alumina) by Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 1999, 3381-3385.