



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



**Μελέτη απόδοσης νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου  
(MgO) στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων από υδατικά  
διαλύματα**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
**Ναταλία Μπόβαλη**

**Επίβλεψη:**

Ε.Α. Παυλάτου

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

**ΑΘΗΝΑ**

Ιούλιος, 2024



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



**Study of magnesium oxide nanoparticles' (MgO)  
performance towards the removal of organic pollutants from  
aqueous solutions**

**DIPLOMA THESIS**

**Natalia Bovali**

**Supervised by:**

E.A. Pavlatou,

Professor NTUA

**ATHENS**

July, 2024

## Περίληψη

Η ρύπανση του περιβάλλοντος αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα παγκοσμίως, καθώς προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις τόσο στο οικοσύστημα όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Ένα σημαντικό κομμάτι αποτελεί η ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος από οργανικούς ρύπους, και ιδιαίτερα βαφές/χρωστικές, που εντοπίζονται με υψηλή συχνότητα σε βιομηχανικά, αλλά και αστικά λύματα που απορρίπτονται στον υδάτινο ορίζοντα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω, στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου (MgO) μέσω μιας απλής μεθόδου καταβύθισης, καθώς και ενδεδειγμένου χαρακτηρισμού αυτών χρησιμοποιώντας πληθώρα τεχνικών, όπως XRD, FTIR, XPS, TGA, DLS και FESEM, με στόχο την ανάπτυξη ενός οικονομικού, περιβαλλοντικά φιλικού και αποτελεσματικού ως προς την αποδόμηση οργανικών χρωστικών νανοϋλικού.

Η φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα των συντιθέμενων νανοσωματιδίων MgO αξιολογήθηκε ως προς την αποδόμηση δύο ευρέως εντοπιζόμενων στα βιομηχανικά ή/και αστικά λύματα χρωστικών, της ροδαμίνης B και της ροδαμίνης 6G τόσο υπό την επίδραση υπεριώδους όσο και ορατής ακτινοβολίας. Σύμφωνα με τα ληφθέντα αποτελέσματα, τα νανοσωματίδια MgO που συντέθηκαν χαρακτηρίζονταν από ενδοκεντρομένη κυβική δομή με ενισχυμένη κρυσταλλικότητα και υψηλή καθαρότητα, καθώς και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών της τάξης των 3.20 nm. Τα νανοσωματίδια παρουσίασαν επίσης αυξημένη ειδική επιφάνεια (52 m<sup>2</sup>/g) και τιμή ενεργειακού διάκενου ίση με 5.27 eV.

Σύμφωνα με τα δεδομένα που προέκυψαν από τα πειράματα μελέτης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, παρατηρήθηκε πλήρης αποδόμηση της χρωστικής ροδαμίνης B υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας εντός 180 λεπτών, καθώς και ποσοστό αποδόμησης ίσο με 83.23 % υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Σε ό,τι αφορά τη ροδαμίνη 6G, τα ποσοστά αποδόμησης που παρατηρήθηκαν υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας ήταν ίσα με 92.62 % και 38.71 % αντίστοιχα, επαληθεύοντας έτσι την επιλεκτικότητα του εξεταζόμενου νανο-φωτοκαταλύτη (MgO) προς την αποδόμηση της χρωστικής ροδαμίνης B. Επιπλέον, τα πειράματα ανίχνευσης δραστικών ειδών οξυγόνου επιβεβαίωσαν ότι οι ρίζες υδροξυλίου ( $\bullet$ OH) αποτέλεσαν τα κυρίαρχα δραστικά είδη που εμπλέκονταν στη διαδικασία της φωτοαποδόμησης στην περίπτωση και των δύο εξεταζόμενων χρωστικών. Τέλος, τα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του νανο-φωτοκαταλύτη σε πολλαπλούς κύκλους φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των εξεταζόμενων χρωστικών επιβεβαίωσαν την υψηλή του φωτοσταθερότητα.

**Λέξεις κλειδιά:** MgO, μέθοδος καταβύθισης, φωτοκατάλυση, οργανικές χρωστικές, ροδαμίνη Β, ροδαμίνη 6G, μηχανισμός φωτοκατάλυσης, επιλεκτικότητα φωτοκαταλύτη, ανιχνευτές δραστικών ειδών οξυγόνου, επαναχρησιμοποίηση

## Abstract

Environmental pollution constitutes a very crucial problem worldwide, as it causes serious effects on both the ecosystem and human health. An important part is the pollution of the aquatic environment by organic pollutants, and especially dyes/pigments, which are frequently found in industrial, as well as municipal wastewaters that are discharged into the water horizon.

Thus, considering the aforementioned problem, in the present study magnesium oxide (MgO) nanoparticles were synthesized through a simple precipitation method and were thoroughly characterized using a variety of techniques, such as XRD, FTIR, XPS, TGA, DLS and FESEM, with the aim of developing an economical, environmentally friendly and efficient towards the degradation of organic dyes nanomaterial.

The photocatalytic efficiency of the synthesized MgO nanoparticles was evaluated towards the degradation of two organic dyes, which are commonly found in industrial and/or municipal wastewater, rhodamine B and rhodamine 6G under both UV and visible light irradiation. According to the obtained results, the synthesized MgO nanoparticles were characterized by a face-centered cubic structure with enhanced crystallinity and high purity, as well as an average crystallite size of 3.20 nm. The nanoparticles also indicated an increased specific surface area (52 m<sup>2</sup>/g) and an energy bandgap value equal to 5.27 eV.

According to the data obtained from the photocatalytic activity study experiments, a complete degradation of rhodamine B dye was observed under the influence of UV light irradiation within 180 minutes, as well as a degradation rate equal to 83.23 % under the influence of visible light irradiation. Regarding rhodamine 6G, the degradation rates observed under the influence of UV and visible light irradiation were equal to 92.62 % and 38.71 % respectively, thus verifying the selectivity of the investigated nano-photocatalyst (MgO) towards the degradation of rhodamine B dye. In addition, reactive oxygen species detection experiments confirmed that hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) were the dominant reactive species involved in the photodegradation process in the case of both examined dyes. Finally, the nano-photocatalyst reuse experiments upon multiple cycles of photocatalytic degradation of the investigated organic dyes confirmed its high photostability.

**Keywords:** MgO, precipitation approach, photocatalysis, organic dyes, rhodamine B, rhodamine 6G, photocatalysis mechanism, photocatalyst selectivity, scavengers, reusability.

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2023-2024, υπό την επίβλεψη της Καθ. Ευαγγελίας Παυλάτου.

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

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

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Χρήστο Ζωτιάδη από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για τις μετρήσεις TGA, καθώς και την κ. Λαμπρινή Συγγέλλου από το Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΕΧΜΗ) για τις μετρήσεις XPS.

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

## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	iii
Abstract .....	v
Ευχαριστίες.....	vi
Κατάλογος εικόνων .....	x
Κατάλογος πινάκων.....	xiv
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> :.....	15
<i>Συνθετικές οργανικές βαφές ως ρυπαντές του υδάτινου περιβάλλοντος και οι επιπτώσεις τους στα οικοσυστήματα</i> .....	15
1.1. Εισαγωγή .....	15
1.2. Ταξινόμηση βαφών .....	16
1.2.1. Ροδαμίνη .....	19
1.2.1.2. Ροδαμίνη 6G .....	22
1.3. Τομείς εφαρμογής συνθετικών οργανικών βαφών .....	23
1.3.1. Συνθετικές οργανικές βαφές στην κλωστοϋφαντουργία, στη βυρσοδεψία και στην τυπογραφία 23	
1.3.2. Συνθετικές οργανικές βαφές στη βιομηχανία καλλυντικών .....	23
1.3.3. Συνθετικές οργανικές βαφές ως χρώματα τροφίμων και ζωοτροφών.....	24
1.3.4. Συνθετικές οργανικές βαφές στην ιατρική και την κτηνιατρική.....	26
1.4. Τοξικότητα συνθετικών οργανικών βαφών σε υδρόβιους οργανισμούς.....	27
1.5. Πηγές συνθετικών οργανικών βαφών στο υδάτινο περιβάλλον .....	29
1.6. Εμφάνιση και τύχη συνθετικών οργανικών βαφών στο υδάτινο περιβάλλον .....	33
1.7. Απομάκρυνση συνθετικών οργανικών βαφών από τα λύματα .....	36
1.7.1. Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes-AOPs).....	39
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> ) .....	41
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> :.....	50
<i>Φωτοκατάλυση - Βασικές αρχές και μηχανισμός</i> .....	50
2.1. Νανοσωματίδια ημιαγωγών .....	50
2.2. Η ανακάλυψη της φωτοκατάλυσης .....	52
2.3. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης .....	52
2.3.1. Φωτοκαταλύτες.....	54
2.3.2. Πηγές ακτινοβολίας .....	55
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> ) .....	58
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> :.....	63

<i>Νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου (MgO)</i> .....	63
3.1. Εισαγωγή .....	63
3.2. Διακριτά χαρακτηριστικά του νανοδομημένου οξειδίου του μαγνησίου.....	64
3.3. Συνθετικές προσεγγίσεις για την παραγωγή νανοσωματιδίων MgO .....	65
3.3.1. Συνθετική προσέγγιση συν-καταβύθισης .....	66
3.3.2. Συνθετική προσέγγιση sol-gel.....	67
3.3.3. Διαλυτοθερμική/υδροθερμική συνθετική προσέγγιση.....	68
3.3.4. Συνθετική προσέγγιση καύσης.....	70
3.3.5. Βιοσύνθεση ή «πράσινη» συνθετική προσέγγιση.....	71
3.4. Εφαρμογές .....	75
3.4.1. Εφαρμογές ως φωτοκαταλύτες.....	75
3.5. Τρέχοντες περιορισμοί.....	77
3.5.1. Τοξικότητα νανοσωματιδίων MgO .....	77
3.5.2. Διάλυση .....	78
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3°) .....	80
Κεφάλαιο 4ο: .....	91
<i>Βιβλιογραφική επισκόπηση – Case studies</i> .....	91
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4°) .....	98
Κεφάλαιο 5°:.....	99
<i>Πειραματικό μέρος</i> .....	99
5.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων MgO.....	99
5.2. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων MgO .....	100
5.3. Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας νανοσωματιδίων MgO.....	101
5.4. Αποτελέσματα.....	102
5.4.1. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων MgO .....	102
5.4.1.1. Ανάλυση XRD .....	102
5.4.1.2. Ανάλυση FTIR.....	106
5.4.1.3. Ανάλυση προσρόφησης N <sub>2</sub> .....	107
5.4.1.4. Ανάλυση XPS .....	108
5.4.1.5. Ανάλυση TGA.....	110
5.4.1.6. Ανάλυση DLS .....	110
5.4.1.7. Ανάλυση φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης UV-Vis (DRS).....	112
5.4.1.8. Ανάλυση FESEM.....	113
5.4.2. Φωτοκαταλυτική μελέτη νανοσωματιδίων MgO .....	114



5.4.2.1. Μελέτη φωτοκαταλυτικής αποτελεσματικότητας έναντι της αποδόμησης της ροδαμίνης B (RhB) .....	114
5.4.2.2. Μελέτη φωτοκαταλυτικής αποτελεσματικότητας έναντι της αποδόμησης της ροδαμίνης 6G (R6G) .....	121
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> ) .....	127
Κεφάλαιο 6 <sup>ο</sup> :.....	131
<i>Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα</i> .....	131
6.1. Συμπεράσματα .....	131
6.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα .....	132

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1.1. Μοριακές δομές βαφών ξανθίνης (A) και ροδαμίνης (B) [18].	19
Εικόνα 1.2. Μοριακές δομές Ροδαμίνης B (A) και Ροδαμίνης 6G (B) [19].	20
Εικόνα 1.3. Διάσταση ροδαμίνης B [22].	21
Εικόνα 1.4. Μοριακή δομή Ροδαμίνης 6G [24].	22
<i>Εικόνα 1.5. Οι πηγές των συνθετικών οργανικών βαφών στο υδάτινο περιβάλλον [71].</i>	30
Εικόνα 2.1. Ενεργειακή κατανομή δεσμικών – αντιδεσμικών καταστάσεων ως συνάρτηση του μεγέθους (size quantization effect) [5].	51
Εικόνα 2.2. Ενεργειακή θέση ζωνών αγωγιμότητας και σθένους ημιαγωγών και χαρακτηριστικών οξειδο-αναγωγικών αντιδράσεων [5].	52
Εικόνα 2.3. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης [19].	54
Εικόνα 3.1. Διαφορετικές μορφολογίες δομών νανο-MgO: (a) νανοσωματίδια, (b) νανοράβδοι, (c) νανοϊνιάδες, (d) νανοςύρματα και (e) νανοφύλλα [14].	65
Εικόνα 3.2. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO χρησιμοποιώντας την προσέγγιση της συν-καταβύθισης [14].	66
Εικόνα 3.3. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO χρησιμοποιώντας την προσέγγιση sol-gel [14].	68
Εικόνα 3.4. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO χρησιμοποιώντας την υδροθερμική προσέγγιση [14].	69
Εικόνα 3.5. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO χρησιμοποιώντας την προσέγγιση καύσης [14].	70
Εικόνα 3.6. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO χρησιμοποιώντας την προσέγγιση της βιοσύνθεσης [14].	72
Εικόνα 3.7. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων MgO από βακτήρια περιλαμβάνει δύο μηχανισμούς: τον εξωκυτταρικό και τον ενδοκυτταρικό. Η εξωκυτταρική σύνθεση πραγματοποιείται καθώς τα πρόδρομα άλατα δεσμεύονται από εξωκυτταρικές πρωτεΐνες, ακολουθούμενη από την αναγωγή τους. Από την άλλη πλευρά, η ενδοκυτταρική σύνθεση λαμβάνει χώρα καθώς αυτά τα πρόδρομα άλατα μεταναστεύουν στην κυτταρική μεμβράνη και υφίστανται αναγωγή, η οποία καταλύεται από ενδοκυτταρικά ένζυμα [14].	73
Εικόνα 3.8. Προτεινόμενη διαδικασία που περιγράφει την παραγωγή νανοσωματιδίων MgO χρησιμοποιώντας εκχύλισμα μυκήτων [14].	74
Εικόνα 4.1. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση ροδαμίνης B (a) και μπλε του μεθυλενίου (b) [1].	91
Εικόνα 4.2. Φάσμα UV-vis αποικοδόμησης ροδαμίνης B, παρουσία νανοσωματιδίων MgO [2].	92

Εικόνα 4.3. (a) Κινητική αποικοδόμησης ροδαμίνης Β σε διαφορετικά pH, (b) Αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης ροδαμίνης Β σε διαφορετικά pH [2].....	93
Εικόνα 4.4. (a) Κινητική αποικοδόμησης ροδαμίνης Β για διαφορετικές συγκεντρώσεις ροδαμίνης Β, (b) Αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης ροδαμίνης Β για διαφορετικές συγκεντρώσεις ροδαμίνης Β [2]..	93
Εικόνα 4.5. (a) Κινητική αποικοδόμησης ροδαμίνης Β για διαφορετική φόρτωση καταλύτη, (b) Αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης ροδαμίνης Β για διαφορετική φόρτωση καταλύτη [2]. .....	93
Εικόνα 4.6. (a) Κινητική αποικοδόμησης ροδαμίνης Β για διαφορετικές πηγές φωτός, (b) Αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης ροδαμίνης Β για διαφορετικές πηγές ακτινοβολίας [2].....	94
Εικόνα 4.7. (a) Επαναχρησιμοποίηση των νανοσωματιδίων MgO, (b) Διάγραμμα XRD για αρχικά και επαναχρησιμοποιημέα νανοσωματίδια MgO [2].....	94
Εικόνα 4.8. Φάσμα UV-Vis της αποδόμησης ροδαμίνης Β από (a) CaO, (b) CaTiO <sub>3</sub> , (c) MgO, (d) MgTiO <sub>3</sub> [3]. .....	95
Εικόνα 4.9. Φάσμα UV-Vis της αποδόμησης ροδαμίνης Β από μείγμα (CaTiO <sub>3</sub> + MgTiO <sub>3</sub> ) [3]. .....	95
Εικόνα 4.10. Αποδόμηση (%) της ροδαμίνης 6G με εφαρμογή (a) 1 μεθόδου, (b) 2 μεθόδων, (c) 3 συνδυασμένων μεθόδων [4].....	96
Εικόνα 4.11. Αποδόμηση (%) της ροδαμίνης 6G (a) σε διαφορετικά pH, (b) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ροδαμίνης 6G και (c) σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα [4]. .....	97
Εικόνα 4.12. (a) Σταθερότητα του MgO@GO έως 180 μέρες και (b) επαναχρησιμοποίηση του MgO@GO για 5 κύκλους με σταθερές παραμέτρους [4]. .....	97
Εικόνα 5.1. Σχηματική απεικόνιση συνθετικής διαδικασίας για την παραγωγή των νανοσωματιδίων MgO. ....	100
Εικόνα 5.2. Διάγραμμα XRD σκόνης MgO. ....	103
Εικόνα 5.3. Διάγραμμα Nelson-Riley της σκόνης MgO. ....	105
Εικόνα 5.4. Διάγραμμα Williamsons-Hall (W-H) της σκόνης MgO.....	105
Εικόνα 5.5. Φάσμα FTIR της σκόνης MgO. ....	106
Εικόνα 5.6. Διάγραμμα ρόφησης N <sub>2</sub> της παρασκευασμένης σκόνης MgO (ρόφηση: μαύρη γραμμή, εκρόφηση: κόκκινη γραμμή). Το ένθετο υποδεικνύει την κατανομή μεγέθους πόρων χρησιμοποιώντας την προσέγγιση BJH. ....	107
Εικόνα 5.7. Ευρύ φάσμα XPS της μελετώμενης σκόνης MgO. ....	109
Εικόνα 5.8. (α) Κορυφή Mg2p και (b) ΧΑΕS λεπτομερής περιοχή Mg KLL της σκόνης MgO. ....	109
Εικόνα 5.9. Αποσυνελιγμένη κορυφή O1s της συντιθέμενης σκόνης MgO.....	109
Εικόνα 5.10. Διάγραμμα TGA μελετώμενης σκόνηςMgO.....	110
Εικόνα 5.11. (α) Διάγραμμα κατανομής μεγέθους του υδατικού διαλύματος διασποράς και (β) διάγραμμα ζ-δυναμικού της μελετώμενης σκόνης MgO.....	111

Εικόνα 5.12. (a) Ανάκλαση F(R) ως συνάρτηση του μήκους κύματος για τη σκόνη MgO και (b) ενεργειακό διάκενο ζωνών (Eg) της ίδιας σκόνης. ....	112
Εικόνα 5.13. Αντιπροσωπευτικές εικόνες FESEM της εξεταζόμενης σκόνης MgO σε μεγέθυνση (a) $\times 50.000$ , (b) $\times 100.000$ και (c) $\times 160.000$ . ....	114
Εικόνα 5.14. Καμπύλη αποδόμησης της RhB για τη σκόνη MgO σε σχέση με τον χρόνο υπό την επίδραση (a) υπεριώδους και (b) ορατής ακτινοβολίας. Περιλαμβάνεται επίσης η φωτόλυση της RhB και η αποδόμησή της στο σκοτάδι. ....	115
Εικόνα 5.15. Φάσματα real time UV-Vis κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB υπό την επίδραση (a) UV και (b) ορατής ακτινοβολίας. ....	115
Εικόνα 5.16. Ανοργανοποίηση (%) της RhB από την μελετώμενη νανοσκόνη MgO που ελήφθη μέσω ανάλυσης TOC, μετά την φωτοκαταλυτική πειραματική μελέτη υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας. ....	116
Εικόνα 5.17. Μελέτη κινητικού μοντέλου φωτοκατάλυσης για τη σκόνη MgO, ακολουθώντας (α) ένα μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης και (β) ένα μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας. ....	117
Εικόνα 5.18. Πειράματα ανίχνευσης ριζών για την αποδόμηση της RhB παρουσία της σκόνης MgO υπό την επίδραση (a) υπεριώδους και (b) ορατής ακτινοβολίας. ....	119
Εικόνα 5.19. Προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός της σκόνης MgO προς την αποδόμηση της RhB τόσο υπό την επίδραση υπεριώδους όσο και ορατής ακτινοβολίας. ....	120
Εικόνα 5.20. Αποδοτικότητα επαναχρησιμοποίησης της σκόνης MgO μετά από 5 πειραματικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους ως προς την αποδόμηση της RhB υπό την επίδραση (a) υπεριώδους και (b) ορατής ακτινοβολίας. ....	120
Εικόνα 5.21. Ακτινοδιαγράμματα XRD του φωτοκαταλύτη MgO μετά τις μελέτες επαναχρησιμοποίησης. ....	121
Εικόνα 5.22. Καμπύλες αποδόμησης της R6G για τη σκόνη MgO σε σχέση με τον χρόνο υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας. Περιλαμβάνεται επίσης η φωτόλυση της R6G και η αποδόμησή της στο σκοτάδι. ....	122
Εικόνα 5.23. Επιλεκτικότητα φωτοκαταλύτη MgO. ....	123
Εικόνα 5.24. Φάσματα real time UV-Vis κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της R6G υπό την επίδραση (a) UV και (b) ορατής ακτινοβολίας. ....	123
Εικόνα 5.25. Ανοργανοποίηση (%) της R6G από την μελετώμενη νανοσκόνη MgO που ελήφθη μέσω ανάλυσης TOC, μετά την φωτοκαταλυτική πειραματική μελέτη υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας. ....	124

Εικόνα 5.26. Μελέτη κινητικού μοντέλου φωτοκατάλυσης για τη σκόνη MgO, ακολουθώντας (α) ένα μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης και (β) ένα μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας.....	124
Εικόνα 5.27. Πειράματα ανίχνευσης ριζών για την αποδόμηση της R6G παρουσία της σκόνης MgO υπό την επίδραση (α) υπεριώδους και (β) ορατής ακτινοβολίας. ....	125
Εικόνα 5.28. Αποδοτικότητα επαναχρησιμοποίησης της σκόνης MgO μετά από 5 πειραματικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους ως προς την αποδόμηση της R6G υπό την επίδραση (α) υπεριώδους και (β) ορατής ακτινοβολίας.....	126

## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1.1. Οι κύριες κατηγορίες συνθετικών οργανικών βαφών με βάση τα χρωμογόνα τους [16]. ....	17
Πίνακας 1.2. Κατάλογος συνθετικών οργανικών βαφών που επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα τροφίμων (Κανονισμός Ε.Ε. αριθ. 1129/2011 της Επιτροπής της 11 <sup>ης</sup> Νοεμβρίου 2011) και στη φαρμακοβιομηχανία (Οδηγία 2009/35/ΕΚ) στην ΕΕ [31]. .....	25
<i>Πίνακας 1.3. Ταξινόμηση επικίνδυνων ουσιών για το υδάτινο περιβάλλον με βάση έγγραφα του OECD και του GHS [58]. .....</i>	<i>27</i>
Πίνακας 1.4. Ορισμένες κοινές φωτοχημικές και μη-φωτοχημικές προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs). .....	40
Πίνακας 2.1. Πηγές φωτός σε φωτοκαταλυτικές προηγμένες οξειδωτικές διεργασίες για αποικοδόμηση ανθεκτικών ρύπων [19]. .....	55
Πίνακας 3.1. Σύγκριση διαφόρων συνθετικών προσεγγίσεων για την παραγωγή νανοσωματιδίων MgO, σχετικά με το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών και την ειδική επιφάνεια. ....	63
Πίνακας 5.1. Δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, FWHM και δείκτης κρυσταλλικότητας της σκόνης MgO. ....	104
Πίνακας 5.2. Υπολογισμοί d-spacing της σκόνης MgO. ....	104
Πίνακας 5.3. Δεδομένα που ελήφθησαν μέσω της προσέγγισης BET. (α) Ειδική επιφάνεια που υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη θεωρία Brunauer-Emmett-Teller, (β) επιφάνεια μικροπόρων μέσω ανάλυσης t-plot, με βάση το μοντέλο Harkins και Jura, (γ) αθροιστικός όγκος πόρων στην περιοχή 1.7-300 nm από τα δεδομένα ρόφησης N <sub>2</sub> και την προσέγγιση εκρόφησης BJH και (δ) μέση διάμετρος πόρων, που αξιολογήθηκε με την προσέγγιση 4 V/σ (το V ισοδυναμεί με τον μέγιστο όγκο του N <sub>2</sub> που ροφήθηκε κατά μήκος της ισόθερμης ως P/P <sub>0</sub> → 1.0). .....	108
Πίνακας 5.4. Κατανομή μεγέθους και δεδομένα ζ-δυναμικού που αποκτήθηκαν μέσω μετρήσεων DLS, χρησιμοποιώντας ένα υδατικό διάλυμα διασποράς της εξεταζόμενης σκόνης MgO. ....	112
Πίνακας 5.5. Κινητικές παράμετροι της μελετώμενης σκόνης κατά τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας. ....	118
Πίνακας 5.6. Κινητικές παράμετροι της μελετώμενης σκόνης κατά τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας. ....	125

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>:

### *Συνθετικές οργανικές βαφές ως ρυπαντές του υδάτινου περιβάλλοντος και οι επιπτώσεις τους στα οικοσυστήματα*

#### 1.1. Εισαγωγή

Η μόλυνση του υδάτινου περιβάλλοντος γίνεται όλο και πιο σοβαρό πρόβλημα. Ως αποτέλεσμα της εντατικής ανάπτυξης της χημικής, φαρμακευτικής και γεωργικής βιομηχανίας πολλές χημικές ενώσεις, όπως φυτοφάρμακα, στεροειδείς ορμόνες, αντιβιοτικά ή βαφές φτάνουν στο υδάτινο περιβάλλον [1]. Οι συνθετικές οργανικές βαφές υποτιμώνται ως περιβαλλοντικοί ρύποι. Επί του παρόντος θεωρούνται μικρορύποι, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής τους (ng/L έως µg/L) στα υδάτινα οικοσυστήματα. Ωστόσο, εντοπίζονται πολύ συχνά, λόγω της μεγάλης κλίμακας παραγωγής τους και πολλών τομέων εφαρμογής [2-3].

Η πρώτη συνθετική οργανική βαφή, η μωβεΐνη (mauveine) ή αλλιώς ανιλινικό πορφυρό (aniline purple), ανακαλύφθηκε από τον William Perkin το 1865. Αυτή η ανακάλυψη οδήγησε σε μια επανάσταση στη βιομηχανία χρωστικών ουσιών και ξεκίνησε την παραγωγή συνθετικών οργανικών χρωστικών σε παγκόσμια κλίμακα [3]. Στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα, η παγκόσμια παραγωγή χρωστικών ουσιών εντοπιζόταν κυρίως στην Ευρώπη. Τώρα οι μεγαλύτεροι παραγωγοί είναι η Κίνα και η Ινδία, οι οποίες αποτελούν και τους κύριους προμηθευτές υφασμάτων παγκοσμίως.

Οι συνθετικές οργανικές βαφές είναι η μεγαλύτερη ομάδα μεταξύ των χρωστικών ουσιών και εκτιμάται ότι >100.000 συνθετικές οργανικές βαφές είναι διαθέσιμες στο εμπόριο παγκοσμίως, με παγκόσμιο όγκο παραγωγής άνω των 1.000.000 τόνων ετησίως [4-5]. Αυτή η ομάδα βαφών χρησιμοποιείται ευρέως στις βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας, βυρσοδεψίας, εκτύπωσης και χαρτιού. Μερικές από αυτές έχουν επίσης βρει εφαρμογές στις βιομηχανίες φαρμακευτικών ειδών και καλλυντικών, καθώς και στην επεξεργασία τροφίμων [6]. Επιπλέον, ορισμένες από τις συνθετικές οργανικές βαφές χρησιμοποιούνται ως φαρμακολογικά δραστικές ουσίες (pharmacologically active substances-PASs) και εφαρμόζονται στην ιατρική και την κτηνιατρική [7].

Η τεράστια ποσότητα βαφών που παράγεται και οι εκτεταμένες περιοχές εφαρμογής τους δημιουργούν μεγάλο όγκο χρωματιστών λυμάτων και διαφορετικούς τύπους δευτερογενών λυμάτων μετά την παραγωγή. Η βιομηχανία της κλωστοϋφαντουργίας αποτελεί μια σημαντική πηγή βαφών σε υδάτινα περιβάλλοντα: κατά τη διάρκεια διαφορετικών διεργασιών βαφής, η σπατάλη βαφής είναι τουλάχιστον 5% και μπορεί να φτάσει το 50%, ανάλογα με τον τύπο του υφάσματος και της βαφής και ως αποτέλεσμα σχεδόν 200 δισεκατομμύρια λίτρα έγχρωμων λυμάτων παράγονται ετησίως [8-9]. Επιπλέον, ορισμένες από τις συνθετικές οργανικές βαφές είναι αργά ή μη βιοαποδομήσιμες, γεγονός που καθιστά πιο δύσκολο τον

καθαρισμό των λυμάτων με μεθόδους που διατίθενται στο εμπόριο σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων [4,9]. Τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα επιβεβαιώνουν τις τοξικές ιδιότητες ορισμένων από αυτές, συμπεριλαμβανομένων των καρκινογόνων, αλλεργικών και δερματικών επιδράσεων, επομένως η παραγωγή και η χρήση αυτών των χρωστικών ενώσεων μπορεί να μην είναι ασφαλής [9-10].

Τα τελευταία χρόνια αρκετές αναφορές για την εμφάνιση συνθετικών οργανικών βαφών στο νερό [11], σε ιζήματα [12] και ψάρια [13] έχουν δημοσιευτεί, επιβεβαιώνοντας ότι οι συνθετικές οργανικές βαφές αποτελούν περιβαλλοντικό πρόβλημα για τα υδάτινα οικοσυστήματα. Η επίδρασή τους στο υδάτινο περιβάλλον δεν έχει αξιολογηθεί πλήρως, επομένως η παρουσία χρωστικών στο περιβάλλον θα πρέπει να παρακολουθείται [3].

## 1.2. Ταξινόμηση βαφών

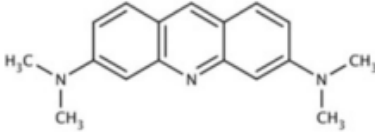
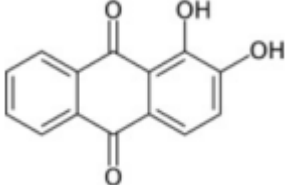
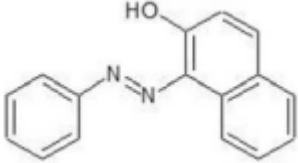
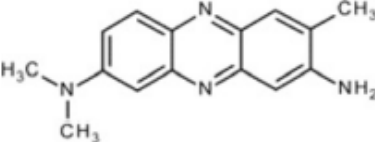
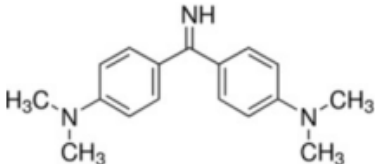
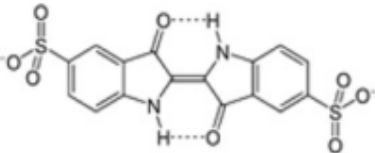
Οι χρωστικές είναι συνθέσεις χρωστικών ή βαφών. Οι χρωστικές είναι έγχρωμοι, άχρωμοι ή φθορίζοντες χρωστικοί παράγοντες, οι οποίες συνήθως βρίσκονται στη μορφή λεπτά διαμερισμένων στερεών ουσιών και σκόνων αδιάλυτων σε ένα ενσωματωμένο μέσο [14]. Οι βαφές είναι έγχρωμες διαλυτές ενώσεις. Οι χημικές δομές των βαφών προκαθορίζουν τις χρωματικές τους ιδιότητες, σε αντίθεση με τις χρωστικές, όπου οι φυσικές ιδιότητες των σωματιδίων, όπως το μέγεθος και η μορφή τους, ευθύνονται για τα χρώματά τους [14]. Η κύρια διαφορά μεταξύ βαφών και χρωστικών είναι η διαλυτότητά τους. Οι χρωστικές παραμένουν πρακτικά αδιάλυτες κατά τη διάρκεια διαφορετικών διαδικασιών εφαρμογής, σε αντίθεση με τις βαφές που διαλυτοποιούνται κατά την εφαρμογή τους [6]. Από την άλλη πλευρά, τα χρώματα ορίζονται ως υγρές συνθέσεις που έχουν σχεδιαστεί για να καλύπτουν άλλα αντικείμενα με ένα λεπτό στρώμα, ενώ μετά την εφαρμογή σχηματίζεται μια συμπαγής μεμβράνη χρώματος. Τα χρώματα χρησιμοποιούνται κυρίως για λόγους διακόσμησης ή προστασίας, σε αντίθεση με τις βαφές που χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό υποστρωμάτων με τα οποία έχουν συγγένεια (π.χ. υφάσματα, δέρμα και τρόφιμα) και τις χρωστικές, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν σε οποιοδήποτε πολυμερικό υπόστρωμα [14].

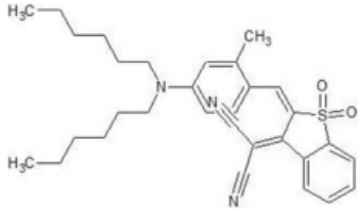
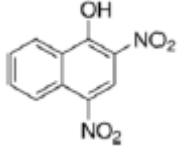
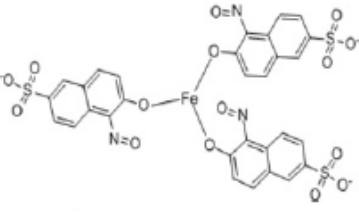
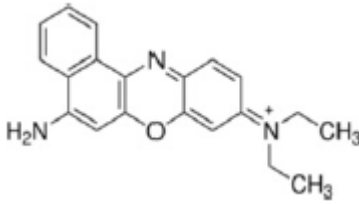
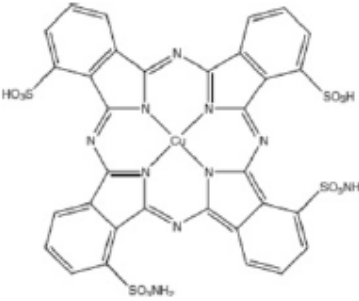
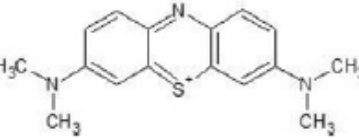
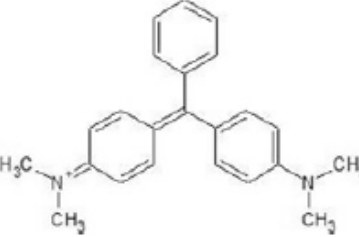
Τόσο οι χρωστικές όσο και οι βαφές χωρίζονται γενικά σε δύο ομάδες: η πρώτη περιλαμβάνει ανόργανες χρωστικές, ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει οργανικές χρωστικές και οργανικές βαφές (φυσικές και συνθετικές) [14]. Οι συνθετικές οργανικές βαφές σχηματίζουν μια μεγάλη ομάδα ενώσεων, που διαφοροποιούνται λόγω των χημικών και φυσικών τους ιδιοτήτων, όπως η δομή του χρωμογόνου, η διαλυτότητα ή η σταθερότητα στα υφάσματα. Υπάρχουν δύο κύρια συστήματα ταξινόμησης χρωστικών ουσιών, το ένα από τα οποία βασίζεται στα χρωμογόνα τους (ακριδίνη, ανθρακινόνη, διφαινυλομεθάνιο, ξανθίνη, κτλ.) (Πίνακας 1.1) και στο δεύτερο ταξινομούνται ανάλογα με τον σκοπό εφαρμογής (όξινο, βασικό, άμεσο, διασπορά, ίνα, κτλ.) [6,14].

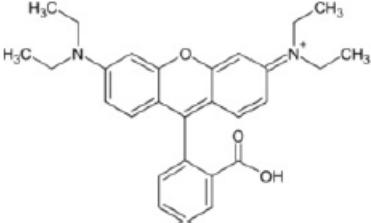


Τα επίσημα ονόματα των χρωστικών που προέρχονται από τις χημικές τους δομές είναι πολύπλοκα και έτσι τα κοινά τους ονόματα χρησιμοποιούνται ευρέως. Εκτός από τον αριθμό CAS, κάθε χρωστική χαρακτηρίζεται από ταξινόμηση χρωματικού δείκτη που αποτελείται από το γενικό όνομα (Colour Index Generic name-C.I.) και τον αριθμό δομής (Colour Index Constitution Number-πέντε ψηφία μετά το C. I. που είναι μοναδικά για μια ένωση για καλύτερη ταυτοποίηση) [15]. Για παράδειγμα, το μπλε του μεθυλενίου ταξινομείται ως εξής: C.I. βασικό μπλε 9 και C.I. 52015 [16] (Πίνακας 1.1).

**Πίνακας 1.1. Οι κύριες κατηγορίες συνθετικών οργανικών βαφών με βάση τα χρωμογόνα τους [16].**

Χρωμογόνο	Γενικό όνομα (C.I.) / Αριθμός δομής	CAS No.	Κοινή ονομασία	Δομή	$\lambda_{\max}$ (nm)
Ακριδίνη (Acridine)	C.I. basic orange 14 / C.I. 46005	10127-02-3	Πορτοκαλί ακριδίνης (Acridine orange)		500
Ανθρακινόνη (Anthraquinone)	C.I. mordant red 3 C.I. 58005	72-48-0	Alizarin Red S		609
Άζω (Azo)	C.I. solvent yellow 14 C.I. 12055	842-07-9	Sudan I		476
Αζίνη (Azine)	C.I. basic red 5 C. I. 50040	553-24-2	Neutral red		530
Διφαινυλομεθάνιο (Diphenylmethane)	C.I. basic yellow 2 C.I. 41000	2465-27-2	Auramine O		432
Ινδικοειδές (Indigoid)	C.I. acid blue 74 C.I. 73015	860-22-0	Indigo carmine		612

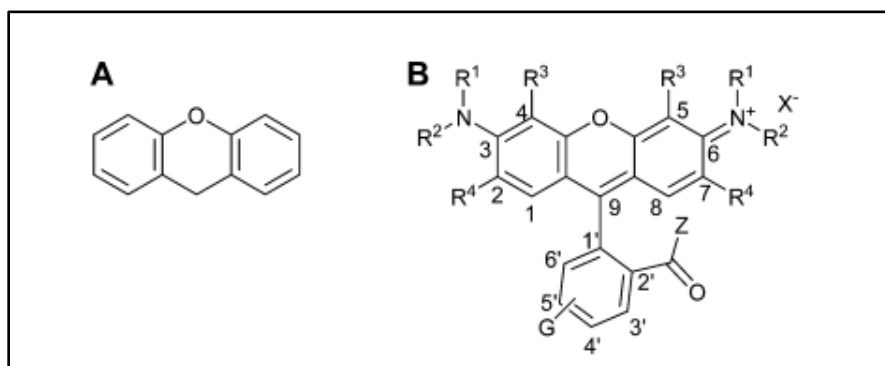
Μεθίνη (Methine)	C.I. disperse blue 354 C.I. 48480	104137-27-1	-		610
Nitro	C.I. acid yellow 24 C. I. 10315	605-69-6	Martius yellow		432
Nitroso	C.I. acid green 1 C.I. 10020	19381-50-1	Naphthol green B		714
Οξαζίνη (Oxazine)	C.I. basic blue 12 C.I. 51180	3625-57-8	Nile blue A		638
Φθαλοκυανίνη (Phthalocyanine)	C.I. direct blue 199 C.I. 74190	12222-04-7	-		610
Θειαζίνη (Thiazine)	C.I. basic blue 9 C.I. 52015	61-73-4	Μπλε του μεθυλενίου (Methylene blue)		660
Τριφαινυλομεθάνιο (Triphenylmethane)	C.I. basic green 4 C.I. 42000	2437-29-8	Πράσινο του μαλαχίτη (Malachite green)		615

Ξανθένη (Xanthene)	C.I. acid red 52 C.I. 45100	81-88-9	Ροδαμίνη Β (Rhodamine B)		554
-----------------------	--------------------------------	---------	-----------------------------	---	-----

### 1.2.1. Ροδαμίνη

Οι βαφές ροδαμίνης ανήκουν στις ξανθένες μαζί με τις βαφές φλουροεσίνης και εοζίνης [17-18]. Η ροδαμίνη είναι γνωστή για την εξαιρετική της σταθερότητα ως κατιονική βαφή χάρη στην αυστηρή ετεροκυκλική δομή της. Ενώ αυτή η σταθερότητά της είναι πλεονέκτημα για διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, παράλληλα καθιστά την αποσύνθεσή της δύσκολη και προκλητική [17].

Οι ροδαμίνες, λόγω της εξαιρετικής φωτοσταθερότητάς τους και των φωτο-φυσικών τους ιδιοτήτων, χρησιμοποιούνται ως βαφές λείζερ και ως πρότυπα φθορισμού. Λόγω του υψηλού συντελεστή απορρόφησης, του ευρέος φθορισμού τους στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και της υψηλής ποσοστιαίας απόδοσης φωτονίων, χρησιμοποιούνται επίσης ως χρωστικές ουσίες και ως φθορίζοντες ανιχνευτές για τον χαρακτηρισμό της επιφάνειας νανοσωματιδίων πολυμερούς και της ρευστότητας των λιπιδικών μεμβρανών, καθώς και για τον εντοπισμό βιοσυνδεδεμένων πολυμερών. Επιπλέον, βρίσκουν χρήση σε μελέτες απορρόφησης ολιγονουκλεοτιδίων σε λάτεξ, σε μελέτες δομής και δυναμικής μικκυλίων, σε μονομοριακές απεικονίσεις και σε απεικονίσεις ζωντανών κυττάρων [18]. Οι γενικές δομές της ξανθίνης και της ροδαμίνης εμφανίζονται στην Εικόνα 1.1 [18].



**Εικόνα 1.1.** Μοριακές δομές βαφών ξανθίνης (A) και ροδαμίνης (B) [18].

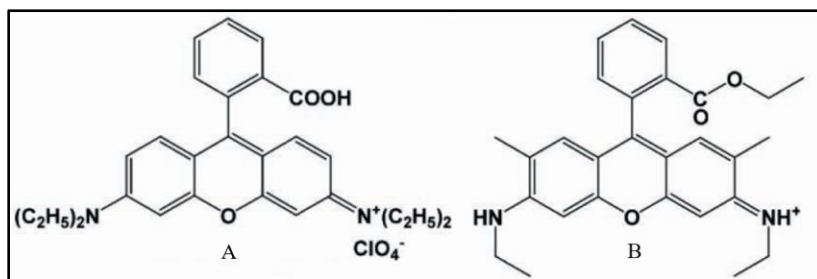
Η ροδαμίνη για τις περισσότερες εφαρμογές της απαιτείται να συνδεθεί με άλλο μόριο (όπως ένα πολυμερές, ένα ολιγονουκλεοτίδιο ή ένα βιομόριο) ή με μία επιφάνεια. Ωστόσο, για ορισμένες εφαρμογές μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ελεύθερή της μορφή. Υπάρχουν διάφορες εμπορικά διαθέσιμες ενεργοποιημένες χρωστικές για αυτό το σκοπό. Ωστόσο, συχνά βρίσκονται σε μείγματα ισομερών ή έχουν

πολύ υψηλό κόστος (πάνω από 40.000 €/gr), γεγονός που αποτρέπει τη χρήση τους όταν απαιτούνται μεγάλες ποσότητες, ειδικά λαμβάνοντας υπόψη και τα επόμενα συνθετικά βήματα [18].

Η ροδαμίνη παρουσιάζει διαφορετικές φωτο-φυσικές ιδιότητες σε ένα διάλυμα, ανάλογα με τους υποκαταστάτες  $R^1, R^2, R^3, R^4, G$  και ακόμα και με το αντισταθμιστικό ιόν  $X^-$  (συνήθως  $Cl^-, Br^-,$  ή  $ClO_4^-$ ) (Εικόνα 1.1). Μερικές από αυτές είναι τα μέγιστα απορρόφησης και εκπομπής ( $\lambda_{abs}^{max}, \lambda_{em}^{max}$ ), ο χρόνος διάρκειας φθορισμού ( $\tau$ ) και η ποσοστιαία απόδοση φθορισμού ( $\phi$ ). Οι ροδαμίνες μπορεί να φέρουν έναν ή δύο υποκαταστάτες αλκυλίου σε κάθε άζωτο, με αποτέλεσμα η ποσοστιαία απόδοση και ο χρόνος διάρκειας φθορισμού να ποικίλλουν με τη θερμοκρασία [18].

Η ροδαμίνη βρίσκεται κυρίως στη κατιονική της μορφή, αλλά σε ένα βασικό διάλυμα διαλύεται και μετατρέπεται σε επαμφοτερίζον ιόν. Παρόλο που και οι δύο αυτές μορφές μοιράζονται το ίδιο χρωμοφόρο, η παρουσία αρνητικού φορτίου προκαλεί επαγωγική επίδραση στο κεντρικό άτομο άνθρακα του χρωμοφόρου της ξανθένης, προκαλώντας μια υψοχρωμική μετατόπιση στα μέγιστα απορρόφησης και φθορισμού και μια μικρή μείωση του συντελεστή απόσβεσης στο  $\lambda_{abs}^{max}$  (μέγιστο απορρόφησης). Οι διαφορές στην ειδική αλληλεπίδραση μεταξύ της βαφής και του διαλύτη προκλήθηκαν για να εξηγήσουν τις μικρές αποκλίσεις στην κβαντική απόδοση και το χρόνο ζωής για τις κατιονικές και τις επαμφοτερίζουσες μορφές. Σε λιγότερο πολικούς οργανικούς διαλύτες, η επαμφοτερίζουσα βαφή μπορεί να μετατραπεί αντιστρέψιμα σε άχρωμη λακτόνη, εξαιτίας της διακοπής της p-σύζευξης του χρωμοφόρου. Συνεπώς, η απορρόφηση των λακτονίων της ροδαμίνης συμβαίνει στην υπεριώδη φασματική περιοχή (UV), με αποτέλεσμα η κβαντική απόδοση φθορισμού και ο χρόνος ζωής να είναι πολύ χαμηλά [18].

Η ροδαμίνη B και η ροδαμίνη 6G, που απεικονίζονται στην Εικόνα 1.2 [19], είναι από τις παλαιότερες και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες συνθετικές βαφές. Βρίσκουν εφαρμογές ως πρόσθετα χρώματος σε βιομηχανίες καλλυντικών, τροφίμων, κλωστοϋφαντουργίας, φαρμακευτικών προϊόντων και πλαστικών [19]. Ωστόσο, μπορούν να προκαλέσουν ερεθισμό του δέρματος, των ματιών και του αναπνευστικού και έχει αποδειχθεί πειραματικά η καρκινογένεσή τους καθώς και η τοξικότητα στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη σε ανθρώπους και ζώα [19-20]. Λόγω της πιθανής τοξικότητάς τους και του οπτικά μη ελκυστικού χρώματος που προσδίδουν στα υδάτινα σώματα, πολυάριθμες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην αφαίρεση αυτών των συνθετικών χρωστικών από βιομηχανικά ή/και αστικά λύματα [19].

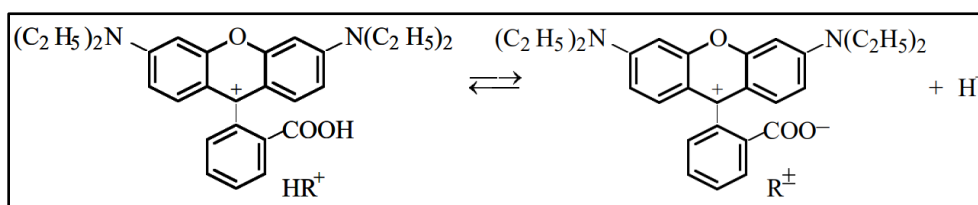


Εικόνα 1.2. Μοριακές δομές Ροδαμίνης B (A) και Ροδαμίνης 6G (B) [19].

### 1.2.1.1. Ροδαμίνη Β

Η ροδαμίνη Β (RhB) βρίσκεται εφαρμογές σε πολλούς τομείς. Χρησιμοποιείται ευρέως ως χρωστική σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και τρόφιμα και αποτελεί έναν πολύ γνωστό φθορίζων ιχνηθέτη νερού [20]. Στη φωτοχημεία, χρησιμοποιείται ως φωτοευαισθητοποιητής, κβαντικός μετρητής, κτλ. Πρόσφατα, έχει βρει ευρεία εφαρμογή ως ενεργό μέσο σε λέιζερ συντονισμού [21].

Σε αντίθεση με άλλες ροδαμίνες, η ροδαμίνη Β συμμετέχει σε αντιδράσεις οξέος-βάσης όχι μόνο σε pH μικρότερα από 1.7, αλλά και σε λιγότερο όξινα περιβάλλοντα λόγω της ύπαρξης καρβοξυλομάδας. Η διάστασή της (Εικόνα 1.3) [22] παράγει επαμφοτερίζον  $R^\pm$ , το οποίο είναι η κύρια μορφή του ουδέτερου είδους R σε υδατικό διάλυμα [22].



*Εικόνα 1.3. Διάσταση ροδαμίνης Β [22].*

Το κλάσμα των μορίων R που μετατρέπονται σε μια άχρωμη, χαμηλής πολικότητας λακτόνη  $R^0$  στο νερό είναι 0.5. Γενικά, οι μετασχηματισμοί της ροδαμίνης Β σε διάλυμα, ανάλογα την οξύτητα και τη συγκέντρωση της βαφής ( $c_d$ ), μπορούν να περιγραφούν από την εξίσωση που ακολουθεί (Εξίσωση 1.1) [22]:



όπου  $\beta_{ji}$  η σταθερά ισορροπίας.

Τα δομικά χαρακτηριστικά της ροδαμίνης Β επιτρέπουν την πλήρη μετατροπή του κατιόντος  $HR^+$  στο άμεσα διαλυτό επαμφοτερίζον  $R^\pm$ , το οποίο εμποδίζει την καταβύθιση του  $HR^+X^-$  κατά την προσθήκη αλάτων και διευκολύνει τον πλήρη μετασχηματισμό της βαφής στο διμερές ακόμη και σε συγκεντρώσεις βαφής  $c_d \sim 10^{-4}$  M [22].

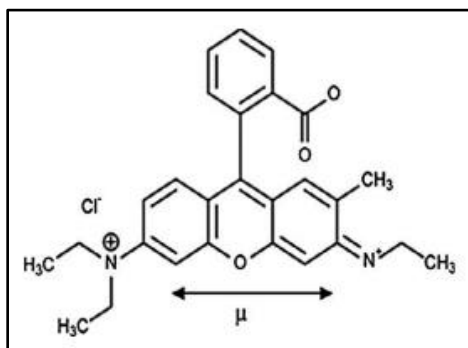
Τα οπτικά χαρακτηριστικά της ροδαμίνης Β έχουν συγκεντρώσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον σε ό,τι αφορά την ανάπτυξη λέιζερ βαφής. Οι μεταβολές που παρατηρούνται στο ορατό φάσμα απορρόφησης με την αύξηση της συγκέντρωσης της βαφής έχουν ερμηνευτεί με δύο βασικούς τρόπους. Μια εξήγηση προτείνει ότι αυτές οι αλλαγές οφείλονται σε διαδικασίες διμερισμού, ενώ μια άλλη τις αποδίδει στη μετάβαση της ροδαμίνης Β από την ουδέτερη μορφή της ( $RB^\pm$ ) στην κατιονική της μορφή ( $RBH^+$ ) (Εικόνα 1.3). Η τελευταία θεωρία βασίζεται στη μείωση του pH που προκαλείται από την αύξηση της

συγκέντρωσης της βαφής. Η ασυμφωνία μεταξύ αυτών των ερμηνειών προκύπτει από την ελλιπή χρήση φασματικών δεδομένων [21].

### 1.2.1.2. Ροδαμίνη 6G

Η ροδαμίνη 6G (R6G), γνωστή και ως ροδαμίνη 590, είναι μία φθορίζουσα οργανική κατιονική χρωστική και ξεχωρίζει ως μία από τις πιο αποτελεσματικές βαφές λέιζερ και ως αποτελεσματικός φθορίζων ανιχνευτής, για την οπτικοποίηση των μοτίβων ροής, ιδιαίτερα στην περιβαλλοντική υδραυλική και έχει υψηλή κβαντική απόδοση φθορισμού σε αραιά διαλύματα [23-25]. Ωστόσο, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, τείνει να σχηματίζει διμερή και συσσωματώματα λόγω υδρόφοβων επιδράσεων. Αυτή η τάση οδηγεί σε ένα αποτέλεσμα απόσβεσης συσσωμάτωσης, αλλοιώνοντας τις φωτοφυσικές ιδιότητες της βαφής. Κατά συνέπεια, η εύρεση απλών και αποτελεσματικών προσεγγίσεων για τη ρύθμιση των καταστάσεων συγκέντρωσης της ροδαμίνης 6G έχει αποτελέσει μια επίμονη πρόκληση [25].

Στη μοριακή δομή της ροδαμίνης 6G, που απεικονίζεται στην Εικόνα 1.4 [24], υπάρχει μια ομάδα φαινυλίου που υποκαθιστά το R στον πρωτογενή δακτύλιο της ξανθίνης. Η ζώνη απορρόφησης εντός της ορατής περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος αντιστοιχεί στη μεταβατική ροπή ( $\mu$ ), που υποδηλώνεται με ένα βέλος στην Εικόνα 1.4, το οποίο δείχνει την κατεύθυνσή της κατά μήκος των τριών γειτονικών δακτυλίων βενζολίου. Αυτή η μεταβατική ροπή είναι κυρίως παράλληλη στον μακρύ άξονα του μορίου, λόγω της μετάπτωσης  $\pi$ - $\pi^*$  [24].



Εικόνα 1.4. Μοριακή δομή Ροδαμίνης 6G [24].

Όταν χρησιμοποιείται σε λέιζερ βαφής, η ροδαμίνη 6G συνήθως διαλύεται σε διαλύτες όπως μεθανόλη, αιθανόλη και διάφορους άλλους οργανικούς διαλύτες. Σε μελέτες περιβαλλοντικής ροής το μέσο ιχνηθέτη είναι συνήθως νερό. Στην αιθανόλη, η απορρόφηση της ροδαμίνης 6G κυμαίνεται από 440 nm έως 570 nm, με κορυφή στα 530 nm. Αυτό την καθιστά κατάλληλη για άντληση με λέιζερ διπλασιασμένης συχνότητας στα 532 nm, για λέιζερ ατμού χαλκού στα 511 nm και λέιζερ ιόντων αργού στα 514 nm. Το προκύπτον φάσμα εκπομπής κυμαίνεται μεταξύ περίπου 510 nm και 710 nm, με κορυφή στα 550 nm,

ανάλογα με τον διαλύτη και τη συγκέντρωση της βαφής. Ωστόσο, το εύρος εκπομπής λέιζερ είναι στενότερο, εκτείνεται από περίπου 560 nm έως 610 nm, με μέγιστο μήκος κύματος περίπου στα 575 nm. Είναι εφικτές εξαιρετικές αποδόσεις μετατροπής ενέργειας που υπερβαίνουν το 50%. Για τη βελτιστοποίηση της επιλογής διαλυτών και της συγκέντρωσης της βαφής, είναι απαραίτητη η πλήρης κατανόηση των αποτελεσμάτων τους [23].

### 1.3. Τομείς εφαρμογής συνθετικών οργανικών βαφών

#### 1.3.1. Συνθετικές οργανικές βαφές στην κλωστοϋφαντουργία, στη βυρσοδεψία και στην τυπογραφία

Η συντριπτική πλειοψηφία των συνθετικών οργανικών βαφών χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας και βυρσοδεψίας για τη βαφή μιας ποικιλίας προϊόντων, όπως ρούχα, χαλιά, κλινοσκεπάσματα ή δέρματα. Υπάρχουν περίπου 10.000 διαφορετικές βαφές υφασμάτων με παγκόσμια παραγωγή άνω των 700.000 τόνων ετησίως. Οι πιο σημαντικές από αυτές στην κλωστοϋφαντουργία είναι τα αζωχρώματα, καθώς και οι βαφές ανθρακινόνης και φθαλοκυανίνης [26]. Ωστόσο, στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) επιτρέπεται η χρήση στην κλωστοϋφαντουργία μόνο για αζωχρώματα που δεν περιλαμβάνονται στον κατάλογο περιορισμένων ουσιών κλωστοϋφαντουργίας με το οικολογικό σήμα της ΕΕ (απόφαση της Επιτροπής, 2014). Τα αζωχρώματα, καθώς και οι βαφές φθαλοκυανίνης και τριφαινυλομεθανίου χρησιμοποιούνται ευρέως ως μελάνια εκτύπωσης και μελάνια στυλό στη βιομηχανία εκτύπωσης [6]. Συστατικά που απαντώνται συνήθως στις βαφές μελανιού στυλό είναι τα ακόλουθα: crystal violet, ethyl violet, methyl violet 2B, methyl violet 6B, victoria blue B και victoria pure blue BO [27].

#### 1.3.2. Συνθετικές οργανικές βαφές στη βιομηχανία καλλυντικών

Χρώμα προστίθεται στα καλλυντικά προϊόντα για να γίνουν πιο ελκυστικά. Για το χρωματισμό χρησιμοποιούνται συνθετικές οργανικές βαφές ή χρωστικές. η επιλογή εξαρτάται από την απαιτούμενη ιδιότητα του καλλυντικού προϊόντος. Η χρήση συνθετικών οργανικών βαφών προτιμάται έναντι των φυσικών βαφών στη βιομηχανία καλλυντικών, λόγω του χαμηλότερου κόστους παραγωγής και των μακροχρόνιων ιδιοτήτων τους, που τις καθιστούν σταθερές σε διαφορετικές συνθήκες παραγωγής ή αποθήκευσης. Οι συνθετικές οργανικές βαφές είναι υδρο- ή ελαιο-διαλυτές ενώσεις, επομένως εφαρμόζονται στη σύνθεση προϊόντων περιποίησης δέρματος [28]. Η χρήση χρωστικών σε καλλυντικά προϊόντα στην ΕΕ ελέγχεται από τον Κανονισμό αριθ. 1223/2009, με το παράρτημα IV που περιέχει κατάλογο επιτρεπόμενων χρωστικών σε καλλυντικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένου του τύπου προϊόντος και των μερών του σώματος για τα οποία έχει εγκριθεί μια χρωστική ουσία. Ο σημαντικότερος κλάδος της βιομηχανίας καλλυντικών είναι η παραγωγή προϊόντων βαφής μαλλιών. Υπολογίζεται ότι το 50% με 80%

των γυναικών από την ΕΕ, την Ιαπωνία και τις ΗΠΑ χρησιμοποιούν ή έχουν χρησιμοποιήσει βαφές μαλλιών. Αυτά τα καλλυντικά περιλαμβάνουν φυσικές, άμεσες (προσωρινές ή ημι-προσωρινές) και μόνιμες βαφές μαλλιών. Οι τελευταίες καλούνται επίσης οξειδωτικές βαφές, επειδή το μόνιμο χρώμα λαμβάνεται με οξείδωση των πρωτογενών ενδιάμεσων παρουσία ενός συζεύκτη χρώματος σε ένα έγχρωμο μόριο. Οι οξειδωτικές βαφές μαλλιών αντιπροσωπεύουν σχεδόν το 80% των καλλυντικών προϊόντων βαφής στην Ευρώπη. Η μόνιμη βαφή μαλλιών είναι μια κοινή πρακτική. Υπολογίζεται ότι η παραγωγή της πλειονότητας των ουσιών που χρησιμοποιούνται στην οξειδωτική βαφή μαλλιών κυμαίνεται από 50-250 τόνους οποιασδήποτε μεμονωμένης ένωσης [29].

Οι συνθετικές οργανικές βαφές είναι κρίσιμα συστατικά των βαφών μαλλιών. Συνήθως μια εφαρμογή βαφής μαλλιών (περίπου 100 g) περιέχει από 0.1 έως 3 g πρόδρομης ουσίας βαφής [30]. Οι πλέον παραγόμενες βαφές, με παγκόσμια παραγωγή που κυμαίνεται από 1 έως 10 τόνους ετησίως, είναι οι εξής: acid red 33, acid violet 43, acid yellow 1, basic orange 31, basic blue 99, basic brown 16, basic brown 17, basic red 76, basic yellow 57, basic yellow 87, and disperse red 17 [29].

Η χρήση προϊόντων βαφής μαλλιών είναι επίσης στη δικαιοδοσία του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1223/2009. Σύμφωνα με αυτό το διάταγμα, ορισμένες ενώσεις απαγορεύεται ή περιορίζονται στη χρήση τους στην παραγωγή βαφής μαλλιών λόγω της τοξικότητάς τους. Για παράδειγμα, οι συνθετικές οργανικές βαφές όπως το πράσινο του μαλαχίτη (malachite green), το ιώδες του μεθυλίου (methyl violet), το metanil yellow και η ροδαμίνη Β (rhodamine B) απαγορεύονται βάσει αυτού του κανονισμού.

### 1.3.3. Συνθετικές οργανικές βαφές ως χρώματα τροφίμων και ζωοτροφών

Οι χρωστικές στη βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιούνται για να κάνουν τα προϊόντα πιο ελκυστικά ή να αντισταθμίσουν τις χρωματικές παραλλαγές μετά την επεξεργασία των τροφίμων. Οι βαφές που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι τα αζωχρώματα, η κινόνη, το ινδικοειδές, το ξανθένιο και το τριφαινυλομεθάνιο. Η εφαρμογή χρωστικών παραγόντων ως πρόσθετων τροφίμων στην Ευρωπαϊκή Ένωση ελέγχεται από την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) η οποία επισημαίνει κάθε πρόσθετο τροφίμων με τον αριθμό E [31]. Επί του παρόντος, 15 από τις 40 εγκεκριμένες χρωστικές τροφίμων στην Ευρώπη είναι συνθετικές οργανικές βαφές (Πίνακας 1.2) (κανονισμός ΕΕ αριθ. 1129/2011 της Επιτροπής της 11<sup>ης</sup> Νοεμβρίου 2011). Η χρήση συνθετικών χρωστικών τροφίμων στις ΗΠΑ ρυθμίζεται από τον Οργανισμό Τροφίμων & Φαρμάκων (FDA), σύμφωνα με τον οποίο μόνο 9 συνθετικές οργανικές βαφές έχουν άδεια για βαφή τροφίμων [32]. Η ιαπωνική νομοθεσία επιτρέπει τη χρήση 12 συνθετικών οργανικών χρωστικών ως πρόσθετων τροφίμων [33]. Είναι ενδιαφέρον ότι υπάρχουν διαφορές στην άδεια χρήσης βαφών μεταξύ των χωρών. Για παράδειγμα, 4 χρωστικές ουσίες (fast green FCF, phloxine B, rose bengal, and acid red 52), που χρησιμοποιούνται νόμιμα στην Ιαπωνία απαγορεύονται στην ΕΕ [31].



*Πίνακας 1.2. Κατάλογος συνθετικών οργανικών βαφών που επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα τροφίμων (Κανονισμός Ε.Ε. αριθ. 1129/2011 της Επιτροπής της 11<sup>ης</sup> Νοεμβρίου 2011) και στη φαρμακοβιομηχανία (Οδηγία 2009/35/ΕΚ) στην ΕΕ [31].*

Κατηγορία βαφής	Χρώμα	Ονομασία βαφής	Τυπική ονομασία	Ε-αριθμός	$\lambda_{\max}$ (nm)
<b>Αζω (Azo)</b>	Πορτοκαλί	Sunset yellow FCF	Orange yellow S	E110	480
	Κόκκινο	Allura red AC	Food red 17	E129	504
		Amaranth	Food red 9	E123	520
		Azorubine, Carmoisine	Food red 3	E122	516
		Ponceau 4R, Cochineal red A	Food red 102	E124	506
		Litholrubine BK	Pigment red 57	E180	442
	Κίτρινο	Tartrazine	Food yellow 4	E102	425
	Μαύρο	Brilliant black BN, black PN	Brilliant black 1	E151	568
Καφέ	Brown HT	Chocolate Brown HT	E155	460	
<b>Ινδικοειδές (Indigoid)</b>	Μπλε	Indigotine, Indigo carmine	Indigo blue	E132	608
<b>Κινολίνη (Quinoline)</b>	Κίτρινο	Quinoline yellow	Quinoline yellow dye 11	E104	411
<b>Τριφαινυλομεθάνιο (Triphenylmethane)</b>	Μπλε	Brilliant blue FCF	Food blue 2	E133	630
		Patent blue V	Food blue 5	E131	638
	Πράσινο	Green S	Food green S	E142	632
<b>Ξανθένη (Xanthene)</b>	Κόκκινο	Erythrosine	Erythrosin B	E127	524

Αξίζει να σημειωθεί ότι ορισμένες συνθετικές οργανικές βαφές που επιτρέπονται στην κλωστοϋφαντουργία ενδέχεται να χρησιμοποιούνται παράνομα ως χρωστικές τροφίμων. Έχουν βρεθεί σε προϊόντα διατροφής, όπως γλυκά (malachite green, metanil yellow, orange II και rhodamine B) [34] ή προϊόντα τσίλι (rhodamine B, auramine O και para red) [35]. Επίσης, βαφές που αποσύρονται από τη βιομηχανία τροφίμων (π.χ. red 2G) ή δεν επιτρέπονται ποτέ στη βιομηχανία ψαριών (cochineal red A) έχουν ανιχνευθεί σε προϊόντα ψαριών [36]. Οι μη επιτρεπόμενες συνθετικές οργανικές βαφές βρίσκονται σε τρόφιμα που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Δεν είναι σαφές εάν τα τρόφιμα είχαν μολυνθεί με βαφές ηθελημένα ή ακούσια. Ωστόσο, η περιορισμένη επιθεώρηση των προϊόντων διατροφής ή η παραμέληση των κανονισμών για τα τρόφιμα μπορεί να ευνοήσει την παραποίηση τροφίμων. Η παρουσία παράνομων βαφών στα τρόφιμα αναφέρεται στο Σύστημα Έγκαιρης Προειδοποίησης για τα Τρόφιμα και

τις Ζωοτροφές (RASFF). Μέχρι στιγμής, οι περισσότερες ειδοποιήσεις αφορούν παράνομη χρήση συνθετικών οργανικών βαφών, όπως sudan I-IV, para red, rhodamine B και orange II στα τρόφιμα [37].

#### 1.3.4. Συνθετικές οργανικές βαφές στην ιατρική και την κτηνιατρική

Οι συνθετικές οργανικές βαφές χρησιμοποιούνται στην ιατρική και την κτηνιατρική σε τρεις βασικούς τομείς εφαρμογής: ως φαρμακευτικές χρωστικές, στη βιολογική χρώση και στην ιατρική θεραπεία [38]. Οι βαφές χρησιμοποιούνται ως χρωστικές στη φαρμακευτική βιομηχανία για να αυξήσουν την ελκυστικότητα των φαρμάκων. Οι συνθετικές οργανικές βαφές χρησιμοποιούνται συχνότερα, λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής και της σταθερότητάς τους. Συνήθως προστίθενται σε σκληρές ή μαλακές κάψουλες, παστίλιες, σιρόπια και δισκία [39]. Η χρήση συνθετικών οργανικών χρωστικών ως χρωστικών παραγόντων σε φαρμακευτικά προϊόντα, που προορίζονται για ανθρώπινη χρήση ρυθμίζεται από τη νομοθεσία της ΕΕ. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι όλες οι ενώσεις που έχουν εγκριθεί για χρήση ως χρώματα τροφίμων (συμπεριλαμβανομένων 15 συνθετικών οργανικών χρωστικών) μπορούν να εφαρμοστούν και στη φαρμακοβιομηχανία (Πίνακας 1.2) (Οδηγία, 2009/35/EK).

Μια άλλη σημαντική εφαρμογή των συνθετικών οργανικών βαφών είναι η χρήση τους ως χρώσεις σε βιολογικές εφαρμογές, όπου ταξινομούνται ως ανιονικές (π.χ. acid fuchsine), κατιονικές (π.χ. methylene blue), λιποδιαλυτές (π.χ. sudan red) ή φθορίζουσες (π.χ. acridine orange). Η βιολογική χρώση με συνθετικές οργανικές βαφές είναι σημαντική στη διάγνωση μολύνσεων από μύκητες, βακτήρια, πρωτόζωα και ιούς, όπως για παράδειγμα η χρώση των Gram-θετικών βακτηρίων με τη βαφή crystal violet, την πιο συχνά χρησιμοποιούμενη βαφή [6].

Ορισμένες από τις συνθετικές οργανικές βαφές χρησιμοποιούνται επίσης ως ζωτικής σημασίας χρώσεις σε ορισμένες χειρουργικές τεχνικές, για παράδειγμα στην απεικόνιση του καρκίνου (π.χ. indocyanine green) [40] και στην οφθαλμολογία (π.χ. brilliant blue ή trypan blue) [41].

Στην ανθρώπινη ιατρική θεραπεία, συνθετικές οργανικές βαφές μπορούν να χρησιμοποιηθούν:

- ως ενεργά φαρμακευτικά συστατικά (Active Pharmaceutical Ingredient-APIs), όπου το μπλε του μεθυλενίου (methylene blue) χρησιμοποιείται στη θεραπεία της μεθαιμοσφαιριναιμίας, της ελονοσίας [42], της εγκεφαλοπάθειας [43], καθώς και στην αντιψυχωτική θεραπεία [44],
- ως άσηπτοι παράγοντες, όπως το crystal violet και το methyl violet [45], το brilliant green [41], η fuchsin [46], το methylene blue [47], η thionine [48] και η acriflavine [44], και
- ως φωτοευαίσθητοποιητές στη θεραπεία του καρκίνου του δέρματος, όπου χρησιμοποιούνται το rose Bengal, το methylene blue, το toluidine blue [49] και η rhodamine B [50].

Ορισμένες από τις συνθετικές οργανικές βαφές είναι PASs και παρουσιάζουν αποτελεσματικότητα στη θεραπεία κατά παθογόνων μυκήτων, εξωπαράσιτων πρωτοζώων και βακτηρίων. Βαφές όπως η ακριφλαβίνη, το πράσινο του μαλαχίτη και το μπλε του μεθυλενίου χρησιμοποιούνται σε ενυδρεία ως

απολυμαντικά, ειδικά στην επεξεργασία του νερού για την καταπολέμηση των μολύνσεων από μούχλα αυγών ή ψαριών [51]. Το πιο αποτελεσματικό είναι το πράσινο του μαλαχίτη το οποίο δεν έχει ποτέ καταχωρηθεί ως κτηνιατρικό φαρμακευτικό προϊόν για ζώα παραγωγής τροφίμων, λόγω του καρκινογόνου, μεταλλαξιογόνου και τερατογόνου του δυναμικού [52]. Λόγω των τοξικών ιδιοτήτων αυτών των χρωστικών, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο σε ζώα που δεν προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Δυστυχώς, το χαμηλό κόστος, η αποτελεσματικότητα και η εύκολη διαθεσιμότητα προκαλούν τη συνεχιζόμενη παράνομη χρήση τους σε ψάρια [53], γαρίδες [54] και στην εκτροφή χελωνών [55]. Μια άλλη βαφή, το crystal violet, χρησιμοποιείται στην πτηνοτροφία εδώ και χρόνια για τον έλεγχο των μυκήτων στις τροφές πουλερικών για να αποφευχθεί η χύτευση των ζωοτροφών [56].

#### 1.4. Τοξικότητα συνθετικών οργανικών βαφών σε υδρόβιους οργανισμούς

Προκειμένου να αξιολογηθεί η επίδραση των συνθετικών οργανικών βαφών στα υδάτινα οικοσυστήματα, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι τοξικές επιδράσεις των βαφών σε υδρόβιους οργανισμούς από διαφορετικά τροφικά επίπεδα. Σύμφωνα με τα έγγραφα καθοδήγησης του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Organisation for Economic Co-operation and Development-OECD) και του Εναρμονισμένου Παγκόσμιου Συστήματος (GHS) για την ταξινόμηση και επισήμανση χημικών προϊόντων, για την αξιολόγηση των περιβαλλοντικών κινδύνων για το υδάτινο περιβάλλον, η υδάτινη τοξικότητα των έγχρωμων ουσιών θα πρέπει να ελέγχεται σε φύκια, φυτά, ασπόνδυλα και σπονδυλωτά [57]. Αυτή η ενότητα συγκεντρώνει την ταξινόμηση των επικίνδυνων ουσιών για το υδάτινο περιβάλλον του OECD και του GHS (Πίνακας 1.3) και παραδείγματα επιπτώσεων της τοξικότητας των χρωστικών σε μεμονωμένους υδρόβιους οργανισμούς συμπεριλαμβανομένων βακτηρίων, πρώτιστων, φυτών και ζώων (ασπόνδυλα και σπονδυλωτά), με βάση την προαναφερθείσα ταξινόμηση [58].

**Πίνακας 1.3. Ταξινόμηση επικίνδυνων ουσιών για το υδάτινο περιβάλλον με βάση έγγραφα του OECD και του GHS [58].**

Υδρόβιος οργανισμός	Κατηγορία οξείας/χρόνιας τοξικότητας		
	I	II	III
<b>Φύκια ή άλλα υδρόβια φυτά</b>	72 ή 96 h ErC <sub>50</sub>	72 ή 96 h ErC <sub>50</sub>	72 ή 96 h ErC <sub>50</sub>
	≤1 mg/L	>1-≤10 mg/L	>10-≤100 mg/L
<b>Καρκινοειδή</b>	48 h EC <sub>50</sub>	48 h EC <sub>50</sub>	48 h EC <sub>50</sub>
	≤1 mg/L	>1-≤10 mg/L	>10-≤100 mg/L
<b>Ψάρια</b>	96 h LC <sub>50</sub>	96 h LC <sub>50</sub>	96 h LC <sub>50</sub>
	≤1 mg/L	>1-≤10 mg/L	>10-≤100 mg/L

Ένα καλό παράδειγμα αξιολόγησης της τοξικότητας των χρωστικών ήταν μια μελέτη που διεξήχθη από τους Novotny et al. [59], οι οποίοι συνέκριναν την τοξικότητα 2 αζω χρωμάτων και 2 ανθρακινονών σε διαφορετικούς οργανισμούς, όπως βακτήρια και μικροφύκη. Μεταξύ των χρωστικών που δοκιμάστηκαν, η πιο τοξική ήταν το disperse blue 3. Το EC<sub>50</sub> για το *Selenastrum capricornutum* ήταν 0.5 mg/L, σε σύγκριση με το *Vibrio fischeri* για το οποίο το EC<sub>50</sub> ήταν 488 mg/L. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι τα φύκια ήταν πιο ευαίσθητα σε αυτή τη χρωστική σε σχέση με τα βακτήρια (κατηγορία τοξικότητας I). Επιπλέον, το disperse blue 3 είχε επίσης επίδραση στο *Tetrahymena pyriformis* και προκάλεσε αναστολή της ανάπτυξης και παραμόρφωση των κυττάρων. Οι Croce et al. [60] εξέτασαν την τοξικότητα ευρέος φάσματος συνθετικών οργανικών βαφών (42) σε πράσινα φύκια και δάφνιες. Τα ληφθέντα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα φύκια ήταν πιο ευαίσθητα στις περισσότερες από τις δοκιμασμένες βαφές (30), ενώ μόνο 9 χρωστικές ήταν τοξικές για τα καρκινοειδή.

Οι συνθετικές οργανικές βαφές είναι πολύ διαφοροποιημένες σε ό,τι αφορά την υδάτινη τοξικότητα ακόμη και εντός της ίδιας χημικής κατηγορίας. Για παράδειγμα, μια μελέτη για την υδάτινη τοξικότητα δύο χρωστικών ξανθίνου στο μαλακόστρακο *Daphnia pulex* έδειξε ότι το EC<sub>50</sub> για τη φλοξίνη B (phloxine B) ήταν 0.423 mg/L, σε σύγκριση με τη φλουορεσκεΐνη (fluorescein) για την οποία το EC<sub>50</sub> ήταν 337 mg/L [61]. Αντίθετα, μια μελέτη της επίδρασης της ροδαμίνης B (rhodamine B) και της φλουορεσκεΐνης σε ψάρια, όπως τα *Ictalurus punctatus*, *Lepomis macrochirus* και *Oncorhynchus mykiss* απέδειξε ότι αυτές οι χρωστικές δεν μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν ως τοξικές για αυτά τα ζώα (LC<sub>50</sub>>100 mg/L) [62]. Ωστόσο, μια άλλη μελέτη για το πράσινο του μαλαχίτη (malachite green) απέδειξε τη σημαντική τοξικότητά του στο *Heteropneustes fossilis*, επομένως το πράσινο του μαλαχίτη ανήκει στην κατηγορία τοξικότητας I. Η δηλητηρίαση από αυτή τη βαφή προκάλεσε αναπνευστικά προβλήματα και δυσκολίες στην κολύμβηση [63]. Άλλοι ερευνητές επίσης παρατήρησαν τοξικές επιδράσεις αυτής της βαφής σε ψάρια, συμπεριλαμβανομένης της απάθειας, των ασυντόνιστων κινήσεων και της ανησυχίας [64]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τοξικότητα της χρωστικής ποικίλλει μεταξύ των διαφόρων ειδών ζώων. Για παράδειγμα, η τοξικότητα του πράσινου του μαλαχίτη για το *Oreochromis niloticus* ήταν LC<sub>50</sub>=0.437 mg/L, ενώ για το *Heteropneustes fossilis* ήταν LC<sub>50</sub>=1 mg/L [65].

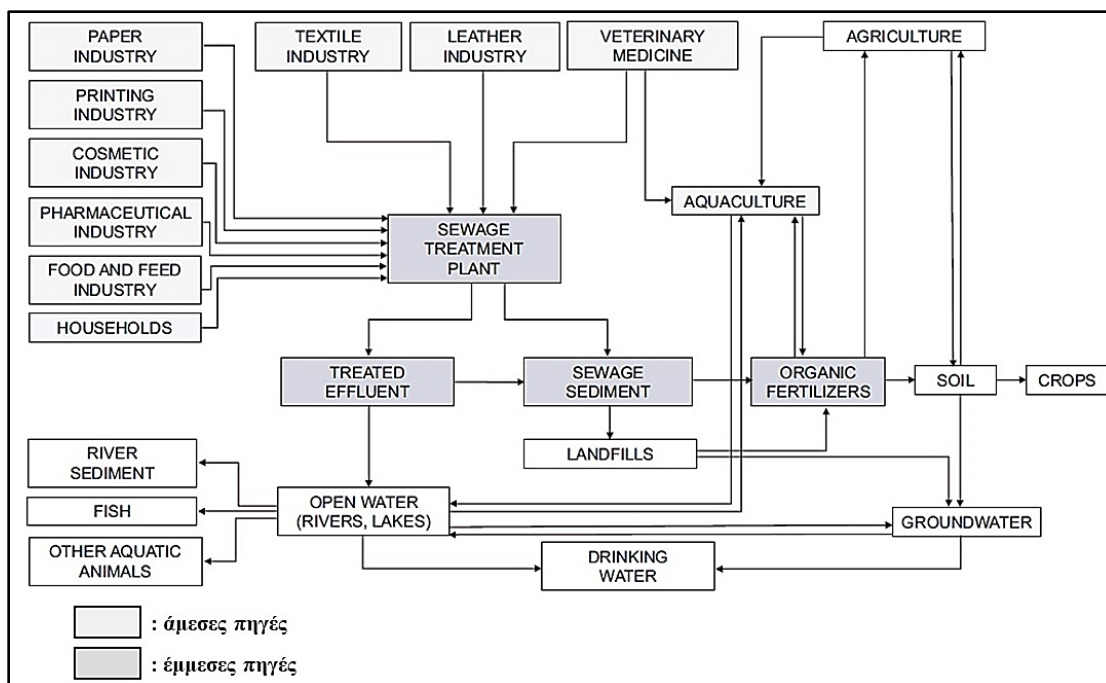
Οι βαφές κλωστοϋφαντουργίας αποτελούν συχνά ένα μείγμα χρωστικών από διαφορετικές χημικές κατηγορίες, επομένως η επίδρασή τους στους υδρόβιους οργανισμούς μπορεί να είναι διαφορετική, σε σύγκριση με μια απλή βαφή. Οι Gungordu et al. [66] διεξήγαγαν μια μελέτη προκειμένου να αξιολογήσουν τον αντίκτυπο των σκευασμάτων εμπορικών βαφών σε βατράχους ως εκπροσώπους των αμφιβίων, καθώς πρόκειται για καταναλωτές υψηλότερης τάξης οι οποίοι αποτελούν σημαντικό κρίκο στην τροφική αλυσίδα του υδάτινου περιβάλλοντος. Η επίδραση έξι βαφών που χρησιμοποιούνται εμπορικά στην κλωστοϋφαντουργία εξετάστηκε σε γυρίνους *Xenopus laevis*. Η πιο τοξική για τους γυρίνους βαφή ήταν η astrazon blue FGRL, η οποία αποτελεί μείγμα αζωχρωμάτων (basic blue 159) και οξαζίνης (basic blue 3)

με τιμές  $LD_{50}=0.76$  mg/L [66]. Επιπλέον, οι δοκιμές αυτών των βαφών υφασμάτων, που πραγματοποιήθηκαν σε έμβρυα *Xenopus laevis*, έδειξαν επίσης δυναμικό τερατογένεσης [67]. Οι Soriano et al. [68] μελέτησαν την τοξικότητα του acid red 97 και του basic brown 1 (αζωχρώματα) ξεχωριστά για το *Silurana tropicalis*. Μεταξύ των χρωστικών που δοκιμάστηκαν, η πιο τοξική ήταν το basic brown 1, το οποίο προκάλεσε σημαντικές δυσπλασίες στα μάτια, το κεφάλι, την καρδιά και το έντερο στα έμβρυα. Επιπλέον, ίζημα παρουσία του basic brown 1 στην υψηλότερη συγκέντρωση (100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), προκάλεσε δυσμορφία στο 14-16% των προνυμφών βατράχου. Αυτά τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι ακόμη και ίζημα μολυσμένο με βαφές μπορεί να αποτελέσει απειλή για τους ζωντανούς οργανισμούς και να προκαλέσει παραμορφώσεις.

Οι βαφές σπάνια εμφανίζονται μεμονωμένα σε υδάτινα περιβάλλοντα, αλλά είναι συνήθως συστατικά των βιομηχανικών λυμάτων, που απορρίπτονται στα υδάτινα οικοσυστήματα [9]. Ο Verma [69] ανέλυσε την τοξικότητα δύο αζωχρωμάτων σε λύματα εργοστασίων βαφών και κλωστοϋφαντουργείων. Πιο επιβλαβή στα δοκιμασμένα καρκινοειδή ήταν τα λύματα από τα εργοστάσια βαφής, σε σχέση με τα απόβλητα από την κλωστοϋφαντουργία, γεγονός που εξηγείται από την αραιώση της βαφής στα λύματα που προέρχονται από τα κλωστοϋφαντουργεία. Και τα δύο εξεταζόμενα αζωχρώματα έδειξαν μικρή οξεία τοξικότητα στο *Daphnia magna* [69]. Μια άλλη μελέτη για την τοξικότητα των λυμάτων κλωστοϋφαντουργίας και βυρσοδεψίας επιβεβαίωσε το επικίνδυνο δυναμικό τους. Η τοξικότητα διαφορετικών τύπων λυμάτων δοκιμάστηκε σε οργανισμούς, όπως βακτήρια, άλγη, υδρόβια φυτά, χερσαία φυτά και καρκινοειδή. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι για όλα αυτά παρατηρήθηκαν τοξικές ιδιότητες των λυμάτων, ενώ τα πιο ευαίσθητα ήταν τα φύκια *Selenastrum capricornutum* [70].

### 1.5. Πηγές συνθετικών οργανικών βαφών στο υδάτινο περιβάλλον

Λόγω της μεγάλης κλίμακας παγκόσμιας παραγωγής συνθετικών οργανικών βαφών και των εκτεταμένων πεδίων εφαρμογής τους, διεισδύουν σε διάφορα μέρη του περιβάλλοντος. Υπάρχουν πολλές άμεσες και έμμεσες πηγές βαφών στο υδάτινο περιβάλλον (Εικόνα 1.5). Οι πιο σημαντικές άμεσες πηγές είναι οι βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας, βυρσοδεψίας και χαρτιού, που καταναλώνουν τεράστιες ποσότητες νερού και ευθύνονται για τη μόλυνσή του, μέσω της απόρριψης τεράστιων όγκων λυμάτων στα υδάτινα οικοσυστήματα [3,9]. Για παράδειγμα, μόνο τα βυρσοδεψεία που βρίσκονται στην περιοχή Jajmau της Ινδίας απορρίπτουν 9000  $\text{m}^3$  μη επεξεργασμένων λυμάτων την ημέρα απευθείας στον ποταμό Γάγγη [71].



**Εικόνα 1.5. Οι πηγές των συνθετικών οργανικών βαφών στο υδάτινο περιβάλλον [71].**

Τα λύματα που περιέχουν βαφές παράγονται κατά τη διάρκεια διαφορετικών σταδίων βαφής και η απώλεια βαφής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο των υφασμάτων και την κατηγορία των συνθετικών οργανικών βαφών. Για παράδειγμα, τα κλωστοϋφαντουργικά απόβλητα μετά τη βαφή υφασμάτων κυτταρίνης μπορεί να περιέχουν 10-40% θειούχες βαφές και 10-50% αντιδραστικές βαφές [9]. Μόνο η κλωστοϋφαντουργία παράγει 200 δισεκατομμύρια λίτρα έγχρωμων λυμάτων ετησίως και μεγάλη ποσότητα βιομηχανικών λυμάτων που περιέχουν βαφές (έως και 50%) απορρίπτονται απευθείας στα υδάτινα οικοσυστήματα [9]. Υπολογίστηκε ότι περίπου 280.000 τόνοι βαφής απορρίπτονται κάθε χρόνο μόνο από τον τομέα της κλωστοϋφαντουργίας και περνούν στα υδάτινα περιβάλλοντα [72]. Η ρύπανση των βιομηχανικών υδάτων υπολογίζεται ότι προέρχεται απευθείας από την κλωστοϋφαντουργία σε ποσοστό 20% [8].

Τα λύματα από τα νοικοκυριά αποτελούν άλλη μία πηγή συνθετικών οργανικών βαφών στο υδάτινο περιβάλλον, λόγω απόρριψης ληγμένων ή αχρησιμοποίητων φαρμάκων που προέρχονται από βαφές, βαφών μαλλιών, χρήσης καλλυντικών που περιέχουν βαφές ή οικιακών χημικών ουσιών, που απορρίπτονται στους υπονόμους [2] για να φτάσουν τελικά σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων ή να απορριφθούν απευθείας στο περιβάλλον [73]. Οι Eriksson et al. [74] ανέλυσαν τα γκριζά λύματα από ένα κτίριο με 17 διαμερίσματα, όπου η ημερήσια κατανάλωση νερού ήταν περίπου 750 L. Τα αποτελέσματα έδειξαν την παρουσία 11 συνθετικών οργανικών χρωστικών συμπεριλαμβανομένων των acid orange 7, acid blue 25 και acid orange 24 στα γκρι λύματα. Κατά τη δειγματοληψία, καθένας από τους κατοίκους ισχυρίστηκε ότι δεν έβαφε τα μαλλιά ή τα ρούχα του, επομένως η παρουσία βαφών σχετιζόταν με τη χρήση

οικιακών χημικών, όπως σαμπουάν, σαπούνια ή απορρυπαντικά πλυντηρίου. Είναι ενδιαφέρον ότι ορισμένες από τις συνθετικές οργανικές βαφές που εντοπίστηκαν αποτελούσαν χρωστικές τροφίμων, π.χ. ταρτραζίνη (tartrazine) ή brilliant blue FCF.

Οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων συλλέγουν οικιακά και βιομηχανικά λύματα, τα οποία αναμιγνύονται μεταξύ τους και στη συνέχεια υποβάλλονται σε προκαταρκτική επεξεργασία. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα βιομηχανικά λύματα πρώτα υποβάλλονται σε προεπεξεργασία πριν από την απόρριψή τους στο δημοτικό σύστημα αποχέτευσης [75]. Στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, τα λύματα διέρχονται από πρωτογενείς, δευτερογενείς και τριτογενείς επεξεργασίες, που βασίζονται σε διαφορετικές φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες [75]. Τα κύρια υποπροϊόντα της επεξεργασίας των λυμάτων είναι η λυματολάσπη, η οποία αποθηκεύεται κυρίως σε χώρους υγειονομικής ταφής, και τα λύματα που απορρίπτονται απευθείας στο υδάτινο περιβάλλον. Αυτά τα παραπροϊόντα συχνά περιέχουν πολλούς ρύπους, όπως βαρέα μέταλλα, αντιβιοτικά ή βαφές [76].

Οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων παράγουν μεγάλη ποσότητα λυματολάσπης ετησίως. Το 2013, 6.25 εκατομμύρια τόνοι ξηρής λυματολάσπης παρήχθησαν μόνο στην Κίνα [76]. Η διάθεση της λυματολάσπης αποτελεί ένα μείζον ζήτημα. Για το λόγο αυτό, είτε πραγματοποιείται υγειονομική ταφή της λυματολάσπης, είτε αυτή εφαρμόζεται σε εδάφη ή χρησιμοποιείται για την παραγωγή οικοδομικών υλικών. Υπολογίζεται ότι >80% της ύλης που παράγεται από τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων είναι μη κατάλληλα επεξεργασμένη [76]. Έτσι, στην περίπτωση που η λυματολάσπη χαρακτηρίζεται από την παρουσία βαφών, μπορεί να προκαλέσει μόλυνση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων. Το 1980, οι Nelson και Hites [77] περιέγραψαν μια περίπτωση, όπου τα ακατάλληλα αποθηκευμένα βιομηχανικά χημικά για εφαρμογές βαφής, ήταν αιτία μόλυνσης του νερού, των ιζημάτων και του εδάφους. Τα λύματα από διαφορετικούς κλάδους της βιομηχανίας φτάνουν στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, όπου αραιώνονται με οικιακά λύματα και στη συνέχεια, υποβάλλονται σε επεξεργασία [75]. Οι περισσότερες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων δεν είναι σε θέση να αποδομήσουν επαρκώς όλες τις ανεπιθύμητες χημικές ενώσεις, ειδικά τις συνθετικές οργανικές βαφές, χρησιμοποιώντας τις τυπικές διαθέσιμες μεθόδους. Εξαιτίας αυτού, οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων μπορεί να θεωρηθούν ως έμμεση πηγή ρύπων, επειδή συμβάλλουν στον κύκλο αυτών των συστατικών στο υδάτινο περιβάλλον [78].

Η κατάσταση είναι παρόμοια με τις βαφές, όπως αποδεικνύεται από συνθετικές οργανικές βαφές, όπως η rhodamine 6G, η rhodamine B, το disperse blue 291, το disperse blue 373, το disperse orange 30, το disperse red 1, το disperse violet 93 και το disperse yellow 3, που έχουν προσδιοριστεί σε απόβλητα ή λυματολάσπη από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων στη Βραζιλία και την Ταϊβάν [79].

Η χρήση της λυματολάσπης ως λίπασμα και η χρήση ακατέργαστων βιομηχανικών λυμάτων για την άρδευση γεωργικών εκτάσεων μπορεί να προκαλέσει μόλυνση του εδάφους και των καλλιεργειών με βαφές [80]. Για παράδειγμα, η χρήση των λυμάτων της βιομηχανίας βυρσοδεψίας στην Ινδία προκάλεσε μόλυνση

>55.000 εκταρίων γης, με αποτέλεσμα την απώλεια της ποιότητας του πόσιμου νερού για τον άνθρωπο. Μια ακόμη μελέτη περίπτωσης που διεξήχθη επίσης στην Ινδία έδειξε ότι η μακροχρόνια (20 χρόνια) χρήση νερού, που περιέχει υπολείμματα βαφών, για την άρδευση των καλλιεργειών προκάλεσε συμπτώματα ασθένειας, όπως πόνο στις αρθρώσεις ή την παρουσία γκρίζων μαλλιών σε αγρότες που ζούσαν κοντά στις πληγείσες γεωργικές εκτάσεις [26].

Η φαρμακοβιομηχανία και τα νοσοκομεία παράγουν επίσης μεγάλο όγκο επικίνδυνων λυμάτων, που είναι γεμάτα φαρμακευτικά προϊόντα, απολυμαντικά, χρωστικές ουσίες και βαφές [81]. Επιπλέον, τα λύματα απορρίπτονται συχνά σε συστήματα αποχέτευσης, ακόμη και χωρίς καμία προεπεξεργασία [82]. Υπάρχουν ακόμη νοσοκομεία που δεν διαθέτουν μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και τα λύματα που παράγονται εκεί απορρίπτονται απευθείας στα δημοτικά συστήματα αποχέτευσης. Μια μελέτη που διεξήχθη στην Ινδία δείχνει ότι τα λύματα από τα νοσοκομεία ήταν εξαιρετικά γονιδοτοξικά και αποτελούσαν κίνδυνο για την οικολογική ισορροπία, καθώς και για τη δημόσια υγεία [81].

Μια άλλη άμεση πιθανή πηγή βαφών σε υδάτινα περιβάλλοντα θα μπορούσε να είναι η υδατοκαλλιέργεια, όπου η παραγωγή αυξήθηκε από 34.6 εκατομμύρια τόνους το 2001 σε 66.5 εκατομμύρια τόνους το 2012. Με τέτοια εντατική παραγωγή, η αυξανόμενη χρήση φαρμακευτικών προϊόντων στην ιχθυοκαλλιέργεια έχει καταστεί αναπόφευκτη [83]. Η υψηλή απόδοση, η ευκολία απόκτησης και το χαμηλό κόστος ορισμένων συνθετικών οργανικών βαφών, όπως το malachite green, το crystal violet ή το methylene blue, αποτελούν λόγους παράνομης χρήσης τους για την πρόληψη και τη θεραπεία παρασιτικών, μυκητιακών ή βακτηριακών λοιμώξεων στα ψάρια.

Παρά τη μη χορήγηση άδειας για την εφαρμογή συνθετικών οργανικών βαφών ως PASs στην εκτροφή ψαριών και καρκινοειδών σύμφωνα με τη νομοθεσία της ΕΕ, τα υπολείμματά τους εξακολουθούν να βρίσκονται σε προϊόντα υδατοκαλλιέργειας [84]. Αυτό το πρόβλημα είναι επίσης κοινό σε χώρες εκτός ΕΕ. Τα αποτελέσματα των επιθεωρήσεων προϊόντων υδατοκαλλιέργειας που εισάγονται στην αγορά της ΕΕ αναφέρονται στο Σύστημα Έγκαιρης Προειδοποίησης για τα Τρόφιμα και τις Ζωοτροφές (RASFF) και αποκαλύπτουν ότι οι πιο συχνά προσδιορισμένες συνθετικές οργανικές βαφές σε προϊόντα υδατοκαλλιέργειας είναι το πράσινο του μαλαχίτη και ο κύριος μεταβολίτης του πράσινος λευκο-μαλαχίτης (leucomalachite green) καθώς και το κρυσταλλικό ιώδες (και ο κύριος μεταβολίτης του λευκο-κρυσταλλικό ιώδες) [85]. Οι λευκο-μορφές (π.χ. πράσινο λευκο-μαλαχίτη), σε σύγκριση με τη μητρική μορφή χρωστικών, είναι πιο λιπόφιλες και λόγω αυτού παραμένουν πολύ περισσότερο στους ιστούς [86]. Στη Μαλαισία το 43% των ψαριών που πωλήθηκαν περιείχαν πράσινο του μαλαχίτη ή τη λευκο-μορφή του [87], ενώ μια μελέτη που διεξήχθη στο Ιράν έδειξε ότι σχεδόν το 60% των δειγμάτων ψαριών ήταν μολυσμένα με πράσινο του μαλαχίτη [88]. Αυτά τα αποτελέσματα επισημαίνουν ότι οι συνθετικές οργανικές βαφές εξακολουθούν να είναι ελκυστικές για τους ιχθυοκαλλιεργητές παρά τη γνωστή τοξικότητά τους. Σε αυτό το σημείο είναι χρήσιμο να γνωρίζουμε ότι άλλες συνθετικές οργανικές βαφές,



όπως το azure A, το azure B, το crystal violet και το victoria pure blue BO έχουν επίσης ανιχνευθεί σε ψάρια εκτροφής [89].

Εάν οι ιχθυοκαλλιεργητές εισάγουν μη εγκεκριμένες συνθετικές οργανικές βαφές απευθείας στα υδάτινα σώματα, μπορεί να προκληθεί μόλυνση του νερού και των ιζημάτων. Όταν το νερό από τέτοιες ιχθυοκαλλιέργειες απορρίπτεται σε έναν ποταμό υποδοχής, μπορεί επίσης να μολύνει άλλες γειτονικές ιχθυοκαλλιέργειες (ειδικά σε ανοιχτά ή ημίκλειστα συστήματα υδατοκαλλιέργειας), καθώς και ανθρώπινους υδάτινους πόρους. Οι Khodabakhshi και Amin [90] προσδιόρισαν το πράσινο του μαλαχίτη σε λύματα ιχθυοτροφείων σε εύρος συγκέντρωσης από 0.0057 έως 0.384  $\mu\text{g/L}$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι, η ανιχνευόμενη συγκέντρωση της βαφής στο νερό του ιχθυοτροφείου ήταν σημαντική, λαμβάνοντας υπόψη την αραιώση της βαφής. Επιπλέον, η μόλυνση του νερού με βαφή σχετίστηκε με την ύπαρξη πράσινου του μαλαχίτη σε δείγματα ψαριών, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν μεταξύ 265 και 1663  $\mu\text{g/kg}$ . Αποδείχθηκε ότι αυτά τα λύματα απορρίφθηκαν απευθείας χωρίς καμία προεπεξεργασία σε υδάτινους πόρους για ανθρώπινη κατανάλωση [90]. Αυτή η περίπτωση δείχνει ότι η υδατοκαλλιέργεια μπορεί να είναι μια άμεση πηγή χρωστικών στο υδάτινο περιβάλλον.

Η παραγωγή ψαριών παράγει τεράστια ποσότητα αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων περιττωμάτων, φαρμακευτικών προϊόντων και σπατάλης ιχθυοτροφών. Συνήθως, τα απόβλητα ψαριών χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφή ή λίπασμα [91]. Οι συνθετικές οργανικές βαφές στην ιχθυοκαλλιέργεια όχι μόνο χρησιμοποιούνται παράνομα ως κτηνιατρικά φάρμακα και απολυμαντικά [92], αλλά ορισμένες από αυτές χρησιμοποιούνται επίσης για την αλλαγή της περιβαλλοντικής κατάστασης στα υδάτινα σώματα, για παράδειγμα για τον περιορισμό του φωτός για τα υποβρύχια ζιζάνια [93]. Η εφαρμογή κοπριάς ψαριών και ιζημάτων από την ιχθυοκαλλιέργεια ως οργανικών λιπασμάτων στη γεωργία, μπορεί να οδηγήσει στη διεύδυση χημικών ενώσεων, όπως βαρέα μέταλλα ή φυτοφάρμακα στις γεωργικές εκτάσεις [94]. Η παράνομη εφαρμογή συνθετικών οργανικών βαφών στην υδατοκαλλιέργεια μπορεί να οδηγήσει σε μόλυνση των απορριμμάτων ψαριών. Έτσι, η χρήση κοπριάς ψαριών ή ιζημάτων από τις ιχθυοκαλλιέργειες, θα μπορούσε να είναι μια έμμεση πηγή μόλυνσης με βαφές του υδάτινου περιβάλλοντος.

## 1.6. Εμφάνιση και τύχη συνθετικών οργανικών βαφών στο υδάτινο περιβάλλον

Προς το παρόν υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα σχετικά με την εμφάνιση συνθετικών οργανικών βαφών στο υδάτινο και το εδαφικό περιβάλλον, καθώς και στους ζώντες οργανισμούς. Έως σήμερα, βαφές έχουν βρεθεί σε περιβαλλοντικά δείγματα, όπως νερό (ποτάμιο, λιμναίο, πόσιμο νερό και λύματα), αιωρούμενα σωματίδια, ιζήματα, εδάφη και άγρια ψάρια.

Πρώτη φορά, συνθετικές οργανικές βαφές βρέθηκαν σε δείγματα υδάτινου περιβάλλοντος, όπως λυματολάσπη, εισροές και λύματα από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, που βρίσκονταν κοντά σε βιομηχανία κατασκευής χαλιών το 1978 [95]. Στη συνέχεια, η παρουσία χρωστικών τριφαινυλομεθανίου

στο υδάτινο περιβάλλον αναφέρθηκε το 1980 από τους Nelson και Hites, οι οποίοι αναγνώρισαν το πράσινο λευκο-μαλαχίτη και το λευκο-κρυσταλλικό ιώδες σε ίζημα και έδαφος κοντά σε μια όχθη ποταμού, όπου βρισκόταν μια χωματερή απόρριψης βιομηχανικών χρωστικών ουσιών. Η μη επισκευασμένη χωματερή προκάλεσε διείσδυση χρωστικών στο έδαφος και στο ποτάμι [77]. Το 1992, 15 αζωχρώματα ανιχνεύθηκαν στο νερό και τα ιζήματα του ποταμού Yamaska στον Καναδά και 3 από τις χρωστικές που αναγνωρίστηκαν ήταν: το disperse red 60, το disperse blue 26 και το disperse blue 79. Το BDNA (2-βρωμο-4,6-δινιτροανιλίνη), ένα μεταλλαξιγόνο προϊόν της διάσπασης του disperse blue 79, εντοπίστηκε σε δείγματα ιζημάτων σε εύρος συγκέντρωσης 100-1900 µg/kg [96]. Συνθετικές οργανικές βαφές βρέθηκαν επίσης σε υδάτινα περιβάλλοντα στην Ιταλία [97], στη Βραζιλία [98], στον Καναδά [96], στην Κίνα [11], στη Γερμανία [12] και στο Βέλγιο [13].

Ενδιαφέροντα αποτελέσματα λήφθηκαν από τους Carneiro et al. [98], οι οποίοι ανέφεραν την παρουσία τριών αζωχρωμάτων (disperse blue 373, disperse orange 37 και disperse violet 93), όχι μόνο σε δείγματα ποτάμιου νερού και ιζημάτων, αλλά και σε δείγματα πόσιμου νερού. Η εμφάνιση χρωστικών στα δείγματα συνδέθηκε άμεσα με την κοντινή απόσταση μεταξύ της τοποθεσίας της κλωστοϋφαντουργίας και μιας μονάδας επεξεργασίας πόσιμου νερού, που δεν ήταν σε θέση να αφαιρέσει πλήρως τα αζωχρώματα από το πόσιμο νερό, ακόμη και μετά από ένα στάδιο προ-χλωρίωσης. Επιπλέον, για να αξιολογηθεί ο πιθανός κίνδυνος για τον άνθρωπο λόγω της κατανάλωσης του δυνητικά μολυσμένου πόσιμου νερού, τα επεξεργασμένα λύματα από το εργοστάσιο επεξεργασίας βαφής χορηγήθηκαν σε αρουραίους. Τα αποτελέσματα έδειξαν αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του παχέος εντέρου [99].

Η πλειοψηφία της κλωστοϋφαντουργίας στη Βραζιλία βρίσκεται στην Πολιτεία του Σάο Πάολο, με αποτέλεσμα να προκαλείται τοπικά σοβαρή μόλυνση του υδάτινου περιβάλλοντος. Το 2015, οι Zocolo et al. [79] προσδιόρισαν τις χρωστικές disperse ed 1, disperse blue 373 και disperse violet 93 στο νερό των ποταμών Cristais και Piracicaba (0.0844-3.45 µg/L). Αυτές οι βαφές ανιχνεύθηκαν επίσης από τους Vacchi et al. [100] σε άλλα υδατικά δείγματα από τους ποταμούς Piracicaba και Quilombo σε εύρος συγκέντρωσης από 0.01-6.81 µg/L. Άλλες βαφές που προσδιορίστηκαν σε αυτή τη μελέτη περιλαμβάνουν το disperse blue 291, το disperse yellow 3 και το disperse orange 30 [100].

Οι βαφές/χρωστικές που εντοπίζονται στο περιβάλλον ανακυκλώνονται μεταξύ διαφορετικών οικοσυστημάτων. Μέχρι στιγμής, μόνο ο Zhou [73] έχει εντοπίσει χρωστικές που περνούν από διαφορετικές οικολογικές μονάδες στο χερσαίο περιβάλλον. Μια μελέτη σχετικά με την εμφάνιση συνθετικών οργανικών βαφών σε γειτονικά εργοστάσια εκτύπωσης και βαφής στην Κίνα περιελάμβανε δείγματα νερού που ελήφθησαν από υδάτινα σώματα που βρίσκονται κοντά στη βιομηχανία και εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν από μέρη όπου χρησιμοποιήθηκαν βιομηχανικά λύματα για την άρδευση γεωργικών εκτάσεων. Η μελέτη περιελάμβανε προσδιορισμό 18 συνθετικών οργανικών βαφών, όπως το reactive x-3B red, το basic brown, το indigo, το mordant black 2B και το basic green. Τα ληφθέντα

αποτελέσματα απέδειξαν εκτεταμένη μόλυνση του τοπικού περιβάλλοντος με χρωστικές ουσίες. Οι χρωστικές προσδιορίστηκαν σε υδάτινα σώματα και σε επιφανειακά εδάφη σε εύρος συγκέντρωσης από 1 έως 706.000  $\mu\text{g/L}$  και από 10 έως 3.114.000  $\mu\text{g/kg}$ , αντίστοιχα. Τα λύματα που περιείχαν βαφές και χρησιμοποιούνταν για την άρδευση καλλιεργούμενων εκτάσεων οδήγησαν σε μόλυνση του γεωργικού εδάφους. Παραδόξως, από τη στιγμή που οι συνθετικές οργανικές βαφές είχαν διεισδύσει στο έδαφος, απορροφήθηκαν απευθείας από τα δημητριακά (όπως το σιτάρι και το ρύζι), τα φρούτα και τα λαχανικά.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε μελέτη για την καθοδική κίνηση των βαφών/χρωστικών στο έδαφος. Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι οι βαφές διεισδύουν εύκολα και βαθιά στο έδαφος, ανάλογα με τον τύπο του εδάφους και το είδος των βαφών. Για παράδειγμα, στην πόλη Shaoxing της Κίνας, η αντιδραστική βαφή x-3B εντοπίστηκε σε λιμναίο νερό σε εύρος συγκέντρωσης 629-933  $\mu\text{g/L}$ , ενώ στην επιφάνεια του εδάφους η συγκέντρωση της βαφής υπολογίστηκε σε 1800-3400  $\mu\text{g/kg}$ . Η βαφή διείσδυσε επίσης στο έδαφος σε βάθος 35-65 cm και συγκέντρωση 600  $\mu\text{g/kg}$ . Τέλος, η αντιδραστική βαφή x-3B προσδιορίστηκε σε καλλιέργειες (ρύζι, 50-600  $\mu\text{g/kg}$ ), λαχανικά ρίζας (ραπανάκι, 1200-2800  $\mu\text{g/kg}$ ) και σπόρους φρούτων (καρπούζι, 6700-11.300  $\mu\text{g/kg}$ ) [73].

Τα βιομηχανικά λύματα που περιέχουν βαφές είναι δύσκολο να επεξεργαστούν με εμπορικά διαθέσιμες μεθόδους και αυτό το πρόβλημα είναι γνωστό εδώ και χρόνια [101]. Η μελέτη σε λύματα που λήφθηκαν απευθείας από διαφορετικές εγκαταστάσεις παραγωγής βαφών απέδειξε το επικίνδυνο δυναμικό των λυμάτων, λόγω της παρουσίας 314 χημικών ενώσεων, εκ των οποίων οι 32 είχαν μεταλλαξιογόνο δράση [102]. Οι Oliveira et al. [103] διεξήγαγαν μια μελέτη για την παρουσία αζωχρωμάτων σε ακατέργαστα λύματα από μια μονάδα επεξεργασίας χρωστικών ουσιών. Χρωστικές, όπως το disperse blue 373 και το disperse orange 37 βρέθηκαν σε εύρος συγκέντρωσης 57.9-316  $\mu\text{g/L}$ . Επιπλέον, τα επεξεργασμένα λύματα περιείχαν ακόμη συνθετικές οργανικές βαφές σε εύρος 67-126  $\mu\text{g/L}$ . Επίσης, τα αποτελέσματα των Lou et al. [104], οι οποίοι ανέλυσαν λύματα από την κλωστοϋφαντουργία έδειξαν ότι τα λύματα περιείχαν χρωστικές, όπως το disperse brown 1, το disperse red 1, το disperse red 17, το disperse orange 3, το disperse orange 37/76, το disperse yellow 1 και το disperse yellow 49 σε μια περιοχή συγκέντρωσης 12-428  $\mu\text{g/L}$ . Οι Khan et al. [105] εξέτασαν λύματα από διαφορετικές βιομηχανίες για τον προσδιορισμό της χρωστικής πράσινο του μαλαχίτη. Η βαφή βρέθηκε σε λύματα από βιομηχανίες χαρτιού (620  $\mu\text{g/L}$ ), εκτύπωσης (790  $\mu\text{g/L}$ ) και κλωστοϋφαντουργίας (1680  $\mu\text{g/L}$ ). Επιπλέον, τα οικιακά λύματα (προερχόμενα από πλυντήρια) περιείχαν επίσης αυτή τη χρωστική (1320  $\mu\text{g/L}$ ).

Παρά την επεξεργασία λυμάτων στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, οι συνθετικές οργανικές βαφές εξακολουθούν να υπάρχουν σε επεξεργασμένα λύματα, που απορρίπτονται απευθείας στο υδάτινο περιβάλλον. Μέχρι στιγμής, βαφές, όπως το disperse blue 291, το disperse blue 373, το disperse red 1, το disperse violet 93, η rhodamine B και η rhodamine 6G έχουν βρεθεί σε επεξεργασμένα λύματα [100]. Επιπρόσθετα, βαφές όπως το disperse orange 37, το disperse violet 93 και το disperse blue 373 έχουν

εντοπιστεί σε λυματολάσπη προερχόμενη από μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στη Βραζιλία [98]. Το 2008, τα ανεπαρκώς επεξεργασμένα αστικά λύματα αποτέλεσαν αιτία περιβαλλοντικής μόλυνσης άγριων χελιών από βαφές τριφαινυλομεθανίου (malachite green, crystal violet και τις αντίστοιχες λευκο-μορφές τους) στην περιοχή των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων στην περιοχή του Βερολίνου. Ήταν η πρώτη αναφορά για μόλυνση άγριων ψαριών που προκλήθηκε από νόμιμη χρήση βαφών, που συνήθως χρησιμοποιούνται παράνομα στην υδατοκαλλιέργεια [106].

Το 2013 εντοπίστηκε το πράσινο του μαλαχίτη για πρώτη φορά σε επιφανειακά ύδατα στην Ε.Ε. Αυτή η χρωστική βρέθηκε σε αιωρούμενα σωματίδια και ιζήματα (σε εύρος συγκέντρωσης από 4.7 µg/kg έως 543 µg/kg) σε δείγματα νερού από διαφορετικές τοποθεσίες στη Γερμανία [12]. Στη συνέχεια, μια μεγάλη κλίμακας μελέτη που διεξήχθη στο Βέλγιο έδειξε ότι >77% των άγριων ψαριών ήταν μολυσμένα με βαφές, κυρίως από malachite green, crystal violet, brilliant green, victoria blue B και victoria pure blue BO [107]. Όλες αυτές οι μελέτες επιβεβαιώνουν ότι οι συνθετικές οργανικές βαφές ανακυκλώνονται στο υδάτινο περιβάλλον και εντοπίζονται ως ρύποι στα διάφορα μέρη του.

### 1.7. Απομάκρυνση συνθετικών οργανικών βαφών από τα λύματα

Τόσο τα βιομηχανικά όσο και τα αστικά λύματα υποβάλλονται σε διαφορετικούς τύπους επεξεργασίας στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων για την εξάλειψη των χρωστικών πριν από την απόρριψή τους στο υδάτινο περιβάλλον [9]. Ανάλογα με το στάδιο επεξεργασίας (πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια) στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, χρησιμοποιούνται διάφορες διεργασίες επεξεργασίας των λυμάτων, συμπεριλαμβανομένων βιολογικών, χημικών και φυσικών [80].

Η πρωτογενής επεξεργασία των λυμάτων βοηθά στην απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων στερεών μέσω χημικών και φυσικών διεργασιών, συμπεριλαμβανομένης της άλεσης, της καταβύθισης και της πήξης/κροκίδωσης. Λόγω της καταβύθισης, αιωρούμενα σωματίδια όπως ιλύς και άργιλος καθιζάνουν. Δυστυχώς, η απλή καταβύθιση δεν είναι αποτελεσματική για κολλοειδή και διαλυμένα συστατικά, επομένως θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια άλλη μέθοδος όπως η πήξη [108]. Σε αυτή τη μέθοδο, πηκτικά όπως στυπτηρία [ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ], θειικός σίδηρος και χλωριούχος σίδηρος, προστίθενται στα λύματα για να πήξουν και να καθιζάνουν σωματίδια, τα οποία τελικά συλλέγονται ως λάσπη [108]. Η πήξη είναι μια αποτελεσματική μέθοδος που εφαρμόζεται στην απομάκρυνση των βαφών από τα λύματα. Για παράδειγμα, η ιλύς χλωριούχου σιδήρου έχει χρησιμοποιηθεί ως πηκτικό για την απομάκρυνση του acid red 119 από λύματα με ποσοστό απομάκρυνσης ίσο με 96.5% [109].

Ο στόχος της δευτερογενούς βιολογικής επεξεργασίας είναι η χρήση οργανικής ύλης υπό αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες από μικροοργανισμούς όπως φύκια, βακτήρια και μύκητες σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η αποσύνθεση της οργανικής ύλης υφίσταται βιολογικές διεργασίες, όπως η βιολογική οξείδωση και η βιοσύνθεση [80]. Ως αποτέλεσμα της βιολογικής οξείδωσης, τα τελικά προϊόντα όπως τα

ορυκτά, εναιωρημένα σε υδατικό διάλυμα, απορρίπτονται με τα απόβλητα. Η βιοσύνθεση οδηγεί σε μετατροπή της διαλυμένης οργανικής ύλης σε πυκνή βιομάζα, η οποία μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί με καταβύθιση [80].

Η δευτερογενής επεξεργασία βασίζεται κυρίως σε αερόβιες συνθήκες, όπου χρησιμοποιούνται λύματα πρωτογενούς επεξεργασίας. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι οι σχάρες αερισμού και τα συστήματα ενεργοποιημένης ιλύος. Οι σχάρες αερισμού είναι δεξαμενές που περιέχουν λύματα πρωτογενούς επεξεργασίας, που αερίζονται για 3-8 ημέρες, ενώ ακολουθεί αφαίρεση της λάσπης που σχηματίζεται από τη βακτηριακή βιομάζα [80]. Το σύστημα ενεργοποιημένης ιλύος προορίζεται να επιτρέπει στα αερόβια βακτήρια να μεταβολίζουν διαλυτές και αιωρούμενες οργανικές ουσίες από τα λύματα και ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται λύματα και η ιλύς. Αυτή η μέθοδος είναι φθηνή, αλλά η παραγόμενη υδαρή ιλύς είναι δύσκολο να επεξεργαστεί [80]. Από την άλλη πλευρά, οι αναερόβιες συνθήκες χρησιμοποιούνται κυρίως για τη σταθεροποίηση της παραγόμενης ιλύος [108].

Κατά τη διάρκεια της τριτοβάθμιας επεξεργασίας χρησιμοποιούνται διαφορετικές φυσικοχημικές επεξεργασίες των λυμάτων, όπως προσρόφηση, ιοντοεναλλαγή, αντίστροφη όσμωση και προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs) για την απομάκρυνση πρόσθετων οργανικών και αιωρούμενων στερεών, καθώς και τοξικών ενώσεων [75]. Η προσρόφηση είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους, που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν βαφές. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη μεταφορά διαλυτών βαφών από τα λύματα στην επιφάνεια ενός προσροφητικού μέσου. Η αποτελεσματικότητά του εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το μέγεθος και το πορώδες της επιφάνειας του προσροφητικού, η αλληλεπίδραση μεταξύ της βαφής και του προσροφητικού, η θερμοκρασία και το pH [110]. Το πιο αποτελεσματικό προσροφητικό μέσο είναι ο ενεργός άνθρακας, αλλά λόγω του υψηλού του κόστους άλλα φθηνά προσροφητικά μέσα όπως το μπαμπού [111], κτλ. χρησιμοποιούνται.

Η αντίστροφη όσμωση είναι μια διαδικασία, όπου τα λύματα αντλούνται μέσω μιας διαπερατής μεμβράνης που έχει την ικανότητα να συγκρατεί ιοντικά διαλυμένα συστατικά, όπως οι υδρολυμένες αντιδραστικές βαφές [9].

Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes-AOPs) αποτελούν τις πλέον αποτελεσματικές μεθόδους, οι οποίες έχουν την ικανότητα να επεξεργάζονται μη εύκολα διασπώμενες ενώσεις, όπως οι αρωματικές, τα φυτοφάρμακα και οι συνθετικές οργανικές βαφές [112], ενώ μπορούν να χωριστούν σε διεργασίες ακτινοβόλησης (φωτόλυση, φωτοκατάλυση) και διεργασίες μη ακτινοβόλησης (διεργασίες Fenton, ηλεκτροχημική οξειδωση, ηλεκτρική εκκένωση, οζονισμός, ηχόλυση και οξειδωση υγρού αέρα) [113]. Ο μηχανισμός τους βασίζεται στην παραγωγή εξαιρετικά δραστικών οξειδωτικών μέσων (κυρίως ριζών υδροξυλίου), που προσβάλλουν οργανικούς ρύπους με αντίδραση οξειδοαναγωγής, αφυδρογόνωση και υδροξυλίωση. Η οξειδωση διαρκεί έως ότου οι οργανικοί ρύποι υποστούν πλήρη

ανοργανοποίηση [113]. Μια από τις πιο αποτελεσματικές AOPs στην περίπτωση αποδόμησης βαφών είναι οι διεργασίες Fenton, όπου μπορεί να εμφανιστούν ρίζες ως αποτέλεσμα αντίδρασης μεταξύ του  $H_2O_2$  και του  $Fe^{2+}$  (διεργασία Fenton), λόγω αναγωγής του  $O_2$  παρουσία ιόντων σιδήρου (διεργασία ηλεκτρο-Fenton) ή ως αποτέλεσμα της διεργασίας Fenton με πρόσθετη επεξεργασία με υπεριώδη ακτινοβολία παρουσία  $H_2O_2$  (διαδικασία φωτο-Fenton) [9]. Οι διεργασίες Fenton έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία για τον αποχρωματισμό και την αποδόμηση συνθετικών οργανικών βαφών, όπως το acid orange 7, το acid blue 7, το acid red 151, το direct blue 71, το methyl violet 6B, το red allura και η tartrazine [112].

Οι συνθετικές οργανικές βαφές υφίστανται μετασχηματισμό κατά τη διάρκεια των διαδικασιών αποδόμησης και αυτές οι ενώσεις έχουν πολύ διαφοροποιημένα μοτίβα κινητικής μετασχηματισμού [114]. Μερικές από αυτές παράγουν περισσότερα τοξικά παραπροϊόντα λόγω της αποδόμησης σε σχέση με τις μητρικές τους ενώσεις (π.χ. vat green 3), ενώ άλλες μπορεί αρχικά να μετατραπούν σε πιο τοξικές μορφές, αλλά στη συνέχεια να μετατραπούν περαιτέρω σε μη τοξικές ενώσεις (π.χ. food red 17) ή να μεταβολιστούν άμεσα σε μη τοξικά προϊόντα (π.χ. food yellow 3) [115]. Οι Ekici et al. [116] εξέτασαν την ικανότητα αποδόμησης επιλεγμένων μεταβολιτών αζωχρωμάτων σε σύστημα ενεργοποιημένης ιλύος. Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι η επεξεργασία των λυμάτων υπό αναερόβιες συνθήκες ήταν ανεπαρκής και οδήγησε μόνο σε μερική αποδόμηση των αζω-μεταβολιτών. Ο χρόνος ημιζωής για ενώσεις όπως η p-χλωροανιλίνη, το 2,4-διαμινοτολουόλιο και η 2,4-διαμινοανισόλη ήταν μεταξύ 100 και 205 ωρών. Οι Shaul et al. μελέτησαν 18 διαφορετικά αζωχρώματα και ανακάλυψαν ότι 11 πέρασαν από τη διεργασία ενεργοποιημένης ιλύος χωρίς επεξεργασία, 4 απορροφήθηκαν στην ιλύ και θεωρήθηκαν ως μη βιοαποδομήσιμες (acid blue 113, acid red 151, direct violet 9 και direct yellow 28) και μόνο 3 βιοαποδομήθηκαν (acid orange 7, acid orange 8 και acid red 88) [117].

Η εφαρμογή μόνο βιολογικών επεξεργασιών είναι ανεπαρκής για την απομάκρυνση συνθετικών οργανικών βαφών από τα λύματα, κυρίως λόγω της αντοχής τους στην αερόβια βιοαποδόμηση και της έλλειψης απαραίτητων ενζύμων για την αποδόμησή τους από μικροοργανισμούς κατά τη διάρκεια δευτερογενών επεξεργασιών στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων [118]. Ως αποτέλεσμα, οι βαφές δεν αποδομούνται και μπορεί να προσροφηθούν από την ιλύ κατά την πρωτογενή επεξεργασία (π.χ. πήξη) και τη δευτερογενή επεξεργασία (π.χ. σύστημα ενεργοποιημένης ιλύος) [113]. Η συγκέντρωση της παραγόμενης ιλύος δημιουργεί πρόβλημα διάθεσης, επομένως η ιλύς συχνά καίγεται ή χρησιμοποιείται ως λίπασμα σε γεωργικές εκτάσεις [80]. Εξαιτίας αυτού, οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων μπορεί να αποτελούν μια έμμεση πηγή εμφάνισης βαφών στο χερσαίο περιβάλλον.

Επί του παρόντος, η αποτελεσματική απομάκρυνση των βαφών από τα λύματα μπορεί να επιτευχθεί μόνο μέσω συνδυασμού βιολογικών και φυσικοχημικών μεθόδων επεξεργασίας. Αξίζει να υπογραμμιστεί ότι οι AOPs αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την αποτελεσματική αποδόμηση και

απομάκρυνση των βαφών από τα λύματα. Επιπλέον, αυτή η μέθοδος παράγει λιγότερα παραπροϊόντα σε σύγκριση με τις άλλες διαθέσιμες μεθόδους [108].

### 1.7.1. Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes-AOPs)

Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης είναι πραγματικά αποτελεσματικές για την αντιμετώπιση διαφόρων τοξικών, οργανικών ρύπων και την πλήρη καταστροφή των μολυσματικών ουσιών που προκαλούν ανησυχία, όπως οι φυσικές τοξίνες, τα φυτοφάρμακα, τα αζωχρώματα και άλλοι επιβλαβείς ρύποι. Διαφορετικές προηγμένες διεργασίες οξειδωσης για την αποδόμηση διαφόρων ανυπόφορων ενώσεων έχουν επανεξεταστεί κατά καιρούς [119].

Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs) αναφέρονται σε ένα σύνολο οξειδωτικών επεξεργασιών νερού, που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία τοξικών λυμάτων σε βιομηχανικό επίπεδο, νοσοκομεία και μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Οι AOPs περιλαμβάνουν μεθόδους, όπως UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton, photo-Fenton, μη θερμικό πλάσμα, σονόλυση, φωτοκατάλυση, ραδιόλυση, διεργασίες οξειδωσης υπερκρίσιμου νερού, κλπ.

Οι AOPs αναφέρθηκαν για πρώτη φορά από τους Glaze et al. [120] ορίζοντας τις διεργασίες που περιλαμβάνουν ρίζες υδροξυλίου σε επαρκή ποσότητα για να επηρεάσουν τον καθαρισμό του νερού. Ο ορισμός, η ανάπτυξη και διάφορες μέθοδοι για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου και άλλων δραστικών ειδών οξυγόνου, όπως οι ρίζες ανιόντων υπεροξειδίου, το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το μονήρες οξυγόνο κατά τη διάρκεια της διεργασίας έχουν επίσης συζητηθεί. Ωστόσο, οι ρίζες υδροξυλίου αποτελούν το πιο αποτελεσματικό είδος στις AOPs.

Γενικά, οι οργανικοί ρύποι αλληλεπιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίου δημιουργώντας ένα πλήθος προϊόντων οξειδωσης, όπως κετόνες, αλδεΐδες ή αλκοόλες. Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν επίσης να σχηματίσουν ένα κατιόν ρίζας αφαιρώντας ένα ηλεκτρόνιο από υποστρώματα πλούσια σε ηλεκτρόνια, τα οποία μπορούν εύκολα να υδρολυθούν σε υδατικά μέσα δίνοντας ένα οξειδωμένο προϊόν. Τα προϊόντα οξειδωσης είναι συχνά λιγότερο τοξικά και πιο ευαίσθητα στη βιοαποκατάσταση, όπως το CO<sub>2</sub>, το νερό, κλπ.

Η απόδοση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιλεγμένη μέθοδο AOP, τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του ρύπου-στόχου και τις συνθήκες λειτουργίας. Οι AOPs χρησιμοποιούνται λιγότερο για απολύμανση, καθώς αυτές οι ρίζες έχουν πολύ μικρό χρόνο ημιζωής (της τάξης των msec), ο οποίος δεν επαρκεί για απολύμανση, αλλά γίνονται κάποιες προσπάθειες προς αυτή την κατεύθυνση. Οι AOPs έχουν χαμηλό κόστος εγκατάστασης, αλλά έχουν υψηλό κόστος λειτουργίας, λόγω των χημικών ουσιών και της ενέργειας που απαιτούνται. Για να περιοριστεί το κόστος, οι AOPs χρησιμοποιούνται συχνά ως στάδιο προεπεξεργασίας, σε συνδυασμό με βιολογική επεξεργασία. Η προηγμένη οξειδωση μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως τεταρτοβάθμια επεξεργασία για την εξάλειψη των μικρορύπων από τα λύματα και για

την απολύμανση του νερού. Ο συνδυασμός διαφόρων AOPs αποτελεί έναν αρκετά αποτελεσματικό τρόπο για τη βελτίωση της απομάκρυνσης των ρύπων εκτός από τη μείωση του κόστους. Οι πλέον χρησιμοποιούμενες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4.

**Πίνακας 1.4. Ορισμένες κοινές φωτοχημικές και μη-φωτοχημικές προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs).**

Μη-φωτοχημικές AOPs	Φωτοχημικές AOPs
Όζον (O <sub>3</sub> )	Φωτόλυση (UV+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Fenton (Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Φωτοκατάλυση (ακτινοβολία + καταλύτης)
Ηλεκτρόλυση (ηλεκτρόδια + ρεύμα)	Photo-Fenton (ηλιακή ακτινοβολία + Fenton)
Σονόλυση (υπέρηχοι)	
Μικροκύματα + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	

Η προηγμένη οξείδωση περιλαμβάνει τα ακόλουθα βασικά στάδια:

1. Σχηματισμός ισχυρών οξειδωτικών, όπως •OH, •HO<sub>2</sub>, •O<sub>2</sub>, κλπ.
2. Ακολούθως, αυτά τα οξειδωτικά αντιδρούν με οργανικούς ρύπους που υπάρχουν στα λύματα, μετατρέποντάς τους σε βιοαποδομήσιμες ενώσεις.
3. Οξείδωση των βιοαποδομήσιμων ενδιάμεσων, που οδηγεί σε πλήρη ανοργανοποίηση σε H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> και ανόργανα άλατα.

Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης έχουν πολλά πλεονεκτήματα, σε σχέση με άλλες παραδοσιακές μεθόδους επεξεργασίας λυμάτων:

- Έχουν υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης.
- Έχουν τη δυνατότητα να μειώσουν την τοξικότητα και να ανοργανοποιήσουν πλήρως τους οργανικούς ρύπους.
- Δε συγκεντρώνουν τα απόβλητα για περαιτέρω επεξεργασία, όπως στην περίπτωση των μεθόδων που χρησιμοποιούν μεμβράνες.
- Δε δημιουργούν λάσπη, όπως στην περίπτωση φυσικών, χημικών ή βιολογικών διεργασιών.
- Η μη επιλεκτική οδός τους επιτρέπει την επεξεργασία διαφορετικών οργανικών ρύπων κάθε φορά.
- Το κόστος είναι σχετικά χαμηλό, καθώς η χημεία τους μπορεί να προσαρμοστεί ώστε να έχει μια συγκεκριμένη εφαρμογή.



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

- [1]. Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli, R., 2005. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *J. Hazard. Mater.*, 122 (3), 205-209.
- [2]. Kümmerer, K., 2010. Pharmaceuticals in the environment. *Annu. Rev. Environ. Resour.*, 35 (1), 57-75.
- [3]. Pereira, L., Alves, M., 2012. In: Malik, A.G.E. (Ed.), *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*. Springer, Dordrecht, Netherlands, pp. 111-162.
- [4]. Ali, H., 2010. Biodegradation of synthetic dyes-a review. *Water Air Soil Pollut.*, 213 (1-4), 251-273.
- [5]. Arora, S., 2014. Textile dyes: It's impact on environment and its treatment. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 5 (3), 146.
- [6]. Bamfield, P., 2001. *Chromic phenomena the technological applications of color chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [7]. Efsa-Penninks, A., Baert, K., Levorato, S., Binaglia, M., 2017. European Food Safety Authority. Dyes in aquaculture and reference points for action. *EFSA J.*, 15 (7), 1-43.
- [8]. Kant, R., 2012. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Nat. Sci.*, 4 (1), 22-26.
- [9]. Zaharia, C., Suteu, D., 2012. In: Puzyn, T. (Ed.), *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update*. InTech, pp. 55-86.
- [10]. Chequer, F.M.D., de Oliveira, G.A.R., Ferraz, E.R.A., Cardoso, J.C., Zanoni, M.V.B., de Oliveira, D.P., 2013. In: Gunay, M. (Ed.), *Eco-friendly Textile Dyeing and Finishing*. IntechOpen, pp. 150-176.
- [11]. Zhang, Z., Zhou, K., Bu, Y., Shan, Z., Liu, J., Wu, X., Yang, L., Chen, Z., 2012. Determination of malachite green and crystal violet in environmental water using temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography. *Anal. Methods*, 4 (2), 429-433.
- [12]. Ricking, M., Schwarzbauer, J., Apel, P., 2013. *Malachite Green in Suspended Particulate Matter and Surface Sediments in Germany*. Federal Environment Agency, Berlin, Germany.
- [13]. Belpaire, C., Reyns, T., Geeraerts, C., Van Loco, J., 2015. Toxic textile dyes accumulate in wild European eel *Anguilla anguilla*. *Chemosphere*, 138, 784-791.
- [14]. Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M.S., 2016. In: Sharma, S.K. (Ed.), *Dyes and Pigments*. Springer, Cham, Switzerland, pp. 13-29.
- [15]. Society of Dyers and Colourists, 2013. *Introduction to the Colour Index: Classification System and Terminology*. West Yorkshire, United Kingdom, pp. 1-8.

- [16]. Kiernan, J.A., 2002. Classification and naming of dyes, stains and urochromes. *Biotech. Histochem.*, 76, 261-277.
- [17]. Vijayakumar, N., Venkatraman, S.K., Imthiaz, S., Drweesh, E.A., Elnagar, M.M., Koppala, S., Swamiappan, S. Synthesis and characterization of calcium and magnesium-based oxides and titanates for photocatalytic degradation of rhodamine B: a comparative study. *Scientific Reports*, 2013.
- [18]. Beija, M., Afonso, C.M.A., Martinho, J.M.G. Synthesis and applications of Rhodamine derivatives. *Chemical Society Reviews* 2009, 1-3.
- [19]. Chiang, T.-L., Wang, Y.C., Ding, W.-H. Trace Determination of Rhodamine B and Rhodamine 6G dyes in aqueous samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography coupled with fluorescence detection. *Journal of the Chinese Chemical Society* 2011, 59 (4), 1-5.
- [20]. Glossman-Mitnik, D. Computational study of the chemical reactivity properties of the rhodamine B molecule. *Procedia Computer Science* 2013, 18, 816-825.
- [21]. Arbeloa, I.L., Ojeda, P.R. Molecular forms of rhodamine B. *Chemical Physics Letters* 1981, 79, 1-4.
- [22]. Mchedlov-Petrosyan, N.O., Kholin, Y.V. Aggregation of rhodamine B in water. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2004, 77, 414-422.
- [23]. Zehentbauer, F.M., Moretto, C., Stephen, R., Thevar, T., Gilchrist, J.R., Pokrajac, D., Richard, K.L., Kiefer, J. Fluorescence spectroscopy of rhodamine 6G: concentration and solvent effects. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014, 121, 147-151.
- [24]. Barzan, M., Hajiesmaeilbaigi, F. Investigation the concentration effect on the absorption and fluorescence properties of Rhodamine 6G dye. *Optik* 2018, 159, 157-161.
- [25]. Pourtabrizi, M., Shahtahmassebi, N., Kompany, A., Sharifi, S. Effect of microemulsion structure on fluorescence and nonlinear optical properties of rhodamine 6G. *Journal of Fluorescence* 2018, 28, 323-336.
- [26]. Dixit, S., Yadav, A., Dwivedi, P.D., Das, M., 2015. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. *J. Clean. Prod.*, 87, 39-49.
- [27]. Poteshin, S.S., Chernyshev, D.M., Sysoev, A.A., Sysoev, A.A., 2015. The method of ion mobility TOF mass spectrometry for rapid identification of triphenylmethane ball point pen dyes. *Phys. Procedia*, 72, 262-265.
- [28]. Guerra, E., Llompart, M., Garcia-Jares, C., 2018. Analysis of dyes in cosmetics: challenges and recent developments. *Cosmetics*, 5 (3), 47-62.

- [29]. IARC, 2010. International Agency for Research on Cancer. Some aromatic amines, organic dyes and related exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans 99, 1-692.
- [30]. IARC, 1993. International Agency for Research on Cancer. Occupational Exposures of Hairdressers and Barbers and Personal Use of Hair Colourants; Some Hair Dyes, Cosmetic Colourants, Industrial Dyestuffs and Aromatic Amines. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 57 pp. 1-427.
- [31]. Oplatowska-Stachowiak, M., Elliott, C.T., 2017. Food colors: existing and emerging food safety concerns. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 57 (3), 524-548.
- [32]. e-CFR, 2018. Electronic Code of Federal Regulations. Part 74-listing of color additives subject to certification. Available from. [https://www.ecfr.gov/cgi-bin/retrieveECFR?gp=&SID=3463c48f55ae08efd099682901bb9500&r=PART&n=pt21.1.74#se21.1.74\\_1101](https://www.ecfr.gov/cgi-bin/retrieveECFR?gp=&SID=3463c48f55ae08efd099682901bb9500&r=PART&n=pt21.1.74#se21.1.74_1101).
- [33]. JFCRF (2018) The Japan Food Chemical Research Foundation. List of Designated Additives, Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan., 1-12. Available from <https://www.ffcr.or.jp/en/tenka/list-of-designated-additives/list-ofdesignated-additives.html>.
- [34]. Tripathi, M., Khanna, S.K., Das, M., 2007. Surveillance on use of synthetic colors in eatables vis a vis Prevention of Food Adulteration Act of India. *Food Control*, 18 (3), 211-219.
- [35]. Li, J., Ding, X.-M., Liu, D.-D., Guo, F., Chen, Y., Zhang, Y.-B., Liu, H.-M., 2013. Simultaneous determination of eight illegal dyes in chili products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B* 942-943, 46-52.
- [36]. Bonan, S., Fedrizzi, G., Menotta, S., Elisabetta, C., 2013. Simultaneous determination of synthetic dyes in foodstuffs and beverages by high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector. *Dyes Pigments*, 99 (1), 36-40.
- [37]. EFSA, 2005. Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) to review the toxicology of a number of dyes illegally present in food in the EU. *The EFSA Journal* 263, 1-71.
- [38]. Wainwright, M., 2011. In: Clark, M. (Ed.), *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*. Woodhead Publishing, Cambridge, UK, pp. 204–230.
- [39]. Šuleková, M., Smrčová, M., Hudák, A., Heželová, M., Fedorová, M., 2017. Organic colouring agents in the pharmaceutical industry. *Folia Veterinaria*, 61 (3), 32-46.
- [40]. Ebert, B., Riefke, B., Sukowski, U., Licha, K., 2011. Cyanine dyes as contrast agents for nearinfrared imaging in vivo: acute tolerance, pharmacokinetics, and fluorescence imaging. *J. Biomed. Opt.*, 16 (6).

- [41]. Susarla, S.M., Mulliken, J.B., Kaban, L.B., Manson, P.N., Dodson, T.B., 2017. The colourful history of malachite green: from ancient Egypt to modern surgery. *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.*, 46 (3), 401-403.
- [42]. Schirmer, R.H., Adler, H., Pickhardt, M., Mandelkow, E., 2011. Lest we forget you-methylene blue. *Neurobiol. Aging*, 32 (12).
- [43]. Pelgrims, J., De Vos, F., Van den Brande, J., Schrijvers, D., Prové, A., Vermorken, J.B., 2000. Methylene blue in the treatment and prevention of ifosfamide-induced encephalopathy: report of 12 cases and a review of the literature. *Br. J. Cancer*. 82 (2), 291-294.
- [44]. Wainwright, M., 2008. Dyes in the development of drugs and pharmaceuticals. *Dyes Pigments*, 76 (3), 582-589.
- [45]. Maley, A.M., Arbiser, J.L., 2013. Gentian violet: a 19th century drug re-emerges in the 21<sup>st</sup> century. *Exp. Dermatol.*, 22 (12), 775-780.
- [46]. Balabanova, M., Popova, L., Tchipeva, R., 2003. Dyes in dermatology. *Clin. Dermatol.*, 21 (1), 2-6.
- [47]. Amaral, L., Viveiros, M., Molnam, J., 2004. Antimicrobial activity of phenothiazines. *Vivo*, 18, 725-732.
- [48]. Mohr, H., Redecker-Klein, A., 2003. Inactivation of pathogens in platelet concentrates by using a two-step procedure. *Vox Sang.*, 84, 96-104.
- [49]. Ormond, A., Freeman, H., 2013. Dye sensitizers for photodynamic therapy. *Materials*, 6 (3), 817-840.
- [50]. Campolmi, P., Cannarozzo, G., Dragoni, F., Conti, R., Moretti, S., 2016. Efficacy of rhodamine light in the treatment of superficial vascular lesions of the face. *Med. Princ. Pract.*, 25 (5), 477-482.
- [51]. Noga, E.J., 2010. *Fish Disease: Diagnosis and Treatment*. Wiley-Blackwell, Iowa, USA.
- [52]. Meyer, F.P., Jorgenson, T.A., 1983. Teratological and other effects of malachite green on development of rainbow trout and rabbits. *Trans. Am. Fish. Soc.*, 112 (6), 818-824.
- [53]. Mitrowska, K., Posyniak, A., Zmudzki, J., 2007. The effects of cooking on residues of malachite green and leucomalachite green in carp muscles. *Anal. Chim. Acta*, 586 (1-2), 420-425.
- [54]. Uddin, S.A., Kader, M.A., 2006. The use of antibiotics in shrimp hatcheries in Bangladesh. *J. Fish. Aquat. Sci.*, 1 (1), 64-67.
- [55]. He, J., Cui, J., 2016. Malachite green and chloramphenicol in aquatic products from regions around Dongting Lake in Hunan, China. *Food Addit Contam Part B Surveill*, 9 (1), 27-32.
- [56]. Clark, F.D., Frame, D.D., Jensen, M.M., 1993. Occlusive laryngotracheitis in turkeys following drinking water administration of gentian violet. *Avian Dis.*, 37, 226-228.

- [57]. GHS, 2011. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). United Nations, New York and Geneva, pp. 1-568.
- [58]. Tkaczyk, A., Mitrowska, K., Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*, 717, 137222.
- [59]. Novotny, C., Dias, N., Kapanen, A., Malachova, K., Vandrovцова, M., Itavaara, M., Lima, N., 2006. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere* 63 (9), 1436–1442.
- [60]. Croce, R., Cina, F., Lombardo, A., Crispeyn, G., Cappelli, C.I., Vian, M., Maiorana, S., Benfenati, E., Baderna, D., 2017. Aquatic toxicity of several textile dye formulations: acute and chronic assays with *Daphnia magna* and *Raphidocelis subcapitata*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 144, 79-87.
- [61]. Walthall, W.K., Stark, J.D., 1999. The acute and chronic toxicity of two xanthene dyes, fluorescein sodium salt and phloxine B, to *Daphnia pulex*. *Environ. Pollut.*, 104, 207-215.
- [62]. Marking, L.L., 1969. Toxicity of rhodamine B and fluorescein sodium to fish and their compatibility with antimycin A. *The Progressive Fish-Culturist*, 31 (3), 139-142.
- [63]. Srivastava, S.J., Singh, N.D., Srivastava, A.K., Sinha, R., 1995. Acute toxicity of malachite green and its effects on certain blood parameters of a catfish, *Heteropneustes fossilis*. *Aquat. Toxicol.*, 31, 241-247.
- [64]. Sudova, E., Machova, J., Svobodova, Z., Vesely, T., 2007. Negative effects of malachite green and possibilities of its replacement in the treatment of fish eggs and fish: a review. *Veterinarni Medicina*, 52 (12), 527-539.
- [65]. Omoregie, E., Ofojekwu, P.C., Anosike, J.C., Adeleye, A.O., 1998. Acute toxicity of malachite green to the Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* (L.). *J. Aqua. Trop.*, 13 (4), 233-237.
- [66]. Gungordu, A., Birhanli, A., Ozmen, M., 2013. Biochemical response to exposure to six textile dyes in early developmental stages of *Xenopus laevis*. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 20 (1), 452-460.
- [67]. Birhanli, A., Ozmen, M., 2005. Evaluation of the toxicity and teratogenicity of six commercial textile dyes using the frog embryo teratogenesis assay-xenopus. *Drug Chem. Toxicol.*, 28 (1), 51-65.
- [68]. Soriano, J.J., Mathieu-Denoncourt, J., Norman, G., de Solla, S.R., Langlois, V.S., 2014. Toxicity of the azo dyes acid red 97 and Bismarck brown Y to western clawed frog (*Silurana tropicalis*). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 3582-3591.

- [69]. Verma, Y., 2008. Acute toxicity assessment of textile dyes and textile and dye industrial effluents using *Daphnia magna* bioassay. *Toxicol. Ind. Health*, 24 (7), 491-500.
- [70]. Tigini, V., Giansanti, P., Mangiavillano, A., Pannocchia, A., Varese, G.C., 2011. Evaluation of toxicity, genotoxicity and environmental risk of simulated textile and tannery wastewaters with a battery of biotests. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 74 (4), 866-873.
- [71]. Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., Kettrup, A., 2002. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. *Chemosphere*, 46, 339-344.
- [72]. Maas, R., Chaudhari, S., 2005. Adsorption and biological decolourization of azo dye reactive red 2 in semicontinuous anaerobic reactors. *Process Biochem.*, 40 (2), 699-705.
- [73]. Zhou, Q., 2001. Chemical pollution and transport of organic dyes in water-soil-crop systems of the Chinese Coast. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 66 (6), 0784-0793.
- [74]. Eriksson, E., Auffarth, K., Eilersen, A.M., Henze, M., Ledin, M., 2003. Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater. *Water SA*, 29 (2), 135-146.
- [75]. Sonune, A., Ghate, R., 2004. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, 167, 55-63.
- [76]. Yang, G., Zhang, G., Wang, H., 2015. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China. *Water Res.*, 78, 60-73.
- [77]. Nelson, C.R., Hites, R.A., 1980. Aromatic amines in and near the Buffalo River. *Environmental Science & Technology*, 14 (9), 1147-1149.
- [78]. Brown, A.K., Wong, C.S., 2018. Distribution and fate of pharmaceuticals and their metabolite conjugates in a municipal wastewater treatment plant. *Water Res.*, 144, 774-783.
- [79]. Zocolo, G.J., Pilon dos Santos, G., Vendemiatti, J., Vacchi, F.I., Umbuzeiro Gde, A., Zanoni, M.V., 2015. Using SPE-LC-ESI-MS/MS analysis to assess disperse dyes in environmental water samples. *J. Chromatogr. Sci.*, 53 (8), 1257-1264.
- [80]. Samer, M., 2015. *Wastewater Treatment Engineering*, pp. 1-50.
- [81]. Gupta, P., Mathur, N., Bhatnagar, P., Nagar, P., Srivastava, S., 2009. Genotoxicity evaluation of hospital wastewaters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 72 (7), 1925-1932.
- [82]. dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., van Lier, J.B., 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.*, 98 (12), 2369-2385.
- [83]. FAO Fisheries and Aquaculture Department, 2013. *Global Aquaculture Production Statistics for the Year 2011*.

- [84]. EFSA, 2016. European Food Safety Authority. Chemicals in Food 2016. Overview of Selected Data Collection. pp. 1-40.
- [85]. RASFF, 2012. Annual Report. Publications Office of the European Union, pp. 1-54.
- [86]. Culp, S.J., Beland, F.A., 1996. Malachite green: a toxicological review. *J. Am. Coll. Toxicol.*, 15 (3), 219-238.
- [87]. Kwan, P.P., Banerjee, S., Shariff, M., Ishak, N.A.S., Yusoff, F.M., 2018. Quantitative analysis of malachite green and leucomalachite green residues in fish purchased from the markets in Malaysia. *Food Control*, 92, 101-106.
- [88]. Adel, M., Dadar, M., Oliveri Conti, G., 2016. Antibiotics and malachite green residues in farmed rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) from the Iranian markets: a risk assessment. *Int. J. Food Prop.*, 20 (2), 402-408.
- [89]. Dubreil, E., Mompelat, S., Kromer, V., Guitton, Y., Danion, M., Morin, T., Hurtaud-Pessel, D., Verdon, E., 2019. Dye residues in aquaculture products: targeted and metabolomics mass spectrometric approaches to track their abuse. *Food Chem.*, 294, 355-367.
- [90]. Khodabakhshi, A., Amin, M.M., 2012. Determination of malachite green in trout tissue and effluent water from fish farms. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 1 (1), 51-56.
- [91]. Arvanitoyannis, I.S., Kassaveti, A., 2008. Fish industry waste: treatments, environmental impacts, current and potential uses. *International Journal of Food Science & Technology*, 43 (4), 726-745.
- [92]. Verdon, E., Andersen, W.C., 2017. In: Kay, Jack F., J.D.M, Wang, Jiang (Eds.), *Chemical Analysis of Non-antimicrobial Veterinary Drug Residues in Food*. Wiley, Canada, pp. 497-548.
- [93]. Boyd, C.E., Massaut, L., 1999. Risks associated with the use of chemicals in pond aquaculture. *Aquac. Eng.* 20, 113-132.
- [94]. Salazar, F.J., Saldana, R.C., 2007. Characterization of manures from fish cage farming in Chile. *Bioresour. Technol.*, 98 (17), 3322-3327.
- [95]. Tincher, W.C., 1978. Survey of the Coosa Basin for organic contaminants from carpet processing. School of Textile Engineering Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA, pp. 1-85.
- [96]. Maguire, R.J., 1992. Occurrence and persistence of dyes in a Canadian river. *War. Sci. Tech.*, 25 (11), 265-270.
- [97]. Loos, R., Hanke, G., Eisenreich, S.J., 2003. Multi-component analysis of polar water pollutants using sequential solid-phase extraction followed by LC-ESI-MS. *J. Environ. Monit.*, 5 (3), 384-394.

- [98]. Carneiro, P.A., Umbuzeiro, G.A., Oliveira, D.P., Zanoni, M.V.B., 2010. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *J. Hazard. Mater.*, 174 (1-3), 694-699.
- [99]. de Lima, R.O.A., Bazo, A.P., Salvadori, D.M., Rech, C.M., de Palma Oliveira, D., de Aragao Umbuzeiro, G., 2007. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutat. Res.*, 626 (1-2), 53-60.
- [100]. Vacchi, F.I., Vendemiatti, J.A.S., da Silva, B.F., Zanoni, M.V.B., Umbuzeiro, G.A., 2017. Quantifying the contribution of dyes to the mutagenicity of waters under the influence of textile activities. *Sci. Total Environ.*, 601-602, 230-236.
- [101]. Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.*, 30 (7), 953-971.
- [102]. Alaimo, L.H., Hartman, T.G., Rosen, R.T., McGorger, L.J., Meyer, R.W., Oxenford, J.L., Clarck, L.B., Ho, C.-T., Rosen, J.D., 1990. Nonpriority analysis of the wastewater streams of four dye manufacturing facilities. *Research Journal WPCF*, 62 (5), 665-669.
- [103]. Oliveira, D.P., Carneiro, P.A., Sakagami, M.K., Zanoni, M.V., Umbuzeiro, G.A., 2007. Chemical characterization of a dye processing plant effluent-identification of the mutagenic components. *Mutat. Res.*, 626 (1-2), 135-142.
- [104]. Lou, C., Wu, C., Zhang, K., Guo, D., Jiang, L., Lu, Y., Zhu, Y., 2018. Graphene-coated polystyrene-divinylbenzene dispersive solid-phase extraction coupled with supercritical fluid chromatography for the rapid determination of 10 allergenic disperse dyes in industrial wastewater samples. *J. Chromatogr. A*, 1550, 45-56.
- [105]. Khan, M.R., Wabaidur, S.M., Busquets, R., Khan, M.A., Siddiqui, M.R., Azam, M., 2019. Identification of malachite green in industrial wastewater using lignocellulose biomass composite bio-sorbent and UPLC-MS/MS: a green environmental approach. *Process Saf. Environ. Prot.*, 126, 160-166.
- [106]. Schuetze, A., Heberer, T., Juergensen, S., 2008a. Occurrence of residues of the veterinary drug crystal (gentian) violet in wild eels caught downstream from municipal sewage treatment plants. *Environ. Chem.*, 5 (3), 194-199.
- [107]. Reyns, T., Belpaire, C., Geeraerts, C., Van Loco, J., 2014. Multi-dye residue analysis of triarylmethane, xanthene, phenothiazine and phenoxazine dyes in fish tissues by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 953-954, 92-101.



- [108]. Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, W., 2013. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 5 (1).
- [109]. Moghaddam, S.S., Moghaddam, M.R., Arami, M., 2010. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: optimization through response surface methodology. *J. Hazard. Mater.*, 175 (1-3), 651-657.
- [110]. Shanker, U., Rani, M., Jassal, V., 2017. Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials. *Environ. Chem. Lett.*, 15 (4), 623-642.
- [111]. Ahmad, A.A., Hameed, B.H., 2010. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.*, 175 (1-3), 298-303.
- [112]. Vaiano, V., Iervolino, G., 2018. Facile method to immobilize ZnO particles on glass spheres for the photocatalytic treatment of tannery wastewater. *J. Colloid Interface Sci.*, 518, 192-199.
- [113]. Nidheesh, P.V., Zhou, M., Oturan, M.A., 2018. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197, 210-227.
- [114]. Baughman, G.L., 1995. Fate of Dyes in Aquatic Systems. Part 3: The Role of Suspended Sediments in Adsorption and Reaction of Acid and Direct Dyes. *Dyes and pigments*, 27 (3), 197-210.
- [115]. de Luna, L.A., da Silva, T.H., Nogueira, R.F., Kummrow, F., Umbuzeiro, G.A., 2014. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. *J. Hazard. Mater.*, 276, 332-338.
- [116]. Ekici, P., Leupold, G., Parlar, H., 2001. Degradability of selected azo dye metabolites in activated sludge systems. *Chemosphere*, 44, 721-728.
- [117]. Shaul, G.M., Holdsworth, T.J., Dempsey, C.R., Dostal, K.A., et al., 1991. Fate of water-soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere*, 22 (1-2), 107-119.
- [118]. Dehghani, M.H., Karimi, B., Rajaei, M.S., 2016. The effect of aeration on advanced coagulation, flotation and advanced oxidation processes for color removal from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 75-80.
- [119]. Litter, M.I., Candal, R.J., Meichtry, J.M., 2017. *Advanced oxidation technologies: sustainable solutions for environmental treatments*. CRC Press, London.
- [120]. Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation. *Ozone Sci. Eng.*, 9, 335-352.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>:

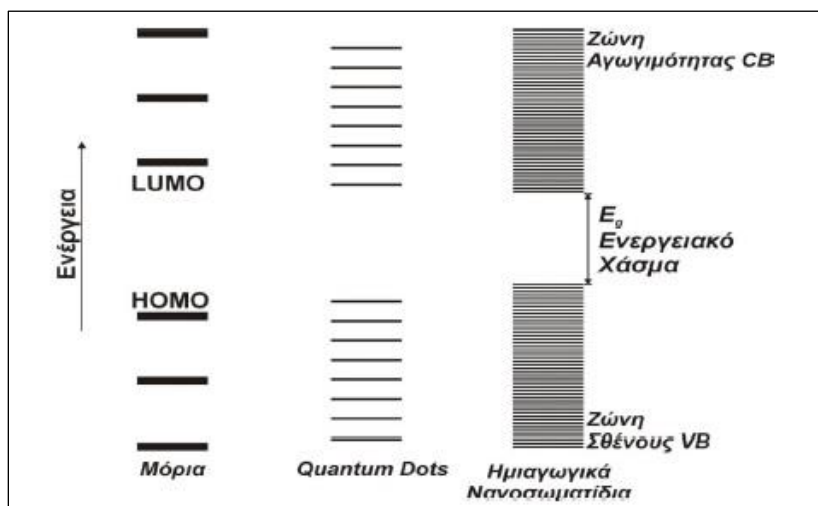
### Φωτοκατάλυση - Βασικές αρχές και μηχανισμός

#### 2.1. Νανοσωματίδια ημιαγωγών

Ο σημερινός κλάδος της νανοτεχνολογίας και νανομηχανικής προέρχεται από τις προσπάθειες ανάπτυξης υλικών στην περιοχή μερικών nm. Τα νανοσωματίδια αντιπροσωπεύουν το κομμάτι της ύλης στην μεταβατική περιοχή μεταξύ μορίων και άρτια δομημένων, εκτενών στερεών σωμάτων (bulk solids) [1-4]. Κατά συνέπεια, οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες είναι άμεσα εξαρτώμενες από το μέγεθος των νανοσωματιδίων και κλιμακώνονται από επίπεδο μορίου σε επίπεδο στερεού. Αυτά τα πρωτοποριακά ημιαγωγικά υλικά διαφοροποιούνται σε σχέση με τα μόρια ή τα στερεά σε δύο ουσιώδη σημεία:

- Τα επιφανειακά χαρακτηριστικά διαδραματίζουν πρωταρχικό ρόλο στη συμπεριφορά των υλικών. Η κλασική θεώρηση στερεών ή μορίων βασίζεται κατά κύριο λόγο στη χημική συμπεριφορά ενός συστήματος, όπως αυτή αποτυπώνεται από τη δραστικότητα των ατόμων και την ανάπτυξη χημικών δεσμών. Στα ημιαγωγικά νανοσωματίδια, οι διαστάσεις καθορίζουν τόσο τη διαθέσιμη επιφάνεια όσο και τον τρόπο, με τον οποίο τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους, δίνοντας νανοκρυσταλλικές δομές. Με το «γεωμετρικό» αυτό τρόπο αποτυπώνονται με απόλυτη ακρίβεια οι μηχανικές, οπτικές και καταλυτικές ιδιότητες των ημιαγωγών.
- Το δεύτερο ουσιώδες σημείο είναι η μεταβολή των ηλεκτρ(ον)ικών ιδιοτήτων, καθώς το υλικό αυξάνεται σε μέγεθος από μόριο σε ημιαγωγικό νανοσωματίδιο. Γραφική αναπαράσταση των ενεργειακών καταστάσεων γίνεται στην Εικόνα 2.1. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα υλικά δε συσσωματώνονται απλά προς σχηματισμό μεγαλοσωματιδίων, αλλά μόρια αλληλεπιδρούν ηλεκτρονικά μεταξύ τους, ώστε να σχηματιστεί τελικά ένα ανόργανο πολυμερές. Έτσι, τα αρχικά δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά αναμιγνύονται σε όλο και μεγαλύτερη έκταση, ώστε τελικά να έχουμε τη δημιουργία ευδιάκριτων ζωνών. Εκεί δηλαδή όπου οι ενεργειακές καταστάσεις είναι ευδιάκριτες (στα μόρια δηλαδή), οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις (διεγέρσεις) γίνονται με απορρόφηση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, η οποία εξαρτάται από τη θέση των ενεργειακών επιπέδων. Από την άλλη πλευρά, στους ημιαγωγούς, το πλήθος των δεσμικών-αντιδεσμικών ενεργειακών επιπέδων είναι τόσο μεγάλο, ώστε πρακτικά παρατηρούνται μόνο δύο ζώνες. Η ζώνη, που βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα αντιστοιχεί στη ζώνη σθένους και το συντριπτικό ποσοστό των ηλεκτρονίων καταλαμβάνει την περιοχή αυτή. Η ζώνη, που προκύπτει από την ανάμιξη των αντιδεσμικών (ενεργειακά πλούσιων) καταστάσεων, βρίσκεται υψηλότερα και διαχωρίζεται από τη ζώνη σθένους μέσω του ενεργειακού χάσματος (energy band gap- $E_g$ ). Η ζώνη αυτή ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας. Η παροχή στον ημιαγωγό ενέργειας ίσης ή

μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα οδηγεί ηλεκτρόνια να διεγερθούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω τους θετικές οπές. Πέρα από την ανάμιξη των ενεργειακών επιπέδων, το μέγεθος του σωματιδίου διαδραματίζει ακόμα ένα σημαντικό ρόλο: τα αναμειγνυόμενα τροχιακά δημιουργούν το χώρο, όπου λαμβάνει εκτεταμένη μεταφορική κίνηση του διεγερμένου ηλεκτρονίου, ώστε το υλικό να χαρακτηρίζεται πλέον ως αγωγός. Η αποδιέγερση-επιστροφή ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους προκαλεί επανασύνδεση με τις θετικές οπές και επαναφορά στη σταθερότερη ενεργειακά κατάσταση.



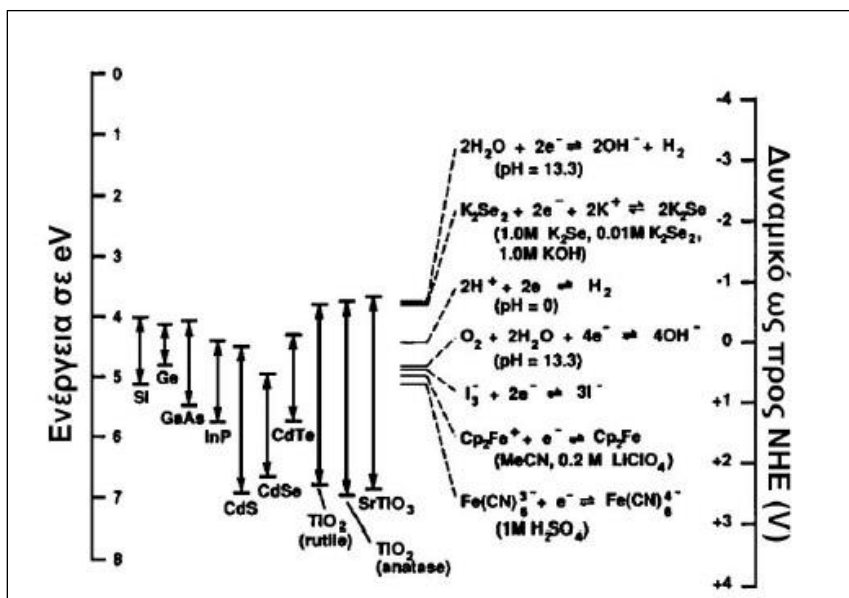
**Εικόνα 2.1. Ενεργειακή κατανομή δεσμικών – αντιδεσμικών καταστάσεων ως συνάρτηση του μεγέθους (size quantization effect) [5].**

Σε μικρές διαμέτρους επικρατούν σωματίδια με ενεργειακές καταστάσεις ενδιάμεσες μορίου και ημιαγωγού, τα οποία ονομάζονται χαρακτηριστικά κβαντικές τελείες (quantum dots) [6]. Η λεπτή διαφοροποίηση μιας κβαντικής τελείας και ενός ημιαγωγικού νανοσωματιδίου εντοπίζεται στο μέγεθος του σωματιδίου του ημιαγωγού.

Η έρευνα και οι πρακτικές εφαρμογές των ημιαγωγικών σωματιδίων παρουσιάζουν στις μέρες μας εκθετική αύξηση σε σύγκριση με τις παλαιότερες δεκαετίες. Η ετερογενής φωτοκατάλυση μεταλλικών οξειδίων αναπτύχθηκε με διάφορες μελέτες τη δεκαετία του '70, τότε που η πετρελαϊκή κρίση (1973) ανάγκασε την ερευνητική κοινότητα να στραφεί προς ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και έντονα καταλυόμενες χημικές διεργασίες [7]. Η πρωτοποριακή εργασία των Fujishima και Honda [8] στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς  $H_2$  και  $O_2$  με τη βοήθεια λεπτού υμενίου τιτανίας (φωτοηλεκτρόδιο  $TiO_2$ ), οδήγησε στην παρασκευή όλο και περισσότερων υλικών με μεγέθη νανοσωματιδίων μεταξύ 1-100 nm. Ο σκοπός των ερευνητικών εργασιών βασίστηκε στη «δοκιμασμένη» συνταγή από την ετερογενή κατάλυση: μικρότερα σωματίδια σημαίνει μεγαλύτερος λόγος επιφάνειας προς όγκο. Οι πειραματικές συνθήκες, που εφαρμόστηκαν εκτεταμένα, έχουν τη βάση τους στην καλά

τεκμηριωμένη χημεία των κολλοειδών σωματιδίων, αντί για ενεργοβόρες και δαπανηρές διεργασίες αέριας φάσης-συμπύκνωσης, οι οποίες απαιτούν συνθήκες υψηλού κενού (CVD, sputtering).

Για το  $\text{TiO}_2$ , η ανάπτυξη ζώνης αγωγιμότητας-σθένους θεωρείται δεδομένη για νανοσωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης των 3-5 nm (400-700 μονομερή  $\text{TiO}_2$ ) [9-10]. Στην Εικόνα 2.2 εμφανίζεται η ενεργειακή θέση ζωνών αγωγιμότητας και σθένους ημιαγωγών και χαρακτηριστικών οξειδο-αναγωγικών αντιδράσεων.



Εικόνα 2.2. Ενεργειακή θέση ζωνών αγωγιμότητας και σθένους ημιαγωγών και χαρακτηριστικών οξειδο-αναγωγικών αντιδράσεων [5].

## 2.2. Η ανακάλυψη της φωτοκατάλυσης

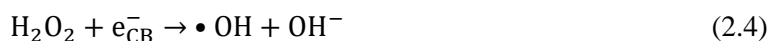
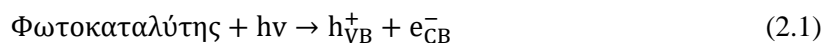
Το 1972, οι Fujishima και Honda ανακάλυψαν το φαινόμενο της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού σε ένα ηλεκτρόδιο  $\text{TiO}_2$  υπό υπεριώδες φως (UV), σηματοδοτώντας την έναρξη μιας νέας εποχής στην ετερογενή φωτοκατάλυση. Αρχικά, αυτή η ανακάλυψη δεν έγινε αποδεκτή από τους ηλεκτροχημικούς επειδή η έννοια της χρήσης του φωτός ως πηγή ενέργειας δεν μπορούσε να επικρατήσει εκείνη την εποχή. Επίσης, οι ηλεκτροχημικοί υποστήριζαν ότι το οξυγόνο δεν μπορούσε να παραχθεί σε τόσο χαμηλή τάση, καθώς η ηλεκτρόλυση του νερού συνήθως συμβαίνει στα 1.5-2 V ή υψηλότερα [8].

## 2.3. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

Οι θεμελιώδεις αρχές της φωτοκατάλυσης έχουν διερευνηθεί διεξοδικά στη βιβλιογραφία [11-13]. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ξεκινούν όταν οι φωτοκαταλύτες απορροφούν ενέργεια φωτονίων ( $h\nu$ ) ίση ή υψηλότερη από το ενεργειακό τους διάκενο (bandgap energy). Αυτό συνεπάγεται τη διέγερση

ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους (valence band-VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band-CB), οδηγώντας στη δημιουργία μιας θετικά φορτισμένης οπής ( $h_{VB}^+$ ) στη ζώνη σθένους και ηλεκτρονίων ( $e_{CB}^-$ ) στη ζώνη αγωγιμότητας (ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής).

Τα φωτο-παραγόμενα ηλεκτρόνια και οπές είναι αναγωγικά και οξειδωτικά είδη, αντίστοιχα. Η αντίδραση μεταξύ φωτο-διεγερμένων ηλεκτρονίων και διαλυμένου οξυγόνου παράγει ρίζες υπεροξειδίου. Ομοίως, η αντίδραση των παραγόμενων οπών με μόρια νερού στο υδάτινο περιβάλλον παράγει ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν ισχυρά οξειδωτικά [13-16]. Τα παραγόμενα οξειδωτικά είδη στην επιφάνεια του εκάστοτε καταλύτη είναι εξαιρετικά δραστικά. Ως εκ τούτου, μπορούν να αποδομήσουν επιβλαβείς ρύπους και να τους μετατρέψουν σε αβλαβείς ενώσεις. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις περιγράφονται στις Εξισώσεις 2.1-2.4:



όπου:

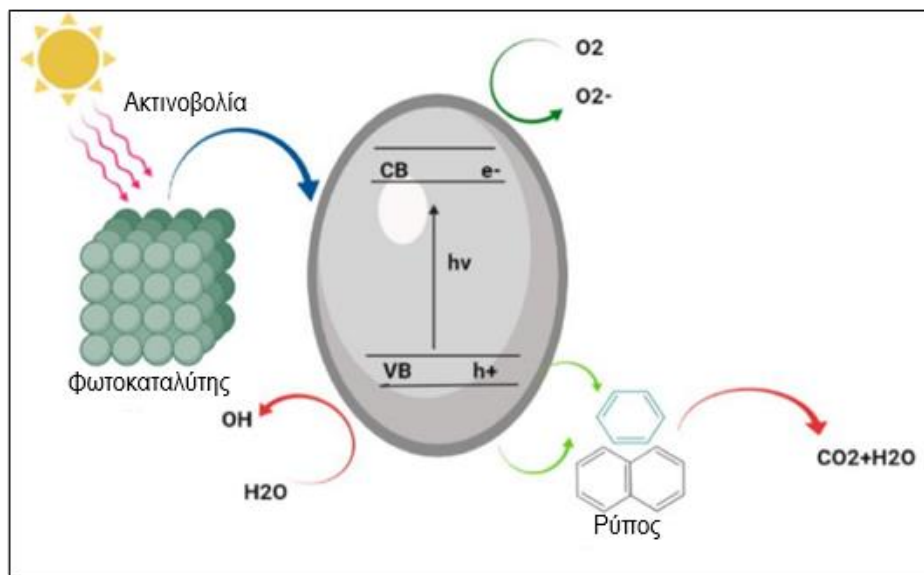
- $h\nu$  είναι η ενέργεια του φωτονίου που απαιτείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων.
- $e_{CB}^-$  και το  $h_{VB}^+$  είναι οι αναγωγικοί και οξειδωτικοί παράγοντες, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στις εξισώσεις 2.1-2.4, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα παρουσία μορίων νερού και διαλυμένου οξυγόνου. Ελλείψει μορίων νερού, ενδέχεται να μην δημιουργηθούν ρίζες υδροξυλίου υψηλής δραστηριότητας. Στη φωτοκατάλυση, η παρεχόμενη ενέργεια φωτονίων ( $h\nu$ ) θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια του ενεργειακού διακένου του καταλύτη. Για παράδειγμα, η επαρκής ενέργεια φωτονίων, προκειμένου να ξεπεραστεί η ενέργεια διακένου ζώνης του φωτοκαταλύτη  $TiO_2$  αντιστοιχεί σε μήκη κύματος ακτινοβολίας μικρότερα από 400 nm [17]. Στην Εικόνα 2.3 παρουσιάζεται σχηματικά το διάγραμμα της δημιουργίας ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών, όταν ένας φωτοκαταλύτης ακτινοβολείται με ηλιακό φως με επαρκή ενέργεια φωτονίων για την οξείδωση των ρύπων. Γενικά, τα θεμελιώδη στάδια στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες μπορούν να περιγραφούν ως εξής:

1. μεταφορά μάζας ρύπων από τα υδατικά μέσα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη,
2. ενεργοποίηση της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη από ενέργεια φωτονίων, με αποτέλεσμα τη διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας
3. προσρόφηση ρύπων στην ενεργοποιημένη με φωτόνια επιφάνεια του φωτοκαταλύτη,
4. αντίδραση φωτοκατάλυσης στην επιφάνεια του καταλύτη, και τέλος

5. εκρόφιση ενδιάμεσων ενώσεων από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και μεταφορά τους στο χύδην διάλυμα [18].

Ο συνολικός ρυθμός αντίδρασης ελέγχεται από το πιο αργό βήμα.



Εικόνα 2.3. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης [19].

### 2.3.1. Φωτοκαταλύτες

Τα σωματίδια που παρουσιάζουν φωτοκαταλυτικές ιδιότητες έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά τα οποία περιλαμβάνουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη επιφάνεια, υψηλή αντοχή (robustness) και ευρύ φάσμα απορρόφησης ακτινοβολίας [20-22]. Μέχρι σήμερα έχουν προταθεί και διερευνηθεί υλικά όπως οξείδια μετάλλων [23], σύνθετα υλικά [24], σουλφίδια μετάλλων [25], οξυ-σουλφίδια [26], οργανομεταλλικά [27], νανο-βιομαγνητικά σύνθετα [28], υδρογέλες (hydrogels) [29] και αερογέλες (aerogels) [16,30].

Οι συμβατικοί φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται συχνότερα για τον φωτοκαταλυτικό καθαρισμό του νερού είναι τα  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$  και  $\text{ZrO}_2$ , τα οποία διαθέτουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως μη τοξικότητα, ηλεκτρονιακή δομή, μεγάλη επιφάνεια, φυσική και χημική σταθερότητα. Ορισμένα μειονεκτήματα έχουν αναφερθεί όσον αφορά τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης και αναγέννησης τους ώστε να ικανοποιούν τις οικονομικές διαστάσεις καθώς και τις ανησυχίες για την ασφάλεια που σχετίζονται με τη δυσκολία που παρουσιάζεται στην απομάκρυνση των υλικών μετά το πέρας της διεργασίας καθαρισμού του νερού. Μία ακόμη θεμελιώδη πρόκληση αποτελεί η χαμηλή αποδοτικότητα ορισμένων υλικών όπως το  $\text{ZnO}$  που οφείλεται στο ευρύ ενεργειακό τους χάσμα καθώς και στον υψηλό ρυθμό επανένωσης του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής [31-32]. Επιπλέον, η συσσωμάτωση νανοσωματιδίων των

ημιαγωγών μειώνει τη συνολική επιφάνεια και αναστέλλει την απορρόφηση του φωτός, μειώνοντας έτσι η φωτοκαταλυτική ενεργότητα.

### 2.3.2. Πηγές ακτινοβολίας

Οι συνθήκες φωτισμού έχουν δείξει μια βαθιά επίδραση στον ρυθμό και στην απόδοση φωτοκαταλυτικής αποδόμησης [33]. Πολλές μελέτες έχουν διερευνήσει την απόδοση της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας κάτω από μια ποικιλία πηγών φωτός, συμπεριλαμβανομένων των λαμπτήρων UV [34-36], λαμπτήρων ξένου [37-38], LED [39-40], ηλιακής ακτινοβολίας [40-42] και συνδυασμού τους [43-44]. Η επιλογή πηγής φωτός εξαρτάται έντονα από τον τύπο και τα χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη, ιδιαίτερα το κατώφλι διακένου ζώνης και τη φάση του. Οι κοινές πηγές φωτός σε φωτοκαταλυτικές προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (photocatalytic AOPs) έχουν συγκριθεί στον Πίνακα 2.1.

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση που προκαλείται από το φως του ήλιου έχει αναφερθεί ως μια βιώσιμη, καθαρή, χαμηλής ενέργειας και χαμηλού κόστους διαδικασία. Η εκμετάλλευση του ηλιακού φωτός για την απορρύπανση του νερού από καταλύτες που ενεργοποιούνται από το φως του ήλιου έχει παρουσιαστεί ως απάντηση στην ανάγκη εξοικονόμησης ενέργειας και στη ρύπανση που σχετίζεται με ορισμένες πηγές φωτός, όπως η ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από τους ατμούς υδραργύρου που εκπέμπονται από τους λαμπτήρες υδραργύρου [45-46].

Όσον αφορά την υπεριώδη ακτινοβολία, ο Puga και οι συνεργάτες του [47] παρασκεύασαν ένα σύνθετο AgBr/SnO<sub>2</sub> για την οξειδωση της ροδαμίνης B και του καφεϊκού οξέος υπό υπεριώδη ακτινοβολία και ορατό φως. Μετά από 45 min, και οι δύο ρύποι αποδομήθηκαν κατά σχεδόν 95% υπό ακτινοβολία UV, ενώ αποδομήθηκαν μόνο κατά 85% όταν εκτέθηκαν στο ορατό φως.

Άλλες πηγές φωτός έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες όπως αναφέρθηκε προηγουμένως [23,48-49].

**Πίνακας 2.1. Πηγές φωτός σε φωτοκαταλυτικές προηγμένες οξειδωτικές διεργασίες για αποικοδόμηση ανθεκτικών ρύπων [19].**

Φωτοκαταλύτης	Πηγή ακτινοβολίας	Ρύπος-στόχος	Συνθήκες λειτουργίας	Φωτοκαταλυτική διάσπαση (%)
ZrO <sub>2</sub> /MWCNT Νανοσύνθετο	Ηλιακή	Ινδικοκαρμίνη	t = 180 min αλκαλικό pH 3 mg καταλύτη/L	9
TiO <sub>2</sub>	UV-LEDs	Μικροκυστίνη-LR (MC-LR)	t = 30 min [TiO <sub>2</sub> ] = 0.05 g/L pH=9	100 (MC-LR) 100 (ANTX)

		Ανατοξίνη-α (ANTX)		
<b>Χιτοζάνη - ZnS</b>	UV	Acid Black 234 Acid Brown 98	λάμπας = 254 nm A234: t = 100 min A98: t = 165 min	96.7 (A234) 92.6 (A98)
<b>GO@B-TiO<sub>2</sub> νανοσύνθετο</b>	Ηλιακή	Δισφαινόλη Α	t = 240 min GO: 2 wt%	47.66
<b>PES/CCTO HF μεμβράνη</b>	UV	Ροδαμίνη Β (RhB)	Ισχύς λάμπας = 360 W λάμπας = 544 nm t = 40 min [RhB] = 5 mg/L	74.66
<b>GO/TiO<sub>2</sub> σύνθετο</b>	Ηλιακή	Σαλικυλικό οξύ	t = 60 min [COD] <sub>0</sub> = 63 mg/L	57
<b>Φερίτης Βισμουθίου (BFO)</b>	LED	Σωματιδιακή ύλη	t = 120 min [BFO] <sub>0</sub> = 10 mg/L	80
<b>Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiOBr/BC</b>	LED	Δικλοφαινάκη	t = 40 min pH = 5 0.6 g καταλύτη/L	93.65
<b>Νανοιφάδες ZnO με αποθέσεις CuO</b>	Ηλιακή	Μπλε του μεθυλενίου (MB) Πορτοκαλί μεθυλίου (MO)	5 mg καταλύτη/L [MB] <sub>0</sub> = [MO] <sub>0</sub> = 10 μM t <sub>MB</sub> = 40 min t <sub>MO</sub> = 60 min	100 (MB) 100 (MO)
<b>TiO<sub>2</sub> - rGO</b>	Ηλιακή	Φορμαλδεΰδη	Καταλύτης = 0.5 wt% t = 90 min	93.8
<b>Ca/TiO<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>-MIL- 125</b>	Ηλιακή (ορατή)	Πορτοκαλί μεθυλίου (MO) Ροδαμίνη Β (RhB)	pH = 5 0.4 g καταλύτη/L	86.22 (MO) 82.87 (RhB)
<b>Ρουτίλιο TiO<sub>2</sub></b>	Ηλιακή	Μπλε του μεθυλενίου (MB)	[MB] <sub>0</sub> = 5 mg/L t = 180 min	98.95
<b>Νανοσωλήνες TiO<sub>2</sub></b>	UV	Πορτοκαλί ΙΙ (OII)	[OII] <sub>0</sub> = 70 mg/L t = 2000 min	89.46
<b>ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	LED	Ροδαμίνη Β (RhB)	pH = 9 [RhB] <sub>0</sub> = 20 mg/L	95
<b>Νανοσύνθετα Hg</b>	UV, Ηλιακή	Βαφή Cristal Violet	t <sub>UV</sub> = 180 min t <sub>sunlight</sub> = 120 min	100

Ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των ρύπων υπό την επίδραση ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας είναι διαφορετικός. Υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, έλαβε χώρα διέγερση των μορίων των ρύπων και οι ρύποι μετατράπηκαν στην κατιονική τους μορφή. Ως εκ τούτου, τα ηλεκτρόνια για τη ζώνη



αγωγιμότητας των καταλυτών παρέχονται από τους διεγερμένους ρύπους, ενώ ακολουθεί η παραγωγή οξειδωτικών ειδών για την αποδόμησή τους.

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

- [1]. Henglein, A., 1988. Topics in Current Chemistry, 143, 113.
- [2]. Weller, H., 1993. Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32 (1), 41-53.
- [3]. Weller, H., 1993. Quantized Semiconductor Particles: A novel state of matter for materials science. *Advanced Materials*, 5 (2), 88-95.
- [4]. Wang, Y., Herron, N., 1991. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. *Journal of Physical Chemistry*, 95 (2), 525-532.
- [5]. Zhang, Z., Wang, C.C., Zakaria, R., Ying, J.Y., 1998. Role of particle size in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (52), 10871-10878.
- [6]. Yoffe, A.D., 1993. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. *Advanced Physics*, 42 (2), 173-262.
- [7]. Hoffmann, P., 2002. "Tomorrow's Energy". The MIT Press, Cambridge, Massachusetts (USA).
- [8]. Fujishima, A., Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- [9]. Meng, Q.B., Fu, C.H., Einaga, Y., Gu, Z.Z., Fujishima, A., Sato, O., 2002. Assembly of highly ordered three-dimensional porous structure with nanocrystalline TiO<sub>2</sub> semiconductors. *Chemistry of Materials*, 14 (1), 83-88.
- [10]. Feng, C., Wang, Y., Zhang, J., Yu, L., Li, D., Yang, J., Zhanga, Z., 2012. The effect of infrared light on visible light photocatalytic activity: an intensive contrast between Pt-doped TiO<sub>2</sub> and N-doped TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B Environmental*, 113, 61-71.
- [11]. Din, M.I., Khalid, R., Najeeb, J., Hussain, Z., 2021. Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies-a critical review. *J. Clean. Prod.*, 298, 126567.
- [12]. Priya, A.K., Suresh, R., Kumar, P.S., Rajendran, S., Vo, D.-V.N., Soto-Moscoso, M., 2021. A review on recent advancements in photocatalytic remediation for harmful inorganic and organic gases. *Chemosphere*, 284, 131344.
- [13]. Serra, A., Philippe, L., Perreault, F., Garcia-Segura, S., 2021. Photocatalytic treatment of natural waters. Reality or hype? The case of cyanotoxins remediation. *Water Res.*, 188, 116543

- [14]. Belver, C., Bedia, J., Gomez-Aviles, A., Penas-Garzon, M., Rodriguez, J.J., 2018. Semiconductor photocatalysis for water purification. In: *Nanoscale Materials in Water Purification*.
- [15]. Ganguly, P., Panneri, S., Hareesh, U.S., Breen, A., Pillai, S.C., 2018. Recent advances in photocatalytic detoxification of water. In: *Nanoscale Materials in Water Purification*.
- [16]. Hasanpour, M., Hatami, M., 2020. Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: review study. *J. Mol. Liq.*, 309, 113094.
- [17]. Niaraki, A.R., Saraee, M.R., Kazemi, F., Kaboudin, B., 2020. Chemoselective photocatalytic oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by nitromethane on titanium dioxide under violet 400 nm LED light irradiation. *Org. Biomol. Chem.*, 18, 2326-2330.
- [18]. Lum, P.T., Foo, K.Y., Zakaria, N.A., Palaniandy, P., 2020. Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: a review. *Mater. Chem. Phys.*, 241, 122405.
- [19]. Motamedi, Yerushalmi, Haghghat, Chen, 2022. Recent developments in photocatalysis of industrial effluents : A review and example of phenolic compounds degradation. *Chemosphere*, 296, 133688.
- [20]. El-Yazeed, W.S.A., Ahmed, A.I., 2019. Photocatalytic activity of mesoporous  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  nanocomposites for the photodegradation of methylene blue. *Inorg. Chem. Commun.* 105, 102-111.
- [21]. Mandal, S., Adhikari, S., Pu, S., Wang, X., Kim, D.H., Patel, R.K., 2019. Interactive  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /porous  $\text{SiO}_2$  nanospheres for photocatalytic degradation of organic pollutants: kinetic and mechanistic approach. *Chemosphere*, 234, 596-607.
- [22]. Singh, J., Arora, A., Basu, S., 2019. Synthesis of coral like  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanocomposites for the removal of hazardous dyes under visible light. *J. Alloys Compd.*, 808, 151734.
- [23]. Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., Ruan, R., 2020. Photocatalytic degradation of organic pollutants using  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts: a review. *J. Clean. Prod.*, 268, 121725.
- [24]. Barakat, M.A., Anjum, M., Kumar, R., Alafif, Z.O, Oves, M., Ansari, M.O., 2020. Design of ternary  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{graphene oxide}/\text{TiO}_2$  nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of organic, microbial contaminants, and aerobic digestion of dairy wastewater. *J. Clean. Prod.*, 258, 120588.
- [25]. Khan, S., Choi, H., Kim, D., Lee, S.Y., Zhu, Q., Zhang, J., Kim, S., Cho, S.H., 2020. Self-assembled heterojunction of metal sulfides for improved photocatalysis. *Chem. Eng. J.*, 395, 125092.

- [26]. Tadesse, S.F., Kuo, D.H., Kebede, W.L., Duresa, L.W., 2020. Synthesis and characterization of vanadium-doped Mo(O,S)<sub>2</sub>oxysulfide for efficient photocatalytic degradation of organic dyes. *New J. Chem.*, 44, 19868-19879.
- [27]. Lv, K., Guo, X., Wu, X., Li, Q., Ho, W., Li, M., Ye, H., Du, D., 2016. Photocatalytic selective oxidation of phenol to produce dihydroxybenzenes in a TiO<sub>2</sub>/UV system: hydroxyl radical versus hole. *Appl. Catal. B Environ.*, 199, 405-411.
- [28]. Tamaddon, F., Mosslemin, M.H., Asadipour, A., Gharaghani, M.A., Nasiri, A., 2020. Microwave-assisted preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@methyl cellulose as a new nanobiomagnetic photocatalyst for photodegradation of metronidazole. *Int. J. Biol. Macromol.*, 154, 1036-1049.
- [29]. Duan, C., Liu, C., Meng, X., Gao, K., Lu, W., Zhang, Y., Dai, L., Zhao, W., Xiong, C., Wang, W., Liu, Y., Ni, Y., 2020. Facile synthesis of Ag NPs@ MIL-100(Fe)/guar gum hybrid hydrogel as a versatile photocatalyst for wastewater remediation: photocatalytic degradation, water/oil separation and bacterial inactivation. *Carbohydr. Polym.*, 230, 115642.
- [30]. Qiu, J., Zheng, W., Yuan, R., Yue, C., Li, D., Liu, F., Zhu, J., 2020. A novel 3D nanofibrous aerogel-based MoS<sub>2</sub>@Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst for water remediation and hydrogen evolution under simulated solar irradiation. *Appl. Catal. B Environ.*, 264, 118514.
- [31]. Pang, X., Skillen, N., Gunaratne, N., Rooney, D.W., Robertson, P.K.J., 2021. Removal of phthalates from aqueous solution by semiconductor photocatalysis: a review. *J. Hazard Mater.*, 402, 123461.
- [32]. Parul, Kaur, K., Badru, R., Singh, P.P., Kaushal, S., 2020. Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: a review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 8, 103666.
- [33]. Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.*, 44 (10), 2997-3027.
- [34]. Geng, C., Liang, Z., Cui, F., Zhao, Z., Yuan, C., Du, J., Wang, C., 2020. Energy-saving photodegradation of three fluoroquinolone antibiotics under VUV/UV irradiation: kinetics, mechanism, and antibacterial activity reduction. *Chem. Eng. J.*, 383, 123145.
- [35]. Ramírez, J.I.D.L., Villegas, V.A.R., Sicairos, S.P., Guevara, E.H., Perea, M.D.C.B., Sánchez, B.L., 2020. Synthesis and characterization of zinc peroxide nanoparticles for the photodegradation of nitrobenzene assisted by UV-light. *Catalysts*, 10 (9), 1041.
- [36]. Zhong, R., Zhong, Q., Huo, M., Yang, B., Li, H., 2020. Preparation of biocompatible nanoZnO/chitosan microspheres with multi-functions of antibacterial, UV-shielding and dye photodegradation. *Int. J. Biol. Macromol.*, 146, 939-945.

- [37]. Tang, C., Huang, X., Wang, H., Shi, H., Zhao, G., 2020. Mechanism investigation on the enhanced photocatalytic oxidation of nonylphenol on hydrophobic TiO<sub>2</sub> nanotubes. *J. Hazard Mater.*, 382, 121017.
- [38]. Zhang, X., Wang, J., Dong, X.X., Lv, Y.K., 2020. Functionalized metal-organic frameworks for photocatalytic degradation of organic pollutants in the environment. *Chemosphere*, 242, 125144.
- [39]. Abdelhaleem, A., Chu, W., Farzana, S., 2020. Diphenamid photodegradation using Fe (III) impregnated N-doped TiO<sub>2</sub>/sulfite/visible LED process: influence of wastewater matrix, kinetic modeling, and toxicity evaluation. *Chemosphere*, 256, 127094.
- [40]. Tolosana-Moranchel, A., Faraldos, M., Bahamonde, A., 2020. Assessment of an intrinsic kinetic model for TiO<sub>2</sub>-formic acid photodegradation using LEDs as a radiation source. *Catal. Sci. Technol.*, 10, 6198-6211.
- [41]. Revathi, J., Abel, M.J., Archana, V., Sumithra, T., Thiruneelakandan, R., Joseph prince, J., 2020. Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ni-doped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by chemical coprecipitation technique for photo-degradation of organic dyestuffs under direct sunlight. *Phys. B Condens. Matter.*, 587, 412136.
- [42]. Singh, J., Kumar, S., Rishikesh, Manna A.K., Soni, R.K., 2020. Fabrication of ZnO-TiO<sub>2</sub> nanohybrids for rapid sunlight driven photodegradation of textile dyes and antibiotic residue molecules. *Opt. Mater.*, 107, 110138.
- [43]. Jerlin Jose, Y., Manjunathan, M., Joseph Selvaraj, S., 2017. Highly photocatalyst efficient in LEDs/solar active and reusable: Sm-ZnO-Ag nanoparticles for methylene blue degradation. *J. Nanostructure Chem.*, 7, 159-271.
- [44]. Sergejevs, A., Clarke, C.T., Allsopp, D.W.E., Marugan, J., Jaroenworoluck, A., Singhapong, W., Manpetch, P., Timmers, R., Casado, C., Bowen, C.R., 2017. A calibrated UV-LED based light source for water purification and characterization of photocatalysis. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 16, 1690-1699.
- [45]. Nath, I., Chakraborty, J., Heynderickx, P.M., Verpoort, F., 2018. Engineered synthesis of hierarchical porous organic polymers for visible light and natural sunlight induced rapid degradation of azo, thiazine and fluorescein-based dyes in a unique mechanistic pathway. *Appl. Catal. B Environ.*, 227, 102-113.
- [46]. Neelgund, G.M., Oki, A., 2020. ZnO conjugated graphene: an efficient sunlight driven photocatalyst for degradation of organic dyes. *Mater. Res. Bull.*, 129, 110911.
- [47]. Puga, F., Navío, J.A., Hidalgo, M.C., 2021. Enhanced UV and visible light photocatalytic properties of synthesized AgBr/SnO<sub>2</sub> composites. *Separ. Purif. Technol.*, 257, 117948.

- [48]. Vijayaraghavan, T., Bradha, M., Babu, P., Parida, K.M., Ramadoss, G., Vadivel, S., Selvakumar, R., Ashok, A., 2020. Influence of secondary oxide phases in enhancing the photocatalytic properties of alkaline earth elements doped  $\text{LaFeO}_3$  nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solid.*, 140, 109377.
- [49]. Wei, X., Wang, P., Fu, H., Zhao, C., Wang, C.C., 2020. Boosted photocatalytic elimination toward Cr (VI) and organic pollutants over BUC-21/ $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  under LED visible light. *Mater. Res. Bull.*, 129, 110903.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>:

### Νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου (MgO)

#### 3.1. Εισαγωγή

Τα νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου (MgO) έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον μεταξύ των νανοσωματιδίων οξειδίων μετάλλων, λόγω της εξαιρετικής βιοσυμβατότητας, της μη τοξικότητας και της ισχυρής σταθερότητάς τους υπό διάφορες συνθήκες [1]. Επιπλέον, η Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (FDA) θεωρεί το οξείδιο του μαγνησίου ασφαλές για ανθρώπινη κατανάλωση [2]. Τα νανοσωματίδια MgO διαθέτουν πλεονεκτικές φυσικοχημικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένου του ενισχυμένου ιοντικού χαρακτήρα, της αυξημένης ειδικής επιφάνειας, των μοναδικών κρυσταλλικών δομών και των κενών θέσεων οξυγόνου [3-4]. Τα νανοσωματίδια MgO μπορούν να συντεθούν χρησιμοποιώντας διάφορες φυσικοχημικές τεχνικές, όπως sol-gel [5], υποβοηθούμενη από μικροκύματα [6], διαλυτοθερμική (solvothermal)/υδροθερμική (hydrothermal) [7], καύση [8], καταβύθιση [9], φιλική προς το περιβάλλον «πράσινη» σύνθεση [10], μέθοδο εναπόθεσης ατμών [11], κλπ. Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την παρασκευή νανοσωματιδίων MgO με μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών και ενισχυμένη ειδική επιφάνεια, χαρακτηριστικά που είναι γνωστό ότι ενισχύουν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα προς την αποδόμηση των οργανικών χρωστικών υπό την επίδραση ακτινοβολίας [12-13] (Πίνακας 3.1). Μεταξύ των προσεγγίσεων που χρησιμοποιούνται, η μέθοδος καταβύθισης βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη σύνθεση νανοσωματιδίων, καθώς είναι εύκολη, οικονομικά αποδοτική και χρήσιμη για παραγωγή μεγάλης κλίμακας [14].

**Πίνακας 3.1. Σύγκριση διαφόρων συνθετικών προσεγγίσεων για την παραγωγή νανοσωματιδίων MgO, σχετικά με το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών και την ειδική επιφάνεια.**

Μέθοδος σύνθεσης	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)
Sol-gel <sup>[15]</sup>	12-13	-
Sol-gel υποβοηθούμενη από μικροκύματα <sup>[16]</sup>	9.5-10.5	243.2
Sol-gel υποβοηθούμενη από υπερήχους <sup>[17]</sup>	19.2	-
Τροποποιημένη θερμική/sol-gel <sup>[18]</sup>	23.6	257.3
Χημική στερεάς κατάστασης <sup>[13]</sup>	10.5	213
Ακτινοβόληση μικροκυμάτων <sup>[19]</sup>	16	70
Καταβύθιση <sup>[20]</sup>	25	216.9

### 3.2. Διακριτά χαρακτηριστικά του νανοδομημένου οξειδίου του μαγνησίου

Τα τελευταία είκοσι χρόνια, το οξείδιο του μαγνησίου έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον μεταξύ των μη μαγνητικών οξειδίων λόγω της παρουσίας αρκετών αξιοσημείωτων φαινομένων μέσα στις νανοδομές του. Το MgO ξεχωρίζει ανάμεσα σε διάφορα συστήματα μη μαγνητικών οξειδίων ως ένα κρίσιμο υλικό στην τεχνολογία. Αυτό αποδίδεται κυρίως στην απλή κρυσταλλική του δομή και στην απουσία ηλεκτρονίων d-τροχιακών. Αυτά τα χαρακτηριστικά συμβάλλουν σημαντικά στην κατανόηση διαφόρων φυσικών [21] και χημικών συμπεριφορών [22].

Ενώ το συμβατικό MgO σε χύδην μορφή παρουσιάζεται ως μια εξαιρετικά μονωτική ουσία με ένα οπτικό ενεργειακό χάσμα περίπου 7.6 eV [23], οι νανοδομές του εμφανίζουν μεταβαλλόμενες ιδιότητες οπτικού ενεργειακού χάσματος. Για παράδειγμα, τα νανοσωματίδια MgO μεγέθους 7 nm εμφανίζουν ένα οπτικό ενεργειακό χάσμα 2.8 eV [23], ενώ οι μονοδιάστατες νανοδομές οξειδίου του μαγνησίου παρουσιάζουν ένα οπτικό ενεργειακό χάσμα ίσο με 3.2 eV [24]. Ομοίως, οι νανοκύβοι MgO εμφανίζουν ένα συγκρίσιμο οπτικό ενεργειακό χάσμα (3.2 eV) [25].

Παρά το ότι η διηλεκτρική σταθερά του χύδην MgO και των λεπτών υμενίων είναι περίπου 10 [26], το υλικό παρουσιάζει σημαντικά ενισχυμένες διηλεκτρικές σταθερές με βάση τη συγκεκριμένη μορφολογία των νανοδομών του [27].

Η εξαρτώμενη από το spin ανάκλαση ηλεκτρονίων έχει τεκμηριωθεί σε λεπτά υμένα MgO που αναπτύχθηκαν σε υπόστρωμα Fe. Η ανακλαστικότητα των ηλεκτρονίων εμφανίζει κβαντική παρέμβαση, οδηγώντας στον προσδιορισμό δύο ενεργειακών ζωνών MgO με συμμετρία  $\Delta_1$  στην διεξαχθείσα έρευνα [28].

Επιπλέον, οι δομές βασισμένες στο MgO παρουσιάζουν αντιστατική εναλλαγή [29]. Πιο συγκεκριμένα, αναφορές υποδεικνύουν την παρουσία σιδηρομαγνητισμού σε συνδυασμό με χαρακτηριστικά πολυεπίπεδης εναλλαγής σε πυκνωτές οξειδίου του μαγνησίου [30]. Σε περιβάλλοντα θερμοκρασίας, ευρέος φάσματος εκπομπές λέιζερ που κυμαίνονται από κοντά υπεριώδη έως μπλε-πράσινες έχουν παρατηρηθεί σε μικροκρυστάλλους MgO που σχηματίστηκαν μέσω μιας στερεάς φάσης αντίδρασης μεταξύ SiO και Mg στους 450°C σε ατμόσφαιρα Ar [31]. Η φωταύγεια αποτελεί ένα ακόμη παρατηρούμενο φαινόμενο στις νανοκρυστάλλους MgO [32]. Διάφορες μορφές φωταύγειας, συμπεριλαμβανομένης της φωτοφωταύγειας [33], της ηλεκτροφωταύγειας [34], της ακτινοφωταύγειας [35] και της θερμοφωταύγειας [36], έχουν επίσης αναφερθεί στις νανοδομές του οξειδίου του μαγνησίου.

Αυτά τα φαινόμενα παρατηρούνται όχι μόνο σε μειωμένες διαστάσεις αλλά και όταν συσσωρεύονται ελαττώματα μέσα σε αυτό το υλικό. Για παράδειγμα, ο μαγνητισμός παρατηρείται σε λεπτά υμένα και νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου, ο οποίος αποδίδεται σε επιφανειακά και εκτεταμένα ελαττώματα [37]. Επιπλέον, οι φωταυγείς ιδιότητες των νανοδομών MgO μπορούν να προσαρμοστούν με τον έλεγχο των καταστάσεων ελαττωμάτων μέσα στο υλικό [38].

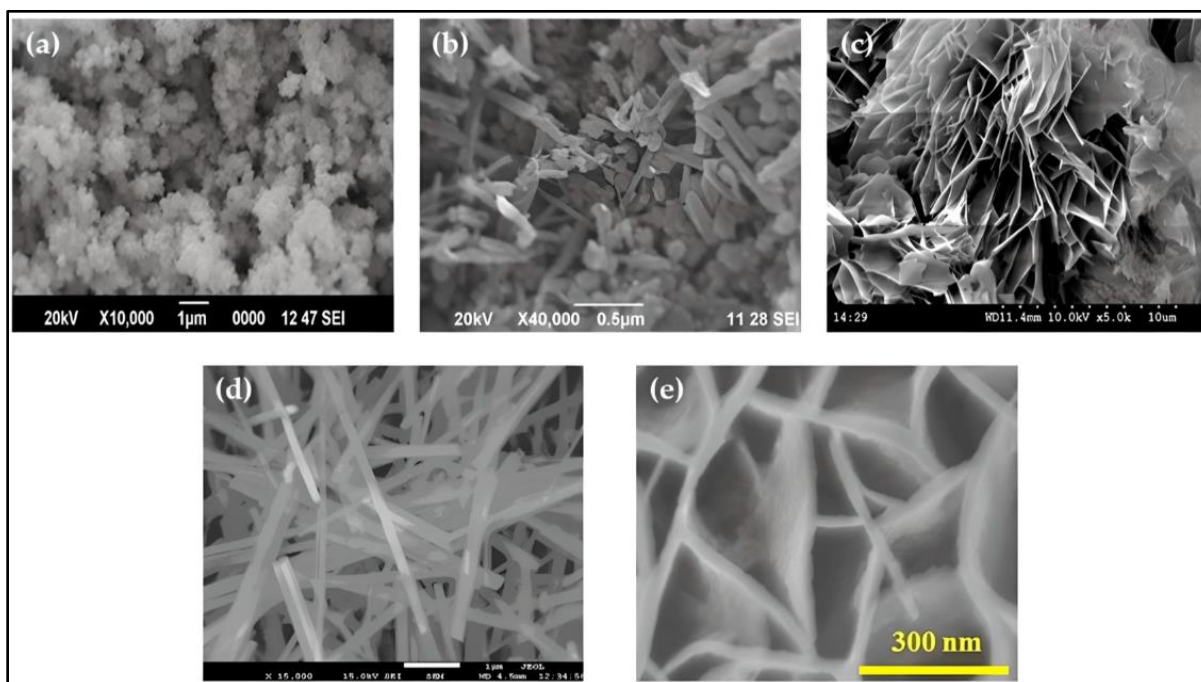


Η καταφωταύγεια αποτελεί ένα ακόμη σημαντικό φαινόμενο που παρουσιάζεται στις νανοδομές βασισμένες στο MgO και χρησιμεύει ως μια οδός για την πιθανή χρήση ως αισθητήρας αερίων [39].

### 3.3. Συνθετικές προσεγγίσεις για την παραγωγή νανοσωματιδίων MgO

Όπως προαναφέρθηκε, διάφορες μέθοδοι υπάρχουν για την παραγωγή νανοδομημένου οξειδίου του μαγνησίου. Πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες είναι οι χημικές και οι βιολογικές τεχνικές σύνθεσης, γνωστές και ως μέθοδοι «από κάτω προς τα πάνω» (bottom-up) [40]. Μεταξύ των χημικών μεθόδων, η τεχνική sol-gel ξεχωρίζει ως μια κοινώς χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την παρασκευή νανοδομών MgO, λόγω της ικανότητάς της να παράγει υψηλότερη απόδοση προϊόντος, της απλότητας της διαδικασίας της και των ελάχιστων απαιτήσεων θερμοκρασίας [41]. Η προτίμηση για τις bottom-up μεθόδους έγκειται στον ανώτερο έλεγχο που παρέχει πάνω στο μέγεθος και το σχήμα των νανοδομών [42] (Εικόνα 3.1). Κρίσιμη για αυτή την προσέγγιση είναι η πυρηνογένεση, καθώς και η ανάπτυξη κρυστάλλων, μέσω της έκρηξης πυρηνογένεσης LaMer. Μηχανισμοί όπως η ωρίμανση Ostwald [43] ή η συνένωση [44] εξηγούν την επακόλουθη μεγέθυνση των σωματιδίων [45].

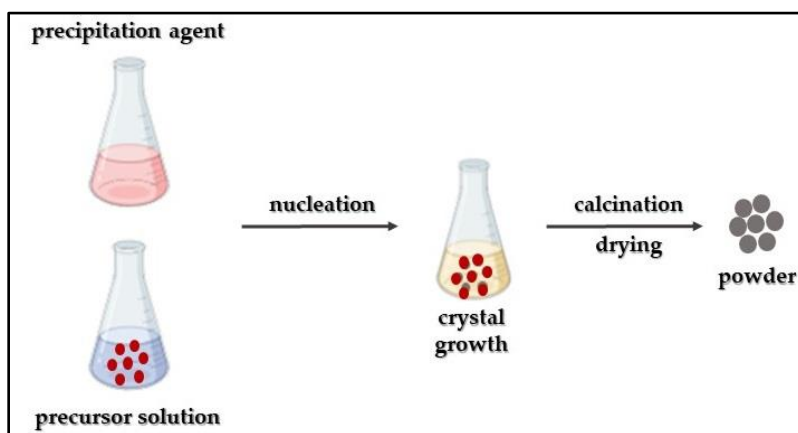
Ωστόσο, το MgO μπορεί επίσης να συντεθεί μέσω διαφόρων φυσικών τεχνικών («από πάνω προς τα κάτω»-top down), όπως η μέθοδος εναπόθεσης ατμών [46], η ακτινοβολία με χρήση πλάσματος [47], και η ακτινοβολία με χρήση υπερήχων [48]. Συνήθως, αυτές οι μέθοδοι απαιτούν υψηλή εισροή ενέργειας και απαιτητικό εξοπλισμό για την επίτευξη της παραγωγής νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου.



**Εικόνα 3.1. Διαφορετικές μορφολογίες δομών νανο-MgO: (a) νανοσωματίδια, (b) νανοράβδοι, (c) νανοφιλάδες, (d) νανσύρματα και (e) νανοφύλλα [14].**

### 3.3.1. Συνθετική προσέγγιση συν-καταβύθισης

Αυτή η συνθετική προσέγγιση βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην σύνθεση νανοσωματιδίων (Εικόνα 3.2). Βασίζεται στην καταβύθιση ως τον θεμελιώδη της μηχανισμό και σχετίζεται κυρίως με σύνθεση σε υγρή φάση [49], περιστασιακά περιλαμβάνοντας σύνθεση σε αέρια φάση [50]. Το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) χρησιμεύει ως τυπικός παράγοντας καταβύθισης σε αυτή την προσέγγιση [51]. Η υποκείμενη ιδέα περιλαμβάνει την εναρμόνιση μιας αντίδρασης καταβύθισης που περιλαμβάνει δύο κύριες διεργασίες: (α) πυρηνογένεση και (β) την ανάπτυξη των πυρήνων [52]. Συνήθως, κρίνεται βάσει τριών θεμελιωδών αρχών: (i) επίτευξη μονο-πυρηνογένεσης και ομοιογενούς ανάπτυξης μέσω διάχυσης, (ii) πυρηνογένεση, ανάπτυξη και συσσωμάτωση μικρότερων υπομονάδων, και (iii) πολλαπλές πυρηνογένεσεις και επακόλουθη ανάπτυξη ωρίμανσης Ostwald [53]. Η ακριβής συγκέντρωση του κρίσιμου διαλύτη που ξεκινά αυτή τη διαδικασία επηρεάζει σημαντικά την τυπική διαδικασία, όπου η διάχυση του διαλύτη στην επιφάνεια προάγει την ανάπτυξη. Επιπλέον, είναι απαραίτητο να διαχωριστούν σαφώς αυτές οι δύο διαδικασίες. Το παραγόμενο ίζημα υποβάλλεται στη συνέχεια σε διαδικασίες πλύσης και ξήρανσης.



*Εικόνα 3.2. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO χρησιμοποιώντας την προσέγγιση της συν-καταβύθισης [14].*

Στην έρευνά τους, ο Kumar και η ομάδα του [54] χρησιμοποίησαν την προσέγγιση συν-καταβύθισης, χρησιμοποιώντας το νιτρικό μαγνήσιο  $[Mg(NO_3)_2]$  ως πρόδρομη ένωση και διάλυμα  $NH_4OH$  ως τον παράγοντα καταβύθισης, παράγοντας σωματίδια με μέσο μέγεθος περίπου 11 nm.

Επιπλέον, ο Karthikeyan και η ομάδα του [55] διεξήγαγαν έρευνα εξετάζοντας την επίδραση της συγκέντρωσης της πολυαιθυλενογλυκόλης στις χαρακτηριστικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου που συντέθηκαν μέσω της προσέγγισης συν-καταβύθισης. Το  $Mg(NO_3)_2$  χρησίμευσε ως πρόδρομη ένωση και το NaOH ως ο παράγοντας καταβύθισης. Η ανάλυση XRD αποκάλυψε ότι η χρήση PEG (πολυαιθυλενογλυκόλης) σχεδόν διπλασίασε το μέγεθος των κρυσταλλιτών σε σύγκριση με τα καθαρά νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου (8.62 nm σε σύγκριση με 14.76-15.78 nm). Επιπλέον, οι εμφανείς

διαφορές στη μορφολογία αποδόθηκαν στην παρουσία της PEG. Επίσης, τα καθαρά νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου παρουσίασαν μια σφαιρική δομή, ενώ τα νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου που τροποποιήθηκαν με πολυαιθυλενογλυκόλη παρουσίασαν μια δομή τύπου νιφάδας.

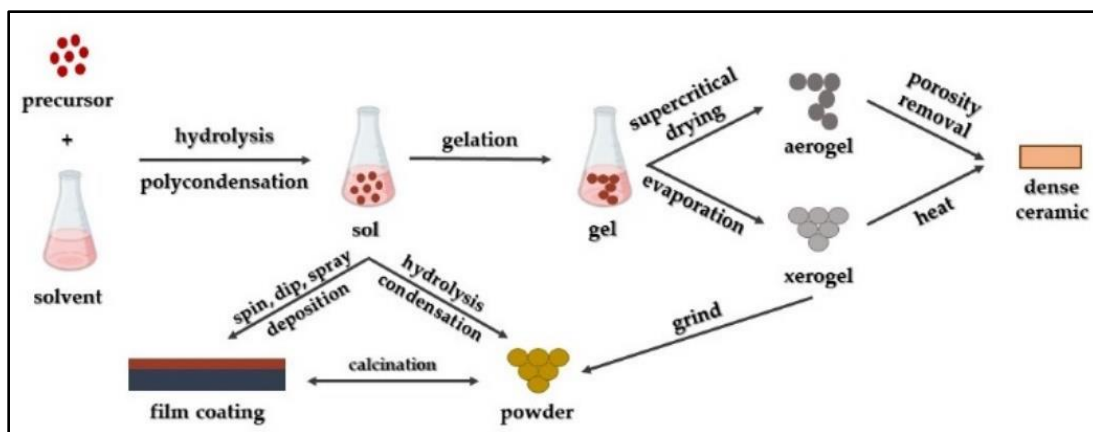
Επιπρόσθετα, οι Tandon και Chauhan [56] συνέθεσαν νανοσωλήνες οξειδίου του μαγνησίου χρησιμοποιώντας  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  και  $\text{NaOH}$ , προσδιορίζοντας ένα μέσο κρυσταλλικό μέγεθος ίσο με 34.04 nm. Οι παρατηρήσεις FESEM παρουσίασαν μια σωληνοειδή μορφολογία, που χαρακτηρίζεται από εξωτερική διάμετρο περίπου 78 nm και εσωτερική διάμετρο 31 nm. Επιπλέον, ανέφεραν ένα ενεργειακό χάσμα 5.73 eV.

Τέλος, ο Yadav και οι συνεργάτες του [57] συνέθεσαν νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου μέσω μιας απλής και χαμηλού κόστους χημικής προσέγγισης συν-καταβύθισης, ακολουθούμενης από απόπτηση σε διάφορες θερμοκρασίες (350°C, 450°C και 550°C). Τα δεδομένα ανάλυσης XRD έδειξαν ότι τα παρασκευασμένα δείγματα παρουσίασαν μεγέθη μικρότερα από 20 nm και διατήρησαν καθαρή φάση. Μια ενδιαφέρουσα μετάβαση από εξαγωνικά νανοσωματίδια  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  σε διακριτά κυβικής δομής νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου παρατηρήθηκε, καθώς οι θερμοκρασίες απόπτησης αυξάνονταν προοδευτικά.

### 3.3.2. Συνθετική προσέγγιση sol-gel

Η προσέγγιση sol-gel αποτελεί μια θεμελιώδη συνθετική μέθοδο, που στοχεύει στη δημιουργία νέων δομών, εστιάζοντας κυρίως στα μεταλλικά οξείδια και παρόμοια ανόργανα υλικά μέσω της χρήσης ενός ανόργανου προδρόμου και ενός οργανικού διαλύτη [58]. Συνδυάζοντας τα αλκοξείδια μετάλλων με κατάλληλους διαλύτες και αντιδραστήρια, σχηματίζονται ομοιογενή διαλύματα, τα οποία στη συνέχεια εξελίσσονται σε κολλοειδείς αναρτήσεις (sol) και προχωρούν σε ολοκληρωμένα δίκτυα μέσω πολυσυμπύκνωσης (gel) [59]. Αυτά τα δίκτυα μετατρέπονται στη συνέχεια σε ξηρογέλες (xerogels) ή αερογέλες (aerogels), ανάλογα με τη συγκεκριμένη διαδικασία ξήρανσης που χρησιμοποιείται (Εικόνα 3.3). Οι Sutapa και οι συνεργάτες τους [60] χρησιμοποίησαν ως πρόδρομη ένωση και παράγοντα συμπλοκοποίησης την ίδια ένωση, προκειμένου να συνθέσουν νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου. Η μελέτη τους ασχολήθηκε με την πίεση, την παραμόρφωση και την κρυσταλλική ενέργεια, επιτυγχάνοντας την ανάπτυξη κυβικών κρυστάλλων. Αυτά τα ευρήματα επιβεβαιώθηκαν μέσω ανάλυσης SEM, όπου κατέγραψαν τη μεγαλύτερη τιμή συντελεστή υψής 0.98 στο κρυσταλλικό επίπεδο (222).

Επιπλέον, ο Wahab και η ομάδα του [61] ασχολήθηκαν με τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου χρησιμοποιώντας την προσέγγιση sol-gel, με τη χρήση  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  και  $\text{NaOH}$  ως πρόδρομη ένωση και παράγοντα καταβύθισης, αντίστοιχα. Οι μέθοδοι που περιεγράφηκαν στη μελέτη τους οδήγησαν στην παραγωγή νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου σε κυβική μορφή, με μέγεθος μεταξύ 50 και 60 nm.



Εικόνα 3.3. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO χρησιμοποιώντας την προσέγγιση sol-gel [14].

Αντίθετα, ο Boddu και οι συνεργάτες του [62] περιέγραψαν μια προσέγγιση για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου, που χαρακτηρίζονταν από κοραλλιογενή δομή, χρησιμοποιώντας ταινίες μαγνησίου ως πρόδρομη ένωση. Η προαναφερθείσα διαδικασία ξεκίνησε με το σχηματισμό διαλύματος μεθοξειδίου του μαγνησίου, ακολουθούμενο από υδρόλυση, υπερκρίσιμη ξήρανση και στη συνέχεια θερμική ενεργοποίηση. Ως αποτέλεσμα, παράχθηκαν σωματίδια με την περιγραφείσα δομή, που χαρακτηρίζονται από μέγεθος μεταξύ 200 και 300 nm.

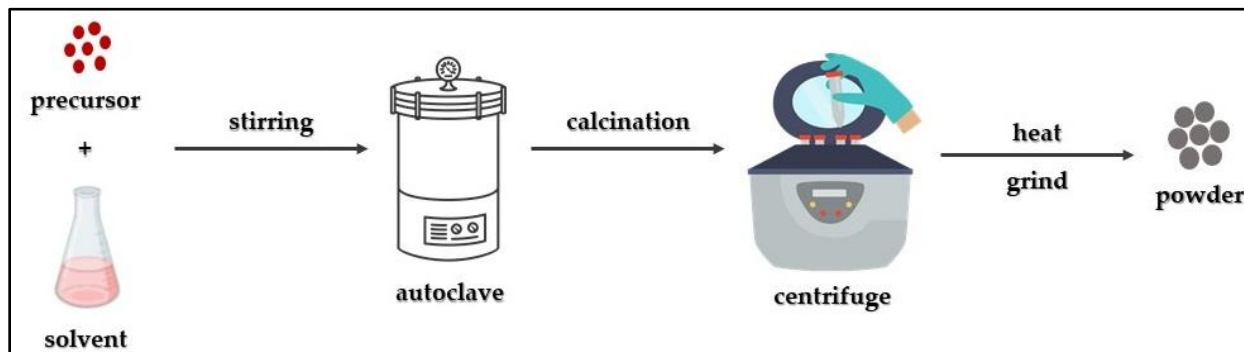
Επιπλέον, ο Dercz και η ομάδα του [63] διεξήγαγαν ανάλυση νανοσκόνης που προέκυψε από ξηρογέλη οξειδίου του μαγνησίου, το οποίο συντέθηκε μέσω μεθοξειδίου του μαγνησίου ως πρόδρομη ένωση, ακολουθούμενο από μεθανόλη και τολουόλιο. Ακολουθώντας τη μεθοδολογία που περιγράφεται στην έρευνά τους, πέτυχαν μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών 7.5 nm και συγκεκριμένη επιφάνεια ίση με 138 m<sup>2</sup>/g.

Νανοδομημένο οξείδιο του μαγνησίου συντέθηκε επίσης από τον Nassar και την ομάδα του [64], χρησιμοποιώντας μια συνδυαστική προσέγγιση sol-gel/καύσης. Χρησιμοποιώντας νιτρικό μαγνήσιο μαζί με διάφορα καύσιμα (ουρία, οξαλικό οξύ και κιτρικό οξύ), παρατήρησαν ότι η επιλογή του καυσίμου επηρέασε σημαντικά τόσο το μέγεθος των κρυσταλλιτών όσο και τη μορφολογία. Συγκεκριμένα, η χρήση κιτρικού οξέος οδήγησε στο μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών, περίπου 12 nm.

### 3.3.3. Διαλυτοθερμική/υδροθερμική συνθετική προσέγγιση

Η διαλυτοθερμική (solvothermal) μέθοδος αποτελεί μια από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για την ελεγχόμενη ανάπτυξη κρυστάλλων διάφορων υλικών [65]. Αυτή η τεχνική περιλαμβάνει την τοποθέτηση μιας πρόδρομης ένωσης και ενός κατάλληλου διαλύτη σε ένα αυτόκλειστο υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, με αποτέλεσμα τη σύνθεση των επιθυμητών προϊόντων [66]. Αυτές οι συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία και πίεση), διευκολύνουν την παραγωγή υλικών με βελτιωμένη κρυσταλλικότητα [67]. Στο πλαίσιο του ορισμού της μεθόδου "solvothermal" που

περιλαμβάνει τη χρήση διαλύτη εκτός από το νερό, όπως αλκοόλες ή διάφορους οργανικούς και ανόργανους διαλύτες. Εναλλακτικά, όταν το νερό χρησιμοποιείται ως διαλύτης, η μέθοδος ορίζεται ως υδροθερμική (hydrothermal) (Εικόνα 3.4).



*Εικόνα 3.4. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO χρησιμοποιώντας την υδροθερμική προσέγγιση [14].*

Ο Devaraja και η ομάδα του [68] περιέγραψαν την παραγωγή νανοκρυσταλλικών νανοσωματιδίων οξειδίου μαγνησίου, το οποίο παρασκευάστηκε από  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  και NaOH. Η προαναφερθείσα διαδικασία οδήγησε στην παραγωγή πορωδών νανοσωματιδίων οξειδίου μαγνησίου με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών 25 nm. Ανάμεσα στις ιδιότητες που παρατηρήθηκαν ήταν και η τιμή ενεργειακού διακένου ίσου με 5.5 eV.

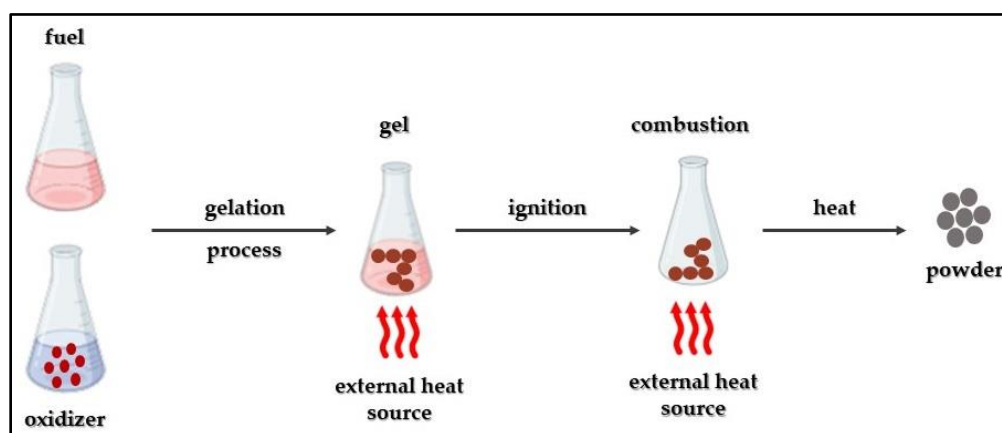
Στη συνέχεια, ο Al-Hazmi και οι συνεργάτες του [69] πραγματοποίησαν τη σύνθεση νανονημάτων μέσω απευθείας αντίδρασης, χρησιμοποιώντας  $Mg(CH_3COO)_2$  και ουρία. Τα νανονήματα που προέκυψαν εμφάνισαν μέση διάμετρο ίση με 6 nm και μήκος που μετρήθηκε μέσω ανάλυσης TEM περίπου 10 nm.

Σε μια άλλη μελέτη, ο Ding και η ερευνητική του ομάδα [70] περιέγραψαν την παραγωγή ράβδων και σωλήνων υδροξειδίου μαγνησίου, ακολουθούμενη από την παραγωγή νανοσωματιδίων οξειδίου μαγνησίου μέσω θερμικής αποσύνθεσης. Η ομάδα έδειξε ότι η υδροθερμική προσέγγιση ευνοεί τον σχετικά εύκολο έλεγχο του μεγέθους των κρυσταλλιτών, του σχήματος και της δομής. Χρησιμοποιώντας σκόνη μαγνησίου, θειικό μαγνήσιο ή νιτρικό μαγνήσιο προέκυψαν διάφορες μορφολογίες (συμπεριλαμβανομένων ράβδων, πλακιδίων και βελόνων), λόγω των διακυμάνσεων στις πειραματικές συνθήκες. Τα σωματίδια που προέκυψαν παρουσίαζαν διαστάσεις από 20 έως 600 nm, παρουσιάζοντας εξαιρετικά ενισχυμένη ειδική επιφάνεια ( $>100 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Επιπλέον, ο Rukh και οι συνεργάτες του [71] χρησιμοποίησαν σκόνη μαγνησίου ως πρόδρομη ένωση στη μελέτη τους, ενώ χρησιμοποίησαν υπεροξείδιο του υδρογόνου και απιονισμένο νερό ως μέσο αντίδρασης. Μέσω αυτής της προσέγγισης, κατέληξαν στην ανάπτυξη νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών ίσο με 18 nm.

### 3.3.4. Συνθετική προσέγγιση καύσης

Η μέθοδος καύσης (combustion) (Εικόνα 3.5) αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη προσέγγιση για τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων μετάλλων, δεδομένης της αποτελεσματικότητας και της οικονομικής αποδοτικότητάς της [72]. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει δύο κύριες προσεγγίσεις: την αυτο-πολλαπλασιαζόμενη σύνθεση και τη σύνθεση με καύση όγκου [73]. Η αυτο-πολλαπλασιαζόμενη σύνθεση περιλαμβάνει αυθόρμητες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που «πυροδοτούνται» από μια εξωτερική πηγή μεταξύ της πρόδρομης ένωσης (οξειδωτικού) και του αναγωγικού μέσου (καυσίμου), που αναμιγνύονται σε μοριακό επίπεδο σε ένα διάλυμα. Ο σχηματισμός στερεού προϊόντος λαμβάνει χώρα χωρίς πρόσθετη εισροή ενέργειας [74]. Από την άλλη πλευρά, στη σύνθεση καύσης όγκου, ολόκληρο το δείγμα θερμαίνεται μέχρι να ξεκινήσει η αντίδραση σε όλο τον όγκο του. Αυτή η προσέγγιση προετοιμασίας είναι πιο δύσκολη στον έλεγχο και είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για ασθενείς εξώθερμες αντιδράσεις που απαιτούν προθέρμανση πριν από την ανάφλεξη [75].



*Εικόνα 3.5. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO χρησιμοποιώντας την προσέγγιση καύσης [14].*

Ο Balakrishnan και η ομάδα του [76] χρησιμοποίησαν την προσέγγιση της καύσης διαλύματος για να συνθέσουν νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου, χρησιμοποιώντας  $Mg(NO_3)_2$  ως οξειδωτικό και ουρία ως καύσιμο. Αυτή η μέθοδος οδήγησε στην παραγωγή νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου που παρουσίαζαν κυβική δομή με μέγεθος κρυσταλλιτών  $\approx 22$  nm, όπως παρατηρήθηκε μέσω της ανάλυσης XRD. Η ανάλυση SEM έδειξε σφαιρικά νανοσωματίδια με ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους. Συγκεκριμένα, τα συντιθέμενα νανοσωματίδια εμφάνισαν διάκενο ζώνης ίσο με 2.9 eV, που διαφέρει από άλλες μελέτες.

Ο Rao και οι συν-ερευνητές [77] χρησιμοποίησαν τα ίδια αρχικά υλικά για τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου, με στόχο να διερευνήσουν τον αντίκτυπο της αναλογίας καυσίμου-οξειδωτικού. Τα ληφθέντα αποτελέσματα έδειξαν ότι μια υψηλότερη αναλογία καυσίμου οδήγησε σε μεγαλύτερα μεγέθη



κρυσταλλιτών (που κυμαίνονταν από 18 έως 53 nm), εκτός από την περίπτωση της αναλογίας 0.75, που πιθανώς αποδίδεται σε διακυμάνσεις στη θερμοκρασία ανάφλεξης, τον ρυθμό καύσης ή την ενθαλπία.

Επιπλέον, ο Therami και η ομάδα του [78] χρησιμοποίησαν το κιτρικό οξύ ως καύσιμο και εξέτασαν την επίδρασή του σε διάφορες παραμέτρους. Παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες αλλαγές: αύξηση του ενεργειακού διακένου (από 4.72 σε 5.35 eV) με υψηλότερες αναλογίες, μείωση του μεγέθους των σωματιδίων (από 35 σε 20 nm) με αυξημένες αναλογίες και ποικιλομορφία στη μορφολογία.

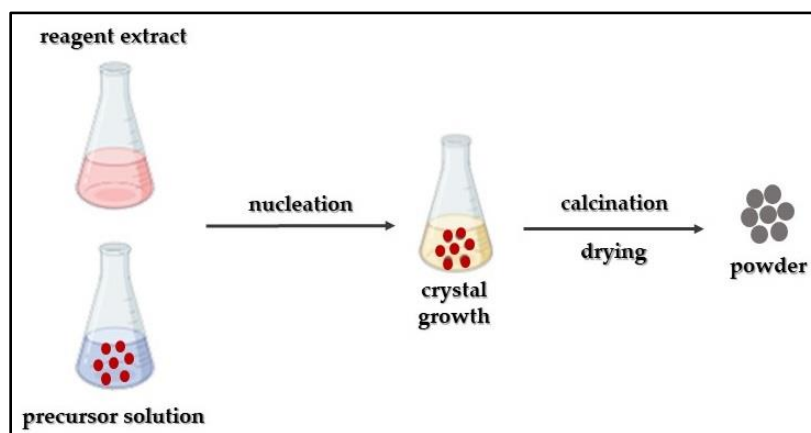
Επιπλέον, ο Kumar και οι συν-ερευνητές [79] συνέθεσαν νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου χρησιμοποιώντας διάλυμα  $Mg(NO_3)_2$  και εκχυλίσματα από φυτά (παρθένιο). Η μελέτη τους επικεντρώθηκε στην ανάλυση της επίδρασης της ποσότητας καυσίμου στο εύρος του ενεργειακού διακένου (5.3-5.45 eV) και στο μέγεθος κρυσταλλιτών (27-35 nm).

### 3.3.5. Βιοσύνθεση ή «πράσινη» συνθετική προσέγγιση

Η προσέγγιση γνωστή ως «πράσινη» σύνθεση ή βιοσύνθεση αντιπροσωπεύει μια νέα προσέγγιση στην παραγωγή νανοσωματιδίων, που χαρακτηρίζεται από ελάχιστες ή καθόλου προϋποθέσεις για συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης, όπως αυξημένη πίεση, θερμοκρασία ή υπερβολική χρήση ενέργειας, αποφεύγοντας τη χρήση τοξικών χημικών [80]. Ο πρωταρχικός στόχος είναι η μείωση της παραγωγής αποβλήτων και η προώθηση της βιώσιμης ανάπτυξης σε αυτό το πεδίο [81]. Αυτή η προσέγγιση χρησιμοποιεί μη τοξικά αντιδραστήρια, τα οποία περιλαμβάνουν μια ποικιλία ουσιών που κυμαίνονται από φυτικά υποστρώματα, δηλαδή φύλλα, μίσχους, φρούτα, άνθη, ρίζες, φλοιούς, κλπ. [82], μέχρι μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια, μύκητες και φύκια [83] ή βιομόρια, τα οποία περιλαμβάνουν DNA, πρωτεΐνες και ένζυμα, καθώς και βιταμίνες [84]. Τυπικά, το διπλά απιονισμένο νερό χρησιμεύει ως το κύριο μέσο εκχύλισης σε αυτή τη συνθετική διαδικασία. Στην ουσία, αυτή η προσέγγιση περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια: (i) ενεργοποίηση, (ii) ανάπτυξη και (iii) ολοκλήρωση της διαδικασίας (Εικόνα 3.6). Η βιοσύνθεση των νανοσωματιδίων βασίζεται σε διάφορες παραμέτρους αντίδρασης, συμπεριλαμβανομένης της συγκέντρωσης βιολογικών υποστρωμάτων, καθώς και του προδρόμου μετάλλου, της διάρκειας αντίδρασης, της θερμοκρασίας και του επιπέδου pH. Η τροποποίηση των προαναφερθέντων παραγόντων οδηγεί στη δημιουργία νανοσωματιδίων που ποικίλουν σε μέγεθος και δομή, επηρεάζοντας σημαντικά τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες και τις βιολογικές τους λειτουργικότητες [85]. Ωστόσο, παρά τα πλεονεκτήματά της, η προσέγγιση πράσινης σύνθεσης παρουσιάζει επίσης ορισμένα μειονεκτήματα.

Τα φυτά είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες βιολογικές πηγές για τη φιλική προς το περιβάλλον σύνθεση νανοσωματιδίων, λόγω της εύκολης προσβασιμότητας και συμβατότητάς τους με βιολογικά συστήματα. Η διαδικασία της βιοσύνθεσης νανοσωματιδίων με χρήση φυτών περιλαμβάνει διάφορες μεθόδους, όπως τη χρήση ζωντανών φυτών (ενδοκυτταρικά), φυτικών εκχυλισμάτων (εξωκυτταρικά) και φυτοχημικών. Μεταξύ αυτών των προσεγγίσεων, η σύνθεση μέσω φυτικών εκχυλισμάτων είναι η πιο

συχνά υιοθετημένη μέθοδος από πολλούς ερευνητές [86]. Τα φυτικά εκχυλίσματα περιλαμβάνουν μια ποικιλία φυτοχημικών και βιομορίων, όπως φλαβονοειδή, τερπενοειδή, φαινολικά οξέα, σαπωνίνες, μεθυλξανθίνες, πρωτεΐνες, ένζυμα, αλκαλοειδή και πολυσακχαρίτες. Αυτά τα συστατικά παρουσιάζουν πολυλειτουργικό χαρακτήρα ως αναγωγικοί, σταθεροποιητές, καλυπτικοί και χηλικοί παράγοντες κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων [87]. Ενώ ένας ακριβής μηχανισμός που θα μπορούσε να περιγράψει την ανάπτυξη νανοσωματιδίων μεταλλικών οξειδίων που χρησιμοποιούν φυτικά εκχυλίσματα παραμένει ασαφής, η βιβλιογραφία προτείνει δύο πιθανούς μηχανισμούς. Με βάση τον πρώτο πιθανό μηχανισμό, τα φυτοχημικά μέσα στο φυτικό εκχύλισμα αρχικά μειώνουν τα μεταλλικά άλατα σε μεταλλικά ιόντα. Στη συνέχεια, αυτά τα μεταλλικά ιόντα αντιδρούν με οξυγόνο, προερχόμενο είτε από αποδομημένα φυτοχημικά είτε από την ατμόσφαιρα, οδηγώντας στην παραγωγή ιόντων μεταλλικών οξειδίων [88]. Τα παραγόμενα ιόντα στη συνέχεια περνούν μέσα από μια φάση ανάπτυξης, σχηματίζοντας νανοσωματίδια οξειδίου μετάλλου που σταθεροποιούνται περαιτέρω από τα φυτοχημικά, αποτρέποντας τη συσσώρευσή τους [88]. Ένας εναλλακτικός μηχανισμός προτείνει τα φυτοχημικά να συνδέονται με τα μεταλλικά ιόντα, δημιουργώντας σύμπλοκα συντονισμού μετάλλων. Τα λαμβανόμενα σύμπλοκα στη συνέχεια υποβάλλονται σε θερμική αποικοδόμηση ή πύρωση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό νανοσωματιδίων οξειδίου μετάλλου [89].



**Εικόνα 3.6. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO χρησιμοποιώντας την προσέγγιση της βιοσύνθεσης [14].**

Στη μελέτη τους, ο Suresh και η ομάδα του [90] χρησιμοποίησαν ένα εκχύλισμα από το *Nephelium lappaceum L.* σε συνδυασμό με διπλά απιονισμένο νερό, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση νιτρικό μαγνήσιο. Οι έρευνές τους επιβεβαίωσαν την κυβική δομή του οξειδίου του μαγνησίου, με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών ίσο με 55 nm.

Στην έρευνά τους, ο Younis και οι συν-ερευνητές [91] χρησιμοποίησαν σκόνη *Rosa floribunda* διασκορπισμένη σε διπλά απιονισμένο νερό, χρησιμοποιώντας  $Mg(NO_3)_2$  ως πρόδρομη ένωση, με

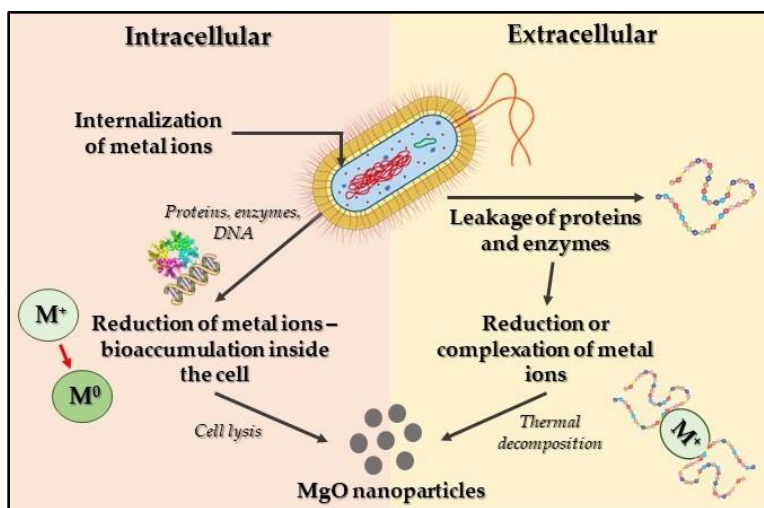


αποτέλεσμα νανοσωματίδια κυβικής δομής υψηλής καθαρότητας με κατά προσέγγιση μέγεθος 10 nm, όπως προσδιορίστηκε μέσω ανάλυσης TEM υψηλής ανάλυσης.

Ο Sharma και οι συνεργάτες του [92] χρησιμοποίησαν φυτο-υποβοηθούμενη σύνθεση με *Swertia chirayaita* ως αντιδραστήριο και  $Mg(NO_3)_2$  ως πρόδρομη ένωση, επιτυγχάνοντας το σχηματισμό νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου μεγέθους κάτω των 20 nm. Τα ευρήματά τους στο SEM απεικόνισαν αυτά τα νανοσωματίδια ως κυρίως σφαιρικά με μικρές διακυμάνσεις στο σχήμα.

Επιπλέον, ο Singh και η ερευνητική του ομάδα [93] συνέθεσαν σωματίδια νανο-MgO χρησιμοποιώντας εκχύλισμα φύλλων *R. arboreum*. Με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης, τα νανοσωματίδια MgO που συντέθηκαν παρουσίασαν ενισχυμένη βακτηριοκτόνο αποτελεσματικότητα έναντι των *E. coli*, *S. mutans* και *P. vulgaris*.

Οι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει διάφορους μικροοργανισμούς, παράλληλα με τα φυτά, για να παράγουν νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου. Πολυάριθμες έρευνες υπογραμμίζουν την ικανότητα ορισμένων βακτηριακών ειδών να παράγουν νανοσωματίδια μετάλλου ή οξειδίου μετάλλου. Η διαδικασία σύνθεσης αυτών των νανοσωματιδίων λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω ενδοκυτταρικών ή εξωκυτταρικών μηχανισμών (Εικόνα 3.7).

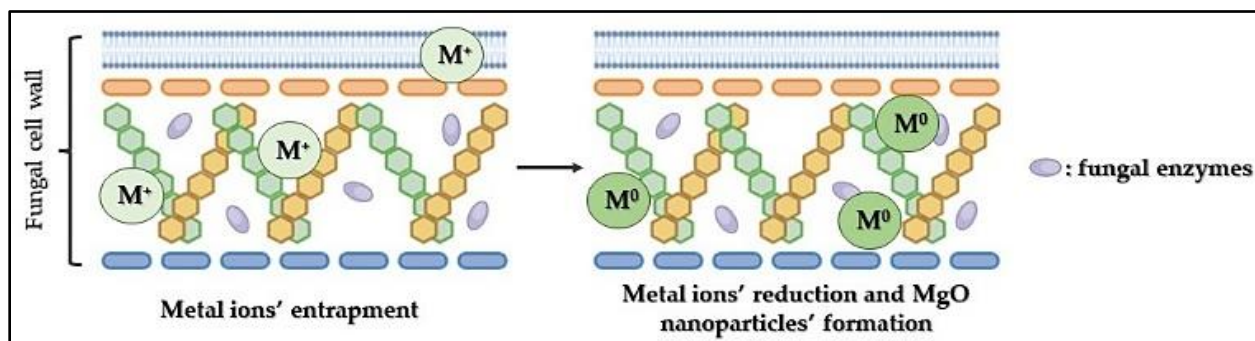


**Εικόνα 3.7. Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων MgO από βακτήρια περιλαμβάνει δύο μηχανισμούς: τον εξωκυτταρικό και τον ενδοκυτταρικό. Η εξωκυτταρική σύνθεση πραγματοποιείται καθώς τα πρόδρομα άλατα δεσμεύονται από εξωκυτταρικές πρωτεΐνες, ακολουθούμενη από την αναγωγή τους. Από την άλλη πλευρά, η ενδοκυτταρική σύνθεση λαμβάνει χώρα καθώς αυτά τα πρόδρομα άλατα μεταναστεύουν στην κυτταρική μεμβράνη και υφίστανται αναγωγή, η οποία καταλύεται από ενδοκυτταρικά ένζυμα [14].**

Ενδοκυτταρικά, τα μεταλλικά ιόντα αφομοιώνονται στα κύτταρα, υφίστανται αναγωγή που διευκολύνεται από διάφορα ένζυμα και πρωτεΐνες εντός του κυττάρου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό νανοσωματιδίων. Αντίθετα, στον εξωκυτταρικό μηχανισμό, τα ένζυμα και οι πρωτεΐνες που εκκρίνονται από βακτήρια

καταλύουν τη μείωση των μεταλλικών ιόντων για την παραγωγή νανοσωματιδίων. Επιπλέον, τα βακτηριακά ένζυμα και οι πρωτεΐνες παίζουν ρόλο στη σταθεροποίηση αυτών των νανοσωματιδίων [94]. Ωστόσο, ορισμένοι ερευνητές έχουν προτείνει έναν μη ενζυματικό μηχανισμό για τη μείωση των μεταλλικών ιόντων, προκειμένου να παραχθούν νανοσωματίδια [95]. Η προαναφερθείσα εναλλακτική συνθετική διαδικασία βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων μετάλλων και συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν στα βακτηριακά κυτταρικά τοιχώματα, οδηγώντας στη μείωση των μεταλλικών ιόντων σε νανοσωματίδια. Επιπλέον, αυτός ο μηχανισμός επηρεάζεται από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH και άλλες σχετικές συνθήκες [85].

Εκτός από τα βακτήρια, οι μύκητες αναγνωρίζονται ως ένας εξαιρετικά αποτελεσματικός βιολογικός πόρος για την παραγωγή νανοσωματιδίων μετάλλων και οξειδίων μετάλλων, κυρίως λόγω της σειράς των ενδοκυτταρικών ενζύμων που διαθέτουν. Η χρήση στελεχών μυκήτων για τη φιλική προς το περιβάλλον σύνθεση αυτών των νανοσωματιδίων δείχνει συγκρίσιμα μηχανιστικά μονοπάτια, τόσο ενδοκυτταρικά όσο και εξωκυτταρικά, όπως αναφέρεται στη βιοσύνθεση των νανοσωματιδίων που διευκολύνεται από τα βακτήρια (Εικόνα 3.8). Επιπλέον, οι μύκητες έχουν την ικανότητα να παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες νανοσωματιδίων σε σύγκριση με τα βακτήρια λόγω της ικανότητάς τους να εκκρίνουν αυξημένη συγκέντρωση βιοδραστικών μεταβολιτών, συμπεριλαμβανομένων ενζύμων και πρωτεϊνών, στα μέσα καλλιέργειας [94].



*Εικόνα 3.8. Προτεινόμενη διαδικασία που περιγράφει την παραγωγή νανοσωματιδίων MgO χρησιμοποιώντας εκχύλισμα μυκήτων [14].*

Τα φύκια, ως υδρόβιοι μικροοργανισμοί, φιλοξενούν ποικίλα φυτοχημικά όπως φλαβονοειδή και πολυφαινόλες, παρόμοια με εκείνα που βρίσκονται στα φυτικά εκχυλίσματα. Συνεπώς, η διαδικασία βιογενούς σύνθεσης νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου που χρησιμοποιεί φύκια ως βιολογική πηγή μοιράζεται ομοιότητες με τον μηχανισμό που αναφέρεται στη φυτική σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου. Εντός του μηχανισμού της συνθετικής οδού όπως περιγράφεται, τα φυτοχημικά λειτουργούν ως παράγοντες αναγωγής, σταθεροποίησης και χηλίωσης, παίζοντας καθοριστικό ρόλο στη βιοσύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου μετάλλου.

### 3.4. Εφαρμογές

Το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) είναι ένα εξαιρετικά ευέλικτο υλικό με εφαρμογές που καλύπτουν διάφορα πεδία όπως προσρόφηση, κατάλυση, κεραμικά, αντιβακτηριακά υλικά, βαφές και προϊόντα υπεραγωγών [96-98]. Το MgO χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο και σε εφαρμογές όπως η παραγωγή μπαταριών μαγνησίου, βιοαισθητήρων, αισθητήρων τοξικών μεταλλικών ιόντων, πυρίμαχων πρόσθετων, καθώς και στην επεξεργασία τοξικών λυμάτων [99-100]. Άλλα οξείδια μετάλλων όπως ZnO, CuO, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> και CoO<sub>2</sub> είναι επίσης διαδεδομένα σε αυτές τις εφαρμογές [100].

Τα νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου βρίσκουν εφαρμογές στη βιομηχανία και στη βιοϊατρική. Παρουσιάζουν ισχυρές αντιβακτηριακές ιδιότητες έναντι οργανισμών, όπως ο *Staphylococcus aureus* και αντιμικροβιακές ιδιότητες κατά των παθογόνων βακτηρίων των φυτών. Επιπλέον χρησιμοποιούνται για τη ρόφηση ιόντων ουρανίου, σε καταλύσεις, σε μπαταρίες ιόντων λιθίου και στη διαχείριση τοξικών αποβλήτων. Αυτά τα νανοσωματίδια είναι εξαιρετικά διαβρωτικά από τη φύση τους, επομένως η χρήση τους στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας και της αεροδιαστημικής παρεμποδίστηκε, αλλά τεχνικές όπως η επιμετάλλωση, η επίστρωση μετατροπής, κ.α. έχουν επιτρέψει την αναζωπύρωση της χρήσης τους στους τομείς αυτούς [98].

Τα νανοσωματίδια οξειδίου μετάλλου έχουν κρίσιμο ρόλο στην προστασία του περιβάλλοντος μέσω της αντιμετώπισης διαφόρων μορφών ρύπανσης, συμπεριλαμβανομένων των λυμάτων, των βιομηχανικών και οικιακών απορριμμάτων, της μόλυνσης του εδάφους και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [98]. Είναι σημαντικό ότι αυτά τα νανοσωματίδια MgO εμφανίζουν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, αποδομώντας αποτελεσματικά τη βαφή ροδαμίνη Β κάτω από το υπεριώδες φως. Η ανταπόκρισή τους σε αλλαγές του pH και στη φόρτωση καταλύτη προσθέτει ευελιξία στην απόδοσή τους και η αναγνώριση των ριζών •OH ως τα κύρια δραστικά είδη παρέχει πολύτιμες πληροφορίες. Επομένως, τα παρασκευασμένα νανοσωματίδια MgO μπορούν να χρησιμεύσουν ως πολλά υποσχόμενοι καταλύτες για αποτελεσματικές διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων [99].

Η καθαρή μορφή της νανοσκόνης του οξειδίου του μαγνησίου χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των μηχανικών και κατασκευαστικών ιδιοτήτων των κραμάτων αλουμινίου. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου βρίσκουν εφαρμογή και στην κατασκευή πυραύλων και στην παραγωγή συμπληρωμάτων διατροφής [98].

#### 3.4.1. Εφαρμογές ως φωτοκαταλύτες

Νανοϋλικά όπως TiO<sub>2</sub>, ZnO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> και WO<sub>3</sub> χρησιμοποιούνται συνήθως ως φωτοκαταλύτες. Ωστόσο, το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) διακρίνεται λόγω της μη τοξικής φύσης του,

της ευρείας διαθεσιμότητας και των εξαιρετικών φυσικών, χημικών και οπτο-ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του [99].

Ερευνητές [97,101] έχουν αναφέρει την αποτελεσματική φωτοχημική αποικοδόμηση του μπλε του μεθυλενίου και του κόκκινου του Κονγκό χρησιμοποιώντας νανοδομές MgO που συντίθενται μέσω υδροθερμικών οδών και υποβοηθούμενων από μικροκύματα. Επιπρόσθετα, έχει αξιολογηθεί η φωτοκαταλυτική δράση του MgO που παράγεται μέσω θερμικής αποσύνθεσης έναντι του πορτοκαλιού μεθυλίου. Μελέτες έχουν επίσης διερευνήσει την αποικοδόμηση του πορτοκαλιού μεθυλίου χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια MgO που συντίθενται μέσω της μεθόδου λιωμένου άλατος [97].

Ένα ακόμη παράδειγμα είναι ο Demirçi και οι συν-ερευνητές του [96,102] μελέτησαν τον ρυθμό φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του διαλύματος μπλε του μεθυλενίου ( $6 \cdot 10^{-6}$  M, 1.9 mg/L), που καταλύεται από MgO νανοκλίμακας, παραγόμενο με τεχνικές πυρόλυσης με φλόγα και με τεχνικές sol-gel. Και οι δύο τύποι παραγόμενων σωματιδίων MgO επέδειξαν συγκρίσιμη δραστηριότητα για την αποικοδόμηση του μπλε του μεθυλενίου και οι αποδόσεις αποικοδόμησης ήταν 94% και 90% μετά από 240 λεπτά, αντίστοιχα [96]. Ομοίως, ο Mantilaka και οι συνεργάτες του [96,103] του διαπίστωσαν ότι οι νανοϊνες MgO εμφάνισαν υψηλότερη απόδοση αποικοδόμησης σε σύγκριση με τις νανοσφαίρες MgO για την αντιδραστική κίτρινη βαφή (10 ppm) μετά από 40 λεπτά [96].

Ο Mageshwari και οι συνεργάτες του [96,104] διερεύνησαν το φωτοκαταλυτική δράση των νανοσωματιδίων MgO σε δομές που μοιάζουν με νιφάδες, που συντέθηκαν μέσω μιας μεθόδου συμπύκνωσης αναρροής. Πέτυχαν μια εντυπωσιακή απόδοση αποικοδόμησης 99.14% τόσο για τις χρωστικές πορτοκαλί μεθυλίου όσο και για τις βαφές μπλε του μεθυλενίου σε συγκέντρωση 15 mg/L μετά από 240 λεπτά ακτινοβολήσης [96]. Ο Salehifar και οι συν-ερευνητές του [96,105] παρασκεύασαν νανοράβδους MgO μέσω θερμικής αποσύνθεσης και παρατήρησαν σημαντική φωτοκαταλυτική δράση, επιτυγχάνοντας αποικοδόμηση 90% του μπλε του μεθυλενίου σε συγκέντρωση 25 mg/L μετά από 180 λεπτά [96]. Τέλος, ο Kumara και οι συνεργάτες του [96] του διερεύνησαν νανοσωματίδια MgO που παράγονται μέσω μιας μεθόδου καύσης διαλύματος χαμηλής θερμοκρασίας (400°C) χρησιμοποιώντας ουρία ως καύσιμο. Πέτυχαν ποσοστά αποικοδόμησης 98% και 91% για το μπλε του μεθυλενίου και το πορτοκαλί του μεθυλενίου, αντίστοιχα, σε συγκέντρωση 60 mg/L μετά από 60 λεπτά χρόνου αντίδρασης.

Ωστόσο, η έρευνα σχετικά με τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση βαφών με χρήση MgO ως φωτοκαταλύτη παραμένει σχετικά περιορισμένη [97]. Ενώ αυτές οι μελέτες παρέχουν πολύτιμες γνώσεις για τις δυνατότητες του MgO ως φωτοκαταλύτη, επικεντρώνονται κυρίως σε σωματίδια νανοκλίμακας, θέτοντας προκλήσεις για την ανακύκλωση και την αναγέννηση που ακολουθούνται, λόγω των μικρών τους μεγεθών. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των οργανικών χρωστικών που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις μελέτες είναι συνήθως χαμηλές (1.9-60 mg/L), επομένως δεν είναι εύκολη η σύγκριση για λύματα με υψηλές συγκεντρώσεις χρωστικών. Ως εκ τούτου, υπάρχει ανάγκη να αναπτυχθούν σωματίδια MgO

μεγαλύτερου μεγέθους, (π.χ. σωματίδια μεγέθους μικρο-), με υψηλή απόδοση αποικοδόμησης οργανικών βαφών [96].

### 3.5. Τρέχοντες περιορισμοί

#### 3.5.1. Τοξικότητα νανοσωματιδίων MgO

Τα νανοσωματίδια MgO παράγονται αποτελεσματικά χρησιμοποιώντας μεθόδους σύνθεσης φιλικές προς το περιβάλλον [106]. Η έρευνα υποδηλώνει ότι τα νανοσωματίδια μπορεί να προκαλέσουν οξειδωτικό στρες, φλεγμονή και έμμεση βλάβη του DNA σε βιολογικά συστήματα [107]. Η αντιληπτή τοξικότητα των νανοσωματιδίων MgO συνδέεται με τη δημιουργία δραστικών ειδών οξυγόνου [108]. Η έκθεση σε αυτά τα νανοσωματίδια μπορεί να οδηγήσει σε οξειδωτική βλάβη στο DNA που προκαλείται από το ROS, μετουσίωση πρωτεϊνών και υπεροξειδωση λιπιδίων [109]. Επιπλέον, ενώ έχει διαπιστωθεί ότι τα νανοσωματίδια MgO απελευθερώνουν σημαντικές ποσότητες ιόντων Mg, αυτά τα ιόντα αναγνωρίζονται ως ισχυρές πηγές τοξικότητας, που διαφέρουν σημαντικά από τις επιδράσεις άλλων ιόντων όπως τα ιόντα Zn<sup>2+</sup> που απελευθερώνονται από το ZnO [108].

Τα νανοσωματίδια όπως το οξείδιο του μαγνησίου μπορούν να διαπεράσουν το δέρμα, το αναπνευστικό σύστημα και την πεπτική οδό, συσσωρεύοντας σε συγκεκριμένους ιστούς [110]. Η διερεύνηση των πιθανών τοξικών επιπτώσεων αυτών των νανοσωματιδίων είναι ζωτικής σημασίας καθώς τα αποτελέσματά τους στα κύτταρα και τα όργανα παραμένουν σε μεγάλο βαθμό άγνωστα [111]. Ορισμένες μελέτες έχουν εμβαθύνει στις τοξικές επιδράσεις των νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου που χρησιμοποιούν πρότυπους οργανισμούς, όπως τα ψάρια.

Ο Thomas και οι συνεργάτες του [112] διεξήγαγαν έρευνα σχετικά με την τοξικότητα των νανοσωματιδίων MgO με μέτρηση μικρότερη από 50 nm σε ψάρια-ζέβρα. Τα ευρήματά τους αποκάλυψαν ότι τα χύδην σωματίδια MgO εμφάνισαν υψηλότερη τοξικότητα σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια. Στα ψάρια ζέβρα, η έκθεση σε νανοσωματίδια MgO δεν προκάλεσε θνησιμότητα, ενώ η έκθεση σε χύδην σωματίδια είχε ως αποτέλεσμα 100% θνησιμότητα σε μόλις 10 ppm. Αξιολογώντας βιοχημικές και αντιοξειδωτικές παραμέτρους, η μελέτη έδειξε αύξηση της δραστηριότητας της καταλάσης, της S-τρανσφεράσης της γλουταθειόνης και της δισμουτάσης υπεροξειδίου με αυξανόμενες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων. Σε μια ξεχωριστή έρευνα που αξιολογούσε τις οξείες τοξικότητες 31 διαφορετικών νανοσωματιδίων σε ζέβρα [113], τονίστηκε ότι τα νανοσωματίδια MgO οδήγησαν σε αθροιστική θνησιμότητα σε αυτό το είδος.

Η έρευνα του Kumaran επικεντρώθηκε σε νανοσωματίδια MgO 20 nm και στον αντίκτυπό τους μέσω του μηχανισμού γονιδίων GST και ROS. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παρουσία 150 µg/mL νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου στις διασπορές απελευθέρωσε σημαντικές κυτταροτοξίνες [114].

Ως αποτέλεσμα, τα νανοσωματίδια MgO έχουν κερδίσει την προσοχή στη θεραπεία όγκων [115], επιδεικνύοντας την ικανότητα εξάλειψης των καρκινικών κυττάρων ενώ διευκρινίζουν τους μηχανισμούς πίσω από τον κυτταρικό θάνατο που προκαλείται από την έκθεση σε MgO [116]. Οι τοξικοί μηχανισμοί αυτών των νανοσωματιδίων περιστρέφονται κυρίως γύρω από δύο χαρακτηριστικά: την πρόκληση οξειδωτικού στρες στα κύτταρα λόγω των ενδοκυτταρικών νανοσωματιδίων και τη διάλυση των νανοσωματιδίων. Τόσο το εξωκυτταρικό μαγνήσιο όσο και τα νανοσωματίδια διασχίζουν την κυτταρική μεμβράνη, εισχωρώντας στο κυτταρόπλασμα μέσω αντίστοιχων πρωτεϊνών μεταφοράς μαγνησίου και ενδοκυττάρωσης.

### 3.5.2. Διάλυση

Η απελευθέρωση  $Mg^{2+}$  από την επιφάνεια των νανοσωματιδίων MgO θεωρείται σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στην αυξημένη τοξικότητά τους στους οργανισμούς [117]. Σημαντική ποσότητα  $Mg^{2+}$  μπορεί να εκπλυθεί από τη στερεά φάση τόσο σε κυτταρικά μέσα όσο και σε εναιωρήματα, οδηγώντας στη δημιουργία σημαντικών ποσοτήτων  $\bullet OH$  μέσω αντιδράσεων τύπου Fenton, προκαλώντας βλάβη σε λιπίδια, πρωτεΐνες και νουκλεϊκά οξέα [118]. Επιπλέον, τα ενδοκυτταρικά νανοσωματίδια που εισέρχονται σε όξινα οργανίδια όπως τα λυσοσώματα ή συναντούν όξινες ουσίες μπορούν περαιτέρω να απελευθερώσουν  $Mg^{2+}$ , συμβάλλοντας σε DNA και οξειδωτική βλάβη [119]. Η διαδικασία διάλυσης επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων (π.χ. επιφάνεια, μέγεθος, χημική σύσταση) και περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH και το οργανικό περιεχόμενο. Το  $Mg^{2+}$  μπορεί να σχηματίσει χηλικές ενώσεις αντιδρώντας με δότες ζευγών ηλεκτρονίων, αναστέλλοντας δυνητικά φυσιολογικές διεργασίες αλληλεπιδρώντας με συντονιστικά άτομα όπως το άζωτο και το οξυγόνο [120]. Τα ενδοκυτταρικά νανοσωματίδια μπορούν να έχουν πρόσβαση στον πυρήνα μέσω πυρινοπόρων ή κατά τη διάρκεια της κυτταρικής διαίρεσης, αναστέλλοντας μηχανισμούς μετάφρασης και μεταγραφής και πιθανώς προκαλώντας βλάβη γενετικού υλικού αλληλεπιδρώντας με το DNA ή σχετικές πρωτεΐνες, πυροδοτώντας καταρράκτες σηματοδότησης και διαταράσσοντας τις κυτταρικές διεργασίες [120]. Επιπλέον, το απελευθερωμένο  $Mg^{2+}$  από τα νανοσωματίδια μπορεί να αποδομήσει το mRNA αλληλεπιδρώντας άμεσα με πρωτεΐνες σταθεροποίησης του mRNA [121], υπογραμμίζοντας τον κρίσιμο ρόλο του  $Mg^{2+}$  στη διατήρηση της κυτταρικής ομοιόστασης [119].

Μια αύξηση στην απελευθέρωση  $Mg^{2+}$  από νανοσωματίδια μπορεί να διαταράξει σημαντικά την ισορροπία των ομοιοστατικών μηχανισμών του μεταλλικού κατιόντος. Αντίθετα, τα ιόντα  $Mg^{2+}$  έχουν την ικανότητα να αυξάνουν την τοπική ενδοκυτταρική συγκέντρωση  $Mg^{2+}$  [122], χρησιμεύοντας ως έναυσμα για την εισροή  $Mg^{2+}$  μέσω των καναλιών  $Ca^{2+}$  μεταξύ του ενδοπλασματικού δικτύου και της πλασματικής μεμβράνης [123]. Το ενδοκυτταρικό  $Mg^{2+}$  εμπλέκεται σε πολυάριθμες κυτταρικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της ενεργοποίησης μεταγραφικών παραγόντων όπως το NF-kB [124], η παραγωγή

μονοξειδίου του αζώτου, η έκκριση πρωτεϊνών και η δημιουργία ανιόντων υπεροξειδίου, που ενδεχομένως οδηγούν σε μιτοχονδριακές διαταραχές και κυτταρική βλάβη [122].



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

- [1]. Abdel-Aziz, M.M.; Emam, T.M.; Elsherbiny, E.A. Bioactivity of magnesium oxide nanoparticles synthesized from cell filtrate of endobacterium *Burkholderia rinojensis* against *Fusarium oxysporum*. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* 2020, 109, 110617.
- [2]. Aničić, N.; Vukomanović, M.; Koklič, T.; Suvorov, D. Fewer defects in the surface slows the hydrolysis rate, decreases the ROS generation potential, and improves the non-ROS antimicrobial activity of MgO. *Small* 2018, 14, 1800205.
- [3]. Anand, K.V.; Anugraha, A.R.; Kannan, M.; Singaravelu, G.; Govindaraju, K. Bio-engineered magnesium oxide nanoparticles as nano-priming agent for enhancing seed germination and seedling vigour of green gram (*Vigna radiata* L.). *Mater. Lett.* 2020, 271, 127792.
- [4]. Verma, S.K.; Nisha, K.; Panda, P.K.; Patel, P.; Kumari, P.; Mallick, M.A.; Sarkar, B.; Das, B. Green synthesized MgO nanoparticles infer biocompatibility by reducing in vivo molecular nanotoxicity in embryonic zebrafish through arginine interaction elicited apoptosis. *Sci. Total Environ.* 2020, 713, 136521.
- [5]. Baraket, L.; Ghorbel, A. Control preparation of aluminium chromium mixed oxides by sol-gel process. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Delmon, B., Jacobs, P.A., Maggi, R., Martens, J.A., Grange, P., Poncelet, G., Eds.; Preparation of Catalysts VII; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1998; Volume 118, pp. 657–667.
- [6]. Heo, Y.J.; Park, S.J. Facile synthesis of MgO-modified carbon adsorbents with microwave-assisted methods: effect of MgO particles and porosities on CO<sub>2</sub> capture. *Sci Rep.* 2017, 7 (1), 5653.
- [7]. Feng, S.H.; Li, G.H. Chapter 4-Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, 2nd ed.; Xu, R., Xu, Y., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017; pp. 73–104.
- [8]. Yeh, C.L. Combustion Synthesis: Principles and Applications. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016.
- [9]. Rane, A.V.; Kanny, K.; Abitha, V.K.; Thomas, S. Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*; Mohan Bhagyaraj, S., Oluwafemi, O.S., Kalarikkal, N., Thomas, S., Eds.; Micro and Nano Technologies; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2018; pp. 121–139.
- [10]. Pal, G.; Rai, P.; Pandey, A. Green synthesis of nanoparticles: A greener approach for a cleaner future. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*; Shukla, A.K.,



- Iravani, S., Eds.; *Micro and Nano Technologies*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 1–26.
- [11]. Lai, Y.F.; Chaudouët, P.; Charlot, F.; Matko, I.; Dubourdieu, C. Magnesium oxide nanowires synthesized by pulsed liquid-injection metal organic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 022904.
- [12]. Bartley, J.K.; Xu, C.; Lloyd, R.; Enache, D.I.; Knight, D.W.; Hutchings, G.J. Simple method to synthesize high surface area magnesium oxide and its use as a heterogeneous base catalyst. *Appl. Catal., B* 2012, 128, 31-38.
- [13]. Zhang, H.; Hu, J.; Xie, J.; Wang, S.; Cao, Y. A solid-state chemical method for synthesizing MgO nanoparticles with superior adsorption properties. *RSC Adv.* 2019, 9, 2011-2017.
- [14]. Gatou, M.-A.; Skylla, E.; Dourou, P.; Pippa, N.; Gazouli, M.; Lagopati, N.; Pavlatou, E.A. Magnesium oxide (MgO) nanoparticles: synthetic strategies and biomedical applications. *Crystals* 2024, 14, 215.
- [15]. Jeevanandam, J.; Chan, Y.S.; Danquah, M.K. Calcination-dependent morphology transformation of sol-gel-synthesized MgO nanoparticles. *ChemistrySelect* 2017, 2 (32), 10393-10404.
- [16]. Mirzaei, H.; Davoodnia, A. Microwave assisted sol-gel synthesis of MgO nanoparticles and their catalytic activity in the synthesis of hantzsch 1, 4-dihydropyridines. *Chin. J. Catal.* 2012, 33 (9-10), 1502-1507.
- [17]. Wong, C.W.; Chan, Y.S.; Jeevanandam, J.; Pal, K.; Bechelany, M.; Abd Elkodous, M.; El-Sayyad, G.S. Response surface methodology optimization of mono-dispersed MgO nanoparticles fabricated by ultrasonic-assisted sol-gel method for outstanding antimicrobial and antibiofilm activities. *J. Clust. Sci.* 2020, 31, 367-389.
- [18]. Mashayekh-Salehi, A.; Moussavi, G.; Yaghmaeian, K. Preparation, characterization and catalytic activity of a novel meso-porous nanocrystalline MgO nanoparticle for ozonation of acetaminophen as an emerging water contaminant. *Chem. Eng. J.* 2017, 310 (1), 157-169.
- [19]. Gajengi, A L.; Sasaki, T.; Bhanage, B.M. Mechanistic aspects of formation of MgO nanoparticles under microwave irradiation and its catalytic application. *Adv. Powder Technol.* 2017, 28 (4), 1185-1192.
- [20]. Najafi, A. A novel synthesis method of hierarchical mesoporous MgO nanoflakes employing carbon nanoparticles as the hard templates for photocatalytic degradation. *Ceram. Int.* 2017, 43 (7), 5813-5818.
- [21]. Manzetti, S.; Yakovlev, A. Quantum chemical study of regular and irregular geometries of MgO nanoclusters: Effects on magnetizability, electronic properties and physical characteristics. *Mater. Chem. Phys.* 2017, 199, 7–17.

- [22]. Bailly, M.L.; Costentin, G.; Pernot, H.L.; Krafft, J.M.; Che, M. Physicochemical and in-situ photoluminescence study of the reversible transformation of oxide ions of low coordination into hydroxyl groups upon interaction of water and methanol with MgO. *J. Phys. Chem. B* 2005, 169, 2404–2413.
- [23]. Singh, J.P.; Won, S.O.; Lim, W.C.; Chae, K.H. Optical behavior of MgO nanoparticles investigated using diffuse reflectance and near edge X-ray absorption spectroscopy. *Mater. Lett.* 2017, 198, 34–37.
- [24]. Yin, D.; Chen, C.; Saito, M.; Inoue, K.; Ikuhara, Y. Ceramic phases with one-dimensional long-range order. *Nat. Mater.* 2019, 18, 19–23.
- [25]. Müller, M.; Stankic, S.; Diwald, O.; Knözinger, O.; Sushko, P.V.; Trevisanutto, P.E.; Shluger, A.L. Effect of protons on the optical properties of oxide nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 12491–12496
- [26]. Subramanian, M.A.; Shannon, R.D.; Chai, B.H.T.; Abraham, M.M.; Wintersgill, M.C. Dielectric constants of BeO, MgO, and CaO using the two-terminal method. *Phys. Chem. Miner.* 1989, 16, 741–746.
- [27]. Liu, J.; Wang, W.; Guo, Z.; Zeng, W.R.; Dou, S.; Chen, X. Peashell-like nanostructure—a new kind of one-dimensional nanostructure: The case of magnesium oxide. *Chem. Commun.* 2010, 46, 3887–3889.
- [28]. Wu, Y.Z.; Schmid, A.K.; Qiu, Z.Q. Spin-dependent quantum interference from epitaxial MgO thin films on Fe(001). *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 217205.
- [29]. Loy, D.J.J.; Danajaya, P.A.; Hong, X.L.; Shum, D.P.; Lew, W.S. Conduction mechanisms on high retention annealed MgO-based resistive switching memory devices. *Sci. Rep.* 2018, 8, 14774.
- [30]. Jambois, O.; Carreras, P.; Antony, A.; Bertomeu, J.; Martínez-Boubeta, C. Resistance switching in transparent magnetic MgO films. *Solid State Commun.* 2011, 151, 1856–1859.
- [31]. Uchino, T.; Okutsu, D. Broadband laser emission from color centers inside MgO microcrystals. *Phys. Rev. Lett.* 2008, 101, 117401–117404.
- [32]. Kumar, A.; Thota, S.; Verma, S.; Kumar, J. Sol-gel synthesis of highly luminescent magnesium oxide nanocrystallites. *J. Lumin.* 2011, 131, 640–648.
- [33]. Chaudhri, M.M.; Sands, H.S. Photoluminescence from indented MgO crystals using a near ultraviolet/visible Raman microscope. *J. Appl. Phys.* 1997, 82, 785–791.
- [34]. Benia, H.M.; Lin, X.; Gao, H.-J.; Nilius, N.; Freund, H.-J. Nucleation and growth of gold on MgO thin films: A combined STM and luminescence study. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 10528–10533.
- [35]. Skvortsova, V.; Trinkler, L. Luminescence of impurities and radiation defects in magnesium oxide irradiated by fast neutrons. *Phys. Procedia* 2009, 2, 567–570.

- [36]. Abramishvili, M.; Akhvlediani, Z.; Galustashvili, M.; Dekanozishvili, G.; Kalabegishvili, T.; Kvatchadze, V.; Tavkhelidze, V. Peculiarities of radiation effects in MgO: Mn<sup>2+</sup> crystals. *J. Mod. Phys.* 2011, 2, 841–844
- [37]. Pathak, N.; Gupta, S.K.; Prajapat, C.L.; Sharma, S.K.; Ghosh, P.S.; Kanrar, B.; Pujari, P.K.; Kadam, R.M. Defect-induced ferromagnetism in MgO and its exceptional enhancement upon thermal annealing: A case of transformation of various defect states. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 11975–11989.
- [38]. Jain, N.; Marwaha, N.; Verma, R.; Gupta, B.K.; Srivastava, A.K. Facile synthesis of defect-induced highly-luminescent pristine MgO nanostructures for promising solid-state lighting applications. *RSC Adv.* 2016, 6, 4960–4968.
- [39]. Cao, X.; Dai, H.; Chen, S.; Zeng, J.; Zhang, K.; Sun, Y. A high selective cataluminescence sensor for the determination of tetrahydrofuran vapor. *Meas. Sci. Technol.* 2013, 24, 025103.
- [40]. Ngo, C.; Voorde, M. *Nanotechnology in a Nutshell: From Simple to Complex Systems*; Atlantis Press: Paris, France, 2014.
- [41]. Sutapa, I.W.; Wahab, A.W.; Taba, P.; Nafie, N.L. Synthesis and structural profile analysis of the MgO nanoparticles produced through the sol-gel method followed by annealing process. *Orient. J. Chem.* 2018, 34, 1016–1025.
- [42]. Escudero, A.; Carrillo-Carrión, C.; Romero-Ben, E.; Franco, A.; Rosales-Barrios, C.; Castillejos, M.C.; Khier, N. Molecular Bottom-Up Approaches for the Synthesis of Inorganic and Hybrid Nanostructures. *Inorganics* 2021, 9, 58.
- [43]. Burlakov, V.M.; Goriely, A. Reverse Coarsening and the Control of Particle Size Distribution through Surfactant. *Appl. Sci.* 2020, 10, 5359.
- [44]. Antúnez-García, J.; Mejía-Rosales, S.; Pérez-Tijerina, E.; Montejano-Carrizales, J.M.; José-Yacamán, M. Coalescence and Collisions of Gold Nanoparticles. *Materials* 2011, 4, 368–379.
- [45]. Hornak, J. Synthesis, properties, and selected technical applications of magnesium oxide nanoparticles: A review. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 12752.
- [46]. Lai, Y.F.; Chaudouët, P.; Charlot, F.; Matko, I.; Dubourdieu, C. Magnesium oxide nanowires synthesized by pulsed liquid-injection metal organic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 94, 022904.
- [47]. Sirota, V.; Selemenev, V.; Kovaleva, M.; Pavlenko, I.; Mamunin, K.; Dokalov, V.; Prozorova, M. Synthesis of magnesium oxide nanopowder by thermal plasma using magnesium nitrate hexahydrate. *Phys. Res. Inter.* 2016, 4, 6853405.

- [48]. Gandhi, S.; Abiramipriya, P.; Pooja, N.; Jeyakumari, J.J.L.; Arasi, A.Y.; Dhanalakshmi, V.; Gopinathan, M.R.; Anbarasan, R. Synthesis and characterizations of nano-sized MgO and its nano composite with poly(vinyl alcohol). *J. Non-Cryst. Solids* 2011, 357, 181–185.
- [49]. Mantzaris, N.V. Liquid-Phase Synthesis of Nanoparticles: Particle Size Distribution Dynamics and Control. *Chem. Eng. Sci.* 2005, 60, 4749–4770.
- [50]. Swihart, M.T. Vapor-Phase Synthesis of Nanoparticles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003, 8, 127–133.
- [51]. Benrabaa, R.; Boukhlof, H.; Bordes-Richard, E.; Vannier, R.N.; Barama, A. Nanosized nickel ferrite catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane at low temperature: Effect of preparation method and acid-base properties. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Gaigneaux, E.M., Devillers, M., Hermans, S., Jacobs, P.A., Martens, J.A., Ruiz, P., Eds.; Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2010; Volume 175, pp. 301–304.
- [52]. Rashid, H.; Manson, A.M.; Haider, B.; Nasir, R.; Hamid, S.B.A.; Abdulrahman, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles with high selectivity using in-situ precipitation method. *Sep. Sci. Technol.* 2020, 6, 1207–1215.
- [53]. Tartaj, P.; del Puerto Morales, M.; Veintemillas-Verdaguer, S.; González-Carreño, T.; Serna, C.J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2003, 36, 182–197.
- [54]. Kumar, R.; Sharma, A.; Kishore, N. Preparation and characterization of MgO nanoparticles by co-precipitation method. *Int. J. Phys.* 2013, 6, 66–70.
- [55]. Karthikeyan, V.; Dhanapandian, S.; Manoharan, C. Characterization and antibacterial behavior of MgO-PEG nanoparticles synthesized via co-precipitation method. *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* 2016, 70, 33–41.
- [56]. Tandon, M.; Chauhan, P. Surfactant free synthesis of magnesium oxide nanotubes by simple chemical co-precipitation method. *Int. J. Innov. Technol. Explor. Eng.* 2020, 9, 2504–2506.
- [57]. Yadav, P.; Saini, R.; Bhaduri, A. Facile synthesis of MgO nanoparticles for effective degradation of organic dyes. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2023, 30, 71439–71453.
- [58]. Soytaş, S.H.; Oğuz, O.; Menciloğlu, Y.Z. Polymer nanocomposites with decorated metal oxides. In *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*; Pielichowski, K., Majka, T.M., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 287–323.
- [59]. Sham, E.L.; Murgia, V.; Gottifredi, J.C.; Farfán-Torres, E.M. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst prepared by the sol-gel process in the oxidative dehydrogenation of n-butane. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Delmon, B., Jacobs, P.A., Maggi, R., Martens, J.A., Grange, P., Poncelet, G., Eds.;

Preparation of Catalysts VII; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1998; Volume 118, pp. 669–678.

- [60]. Sutapa, I.W.; Wahab, A.W.; Taba, P.; Nafie, N.L. Dislocation, crystallite size distribution and lattice strain of magnesium oxide nanoparticles. *J. Phys. Conf. Ser.* 2018, 979, 012021
- [61]. Wahab, R.; Ansari, S.G.; Dar, M.A.; Kim, Y.S.; Shin, H.S. Synthesis of magnesium oxide nanoparticles by sol-gel process. *Mater. Sci. Forum* 2007, 558–559, 983–986.
- [62]. Boddu, V.M.; Viswanath, D.S.; Maloney, S.W. Synthesis and characterization of coralline magnesium oxide nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008, 91, 1718–1720.
- [63]. Dercz, G.; Prusik, K.; Pajak, L.; Pielaszek, R.; Malinowski, J.J.; Pudło, W. Structure studies on nanocrystalline powder of MgO xerogel prepared by the sol-gel method. *Mater. Sci.* 2009, 27, 201–207.
- [64]. Nassar, M.Y.; Mohamed, T.Y.; Ahmed, I.S.; Samir, I. MgO nanostructure via a sol-gel combustion synthesis method using different fuels: an efficient nano-adsorbent for the removal of some anionic textile dyes. *J. Mol. Liq.* 2017, 225, 730–740.
- [65]. Ng, J.J.; Leong, K.H.; Sim, L.C.; Oh, W.-D.; Dai, C.; Saravanan, P. Environmental remediation using nano-photocatalyst under visible light irradiation: The case of bismuth phosphate. In *Nanomaterials for Air Remediation*; Abdeltif, A., Assadi, A.A., Nguyen-Tri, P., Nguyen, T.A., Rtimi, S., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020; pp. 193–207.
- [66]. Williams, M.J.; Corr, S.A. Magnetic nanoparticles for targeted cancer diagnosis and therapy. In *Frontiers of Nanoscience*; Summers, H., Ed.; Nanomedicine; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013; Volume 5, pp. 29–63.
- [67]. Huang, G.; Lu, C.H.; Yang, H.H. Magnetic nanomaterials for magnetic bioanalysis. in *novel nanomaterials for biomedical, environmental and energy applications*; Wang, X., Chen, X., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 89–109.
- [68]. Debaraja, P.B.; Abadhani, D.N.; Prashantha, S.C.; Nagabhushana, H.; Sharma, S.C.; Nagabhushan, B.M.; Nagaswarup, H.P. Synthesis, structural and luminescence studies of magnesium oxide nanopowder. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spect.* 2014, 118, 847–851.
- [69]. Al-Hazmi, F.; Alnowaiser, F.; Al-Ghamdi, A.A.; Al-Ghamdi, A.A.; Aly, M.M.; Al-Tuwirqi, R.M.; El-Tantawy, F. A New large-scale synthesis of magnesium oxide nanowires: Structural and antibacterial properties. *Superlattices Microstruct.* 2012, 52, 200–209.
- [70]. Ding, Y.; Zhang, G.; Wu, H.; Hai, B.; Wang, L.; Qian, Y. Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis. *Chem. Mater.* 2001, 13, 435–440.

- [71]. Rukh, S.; Sofi, A.H.; Shah, M.A.; Yousuf, S. Antibacterial activity of magnesium oxide nanostructures prepared by hydrothermal method. *Asian J. Nanosci. Mater.* 1999, 2, 425–430.
- [72]. Varma, A.V.; Mukasyan, A.S.; Rogachev, A.S.; Manukyan, K.V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chem. Rev.* 2016, 116, 14493–14586.
- [73]. Mukasyan, A.S.; Manukyan, K.V. One- and two-dimensional nanostructures prepared by combustion synthesis. In *Nanomaterials Synthesis*; Beeran Pottathara, Y., Thomas, S., Kalarikkal, N., Grohens, Y., Kokol, V., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 85–120.
- [74]. Stojanovic, B.D.; Dzunuzovic, A.S.; Ilic, N.I. Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides. In *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*; Stojanovic, B.D., Ed.; Metal Oxides; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 333–359.
- [75]. Mukasyan, A.S.; Dinka, P. Novel Approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2007, 16, 23–35.
- [76]. Balakrishnan, G.; Velavan, R.; Mujasam Batoo, K.; Raslan, E.H. Microstructure, optical and photocatalytic properties of MgO nanoparticles. *Results Phys.* 2020, 16, 103013.
- [77]. Rao, K.V.; Sunandana, C.S. Structure and microstructure of combustion synthesized MgO nanoparticles and nanocrystalline MgO thin films synthesized by solution growth route. *J. Mater. Sci.* 2008, 43, 146–154.
- [78]. Tharani, K.; Jegatha Christy, A.; Sagadevan, S.; Nehru, L.C. Fabrication of magnesium oxide nanoparticles using combustion method for a biological and environmental cause. *Chem. Phys. Lett.* 2021, 763, 138216.
- [79]. Kumar, D.; Yadav, L.S.R.; Lingaraju, K.; Manjunath, K.; Suresh, D.; Prasad, D.; Nagabhushana, H.; Sharma, S.C.; Naika, H.R.; Chikkahanumantharayappa; et al. Combustion synthesis of MgO nanoparticles using plant extract: structural characterization and photoluminescence studies. *AIP Conf. Proc.* 2015, 1665, 050145
- [80]. Devatha, C.P.; Thalla, A.K. Green synthesis of nanomaterials. In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*; Mohan Bhagyaraj, S., Oluwafemi, O.S., Kalarikkal, N., Thomas, S., Eds.; Micro and Nano Technologies; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2018; pp. 169–184.
- [81]. Zhu, X.; Pathakoti, K.; Hwang, H.-M. Green synthesis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles and their usage for antimicrobial applications and environmental remediation. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*; Shukla, A.K., Irvani, S., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 223–263.
- [82]. Akhtar, M.S.; Panwar, J.; Yun, Y.-S. Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2013, 1, 591–602.

- [83]. Altinsoy, B.D.; Karatoprak, G.Ş.; Ocoy, I. Extracellular directed Ag NPs formation and investigation of their antimicrobial and cytotoxic properties. *Saudi Pharm. J.* 2019, 27, 9–16.
- [84]. Praveen Kumar, P.; Laxmi Deepak Bhatlu, M.; Sukanya, K.; Karthikeyan, S.; Jayan, N. Synthesis of magnesium oxide nanoparticle by eco-friendly method (green synthesis)-A review. *Mater. Today Proc.* 2021, 37, 3028–3030.
- [85]. Shah, M.; Fawcett, D.; Sharma, S.; Tripathy, S.K.; Poinern, G.E.J. Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials* 2015, 8, 7278–7308.
- [86]. Dauthal, P.; Mukhopadhyay, M. Noble metal nanoparticles: Plant-mediated synthesis, mechanistic aspects of synthesis, and applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 9557–9577.
- [87]. Karmous, I.; Pandey, A.; Ben Haj, K.; Chaoui, A. Efficiency of the green synthesized nanoparticles as new tools in cancer therapy: Insights on plant-based bioengineered nanoparticles, biophysical properties, and anticancer roles. *Biol. Trace Elem. Res.* 2019, 196, 330–342.
- [88]. Jeevanandam, J.; Chan, Y.S.; Danquah, M.K. Biosynthesis of metal and metal oxide nanoparticles. *ChemBioEng Rev.* 2016, 3, 55–67.
- [89]. Joghee, S.; Ganeshan, P.; Vincent, A.; Hong, S.I. Ecofriendly biosynthesis of zinc oxide and magnesium oxide particles from medicinal plant *Pisonia grandis* R. Br. leaf extract and their antimicrobial activity. *Bionanoscience* 2019, 9, 141–154.
- [90]. Suresh, J.; Yuvakkumar, R.; Sundrarajan, M.; Hong, S.I. Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles. *Adv. Mater. Res.* 2014, 952, 141–144.
- [91]. Younis, I.Y.; El-Hawary, S.S.; Eldahshan, O.A.; Abdel-Aziz, M.M.; Ali, Z.Y. Green synthesis of magnesium nanoparticles mediated from *Rosa Floribunda Charisma* extract and its antioxidant, antiaging and antibiofilm activities. *Sci. Rep.* 2021, 11, 16868.
- [92]. Sharma, G.; Soni, R.; Jasuja, N.D. Phytoassisted Synthesis of magnesium oxide nanoparticles with *Swertia Chirayaita*. *J. Taibah Univ. Sci.* 2017, 11, 471–477.
- [93]. Singh, A.; Joshi, N.C.; Ramola, M. Magnesium oxide nanoparticles (MgONPs): Green synthesis, characterizations and antimicrobial activity. *Res. J. Pharm. Technol.* 2019, 12, 4644–4646.
- [94]. Bandeira, M.; Giovanela, M.; Roesch-Ely, M.; Devine, D.M.; da Silva Crespo, J. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation. *Sustain. Chem. Pharm.* 2020, 15, 100223.
- [95]. Sneha, K.; Sathishkumar, M.; Mao, J.; Kwak, I.S.; Yun, Y.-S. *Corynebacterium glutamicum*-mediated crystallization of silver ions through sorption and reduction processes. *Chem. Eng. J.* 2010, 162, 989–996.

- [96]. Zheng, Y., Cao, L., Xing, G., Bai, Z., Huang, J., Zhang, Z. Microscale flower-like magnesium oxide for highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution. *RSC Advances* 2019, 9, 7338-7348.
- [97]. Ratnam, M.V., Karthikeyan, C., Rao, K.N., Meena, V. Magnesium oxide nanoparticles for effective photocatalytic degradation of methyl red dye in aqueous solutions: Optimization studies using response surface methodology. *Materials Today: Proceedings* 2020, 26, 2308-2313.
- [98]. Fernandes, M., Singh, K.R., Sarkar, T., Singh, P., Singh, R.P. Recent applications of magnesium oxide (MgO) nanoparticles in various domains. *Advanced Materials Letters* 2020, 11 (8), 1-10.
- [99]. Kuruthukulangara, N., Asharani, I. Photocatalytic degradation of rhodamine B, a carcinogenic pollutant, by MgO nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications* 2024, 160, 1-16.
- [100]. Pachiyappan, J., Gnanansundaram, N., Sivamani, S., Sankari, N.P.B.P., Senthilnathan, N., Kerga, G.A. Preparation and characterization of magnesium oxide nanoparticles and its application for photocatalytic removal of rhodamine B and methylene blue dyes. *Journal of Nanomaterials* 2022, 2022, 1-6.
- [101]. Karthik, K., Dhanuskodi, S., Gobinath, C., Prabukumar, S., Sivaramakrishnan, S. Fabrication of MgO nanostructures and its efficient photocatalytic, antibacterial and anticancer performance. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology* 2019, 190, 8-20.
- [102]. Demirci, S., Ozturk, B., Yildirim, S., Bakal, F., Erol, M., Sancakoglu, O., Yigit, R., Celik, E., Batar, T. Synthesis and comparison of the photocatalytic activities of flame spray pyrolysis and sol-gel derived magnesium oxide nano-scale particles. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2016, 34, 154-161.
- [103]. Mantilaka, M.P.G., De Silva, R.T., Ratnayake, S.P., Amaratunga, G., de Silva, K.N. Photocatalytic activity of electrospun MgO nanofibres: Synthesis, characterization and applications. *Materials Research Bulletin* 2018, 99, 204-210.
- [104]. Mageshwari, K., Mali, S.S., Sathyamoorthy, R., Patil, P.S. Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications. *Powder Technology* 2013, 249, 456-462.
- [105]. Salehifar, N., Zarghami, Z., Ramezani, M. A facile, novel and low-temperature synthesis of MgO nanorods via thermal decomposition using new starting reagent and its photocatalytic activity evaluation. *Materials Letters* 2016, 167, 226-229.
- [106]. Rostami, M.; Sharafi, P.; Mozaffari, S.; Adib, K.; Sobhani-Nasab, A.; Rahimi-Nasrabadi, M.; Fasihi-Ramandi, M.; Ganjali, M.R.; Badiei, A. A facile preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO-N/B/RGO and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ternary heterojunction nanophotocatalyst: Characterization, biocompatibility, photo-Fenton-like degradation of MO and magnetic properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2021, 32, 5457–5472.



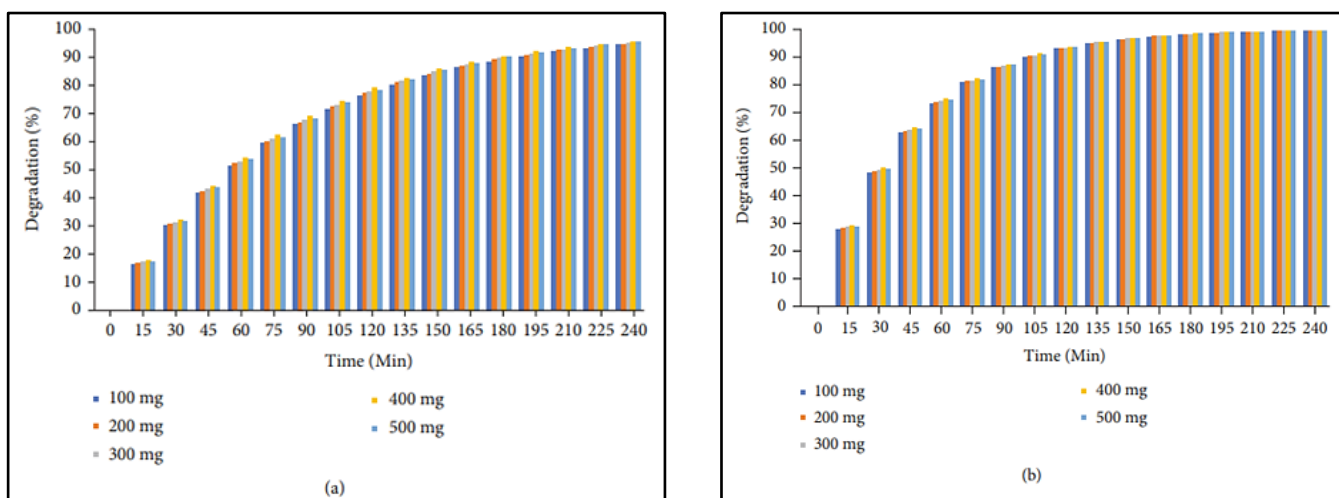
- [107]. Sabella, S.; Carney, R.P.; Brunetti, V.; Malvindi, M.A.; Al-Juffali, N.; Vecchio, G.; Janes, S.M.; Bakr, O.M.; Cingolani, R.; Stellacci, F. A general mechanism for intracellular toxicity of metal-containing nanoparticles. *Nanoscale* 2014, 6, 7052–7061.
- [108]. Leung, Y.H.; Ng, A.M.; Xu, X.; Shen, Z.; Gethings, L.A.; Wong, M.T.; Chan, C.M.; Guo, M.Y.; Ng, Y.H.; Djurišić, A.B. Mechanisms of antibacterial activity of MgO: Non-ROS mediated toxicity of MgO nanoparticles towards *Escherichia coli*. *Small* 2014, 10, 1171–1183.
- [109]. Manke, A.; Wang, L.; Rojanasakul, Y. Mechanisms of nanoparticle-induced oxidative stress and toxicity. *Biomed. Res. Int.* 2013, 2013, 942916.
- [110]. Buzea, C.; Pacheco, I.I.; Robbie, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* 2007, 2, MR17–MR71.
- [111]. Ge, S.; Wang, G.; Shen, Y.; Zhang, Q.; Jia, D.; Wang, H.; Dong, Q.; Yin, T. Cytotoxic effects of MgO nanoparticles on human umbilical vein endothelial cells in vitro. *IET Nanobiotechnol.* 2011, 5, 36–40.
- [112]. Ghobadian, M.; Nabiuni, M.; Parivar, K.; Fathi, M.; Pazooki, J. Toxic effects of magnesium oxide nanoparticles on early developmental and larval stages of zebrafish (*Danio rerio*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2015, 122, 260–267.
- [113]. Kovřížnych, J.A.; Sotníková, R.; Zeljenková, D.; Rollerová, E.; Szabova, E.; Wimmerová, S. Acute toxicity of 31 different nanoparticles to zebrafish (*Danio rerio*) tested in adulthood and in early life stages—comparative study. *Interdiscip. Toxicol.* 2013, 6, 67–73.
- [114]. Kumaran, R.S.; Choi, Y.-K.; Singh, V.; Song, H.-J.; Song, K.-G.; Kim, K.J.; Kim, H.J. In vitro cytotoxic evaluation of MgO nanoparticles and their effect on the expression of ROS genes. *Int. J. Mol. Sci.* 2015, 16, 7551–7564.
- [115]. Di, D.R.; He, Z.Z.; Sun, Z.Q.; Liu, J. A new nano-cryosurgical modality for tumor treatment using biodegradable MgO nanoparticles. *Nanomedicine* 2012, 8, 1233–1241.
- [116]. Cao, Y.; Khan, A.; Javan, M.; Baei, M.T.; Tazikeh-Lemeski, E.; Azmoodeh, Z.; Soltani, A.; Heidari, F.; Pishnamazi, M.; Albadarin, A.B. Adsorption behaviour of Uracil on external surface of MgO nanotubes: A new class of hybrid nano-bio materials. *J. Mol. Liq.* 2021, 339, 116732.
- [117]. Gabbay, J.; Borkow, G.; Mishal, J.; Magen, E.; Zatzoff, R.; Shemer-Avni, Y. Copper oxide impregnated textiles with potent biocidal activities. *J. Ind. Text.* 2006, 35, 323–335.
- [118]. Gunawan, C.; Teoh, W.Y.; Marquis, C.P.; Amal, R. Cytotoxic origin of copper (II) oxide nanoparticles: Comparative studies with micron-sized particles, leachate, and metal salts. *ACS Nano* 2011, 5, 7214–7225.

- [119]. Cuillel, M.; Chevallet, M.; Charbonnier, P.; Fauquant, C.; Pignot-Paintrand, I.; Arnaud, J.; Cassio, D.; Michaud-Soret, I.; Mintz, E. Interference of CuO nanoparticles with metal homeostasis in hepatocytes under sub-toxic conditions. *Nanoscale* 2014, 6, 1707–1715.
- [120]. Singh, N.; Manshian, B.; Jenkins, G.J.; Griffiths, S.M.; Williams, P.M.; Maffei, T.G.; Wright, C.J.; Doak, S.H. NanoGenotoxicology: The DNA damaging potential of engineered nanomaterials. *Biomaterials* 2009, 30, 3891–3914.
- [121]. Soenen, S.J.; Himmelreich, U.; Nuytten, N.; Pisanic, T.R.; Ferrari, A.; De Cuyper, M. Intracellular nanoparticle coating stability determines nanoparticle diagnostics efficacy and cell functionality. *Small* 2010, 6, 2136–2145.
- [122]. Xia, T.; Kovoichich, M.; Liong, M.; Madler, L.; Gilbert, B.; Shi, H.; Yeh, J.I.; Zink, J.I.; Nel, A.E. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS Nano* 2008, 2, 2121–2134.
- [123]. Hoyal, C.R.; Giron-Calle, J.; Forman, H.J. The alveolar macrophage as a model of calcium signaling in oxidative stress. *J. Toxicol. Environ. Health Part B* 1998, 1, 117–134.
- [124]. Dolmetsch, R.E.; Xu, K.; Lewis, R.S. Calcium oscillations increase the efficiency and specificity of gene expression. *Nature* 1998, 392, 933.

## Κεφάλαιο 4ο:

### Βιβλιογραφική επισκόπηση – Case studies

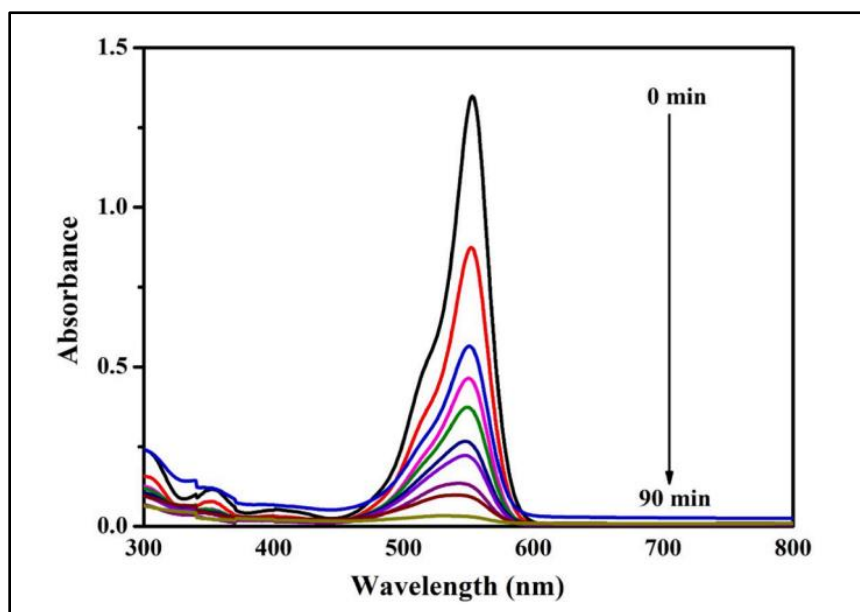
Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τον Pachiyarpan και τους συνεργάτες του [1] συντέθηκαν νανοσωματίδια MgO χρησιμοποιώντας μια μέθοδο συν-καταβύθισης ενός σταδίου με εκχύλισμα *Karraphycus alvarezii* ως σταθεροποιητή. Τα νανοσωματίδια MgO που προέκυψαν αναλύθηκαν με XRD και FTIR και εμφάνισαν κυβική κρυσταλλική δομή. Η καθαρότητα των νανοϋλικών MgO επικυρώθηκε με P-XRD, με κορυφές περίθλασης που ταιριάζουν με τα τυπικά πρότυπα. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποκάλυψε την παρουσία νανοκρυστάλλων MgO. Το ενεργειακό διάκενο των νανοσωματιδίων MgO, που προσδιορίστηκε με χρήση UV-DRS, βρέθηκε να είναι ίσο με 4.71 eV. Τα νανοσωματίδια αυτά επέδειξαν σημαντική φωτοκαταλυτική δράση στην αποδόμηση των βαφών ροδαμίνη Β και μπλε του μεθυλενίου υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας (Εικόνα 4.1). Η διαδικασία αποδόμησης μελετήθηκε για 240 λεπτά και ακολούθησε κινητικές πρώτης τάξης, επιτυγχάνοντας πάνω από 95% αποδόμηση για τη ροδαμίνη Β και πάνω από 99% για το μπλε του μεθυλενίου. Πιο συγκεκριμένα, η φωτοαποδόμηση της ροδαμίνης Β έφτασε το 94% μετά από 180 λεπτά και του μπλε του μεθυλενίου το 98% μετά από 150 λεπτά. Επιπλέον, οι διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη από 100 έως 500 mg/L διαλύματος βαφής έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια MgO παρουσίασαν αυξημένο ρυθμό φωτοαποδόμησης με αυξανόμενη συγκέντρωση από 100 σε 500 mg/L και για τις δύο βαφές. Τα ευρήματα αυτής της έρευνας έχουν πιθανές εφαρμογές σε διαδικασίες επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων μεγάλης κλίμακας.



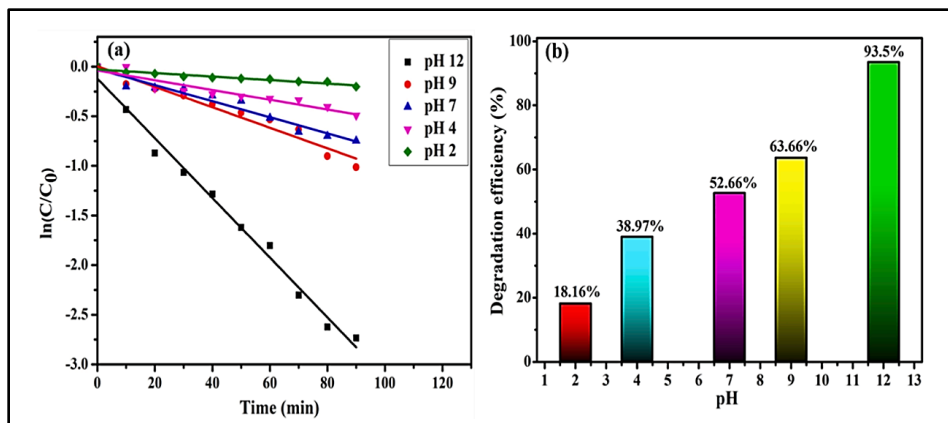
Εικόνα 4.1. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση ροδαμίνης Β (α) και μπλε του μεθυλενίου (β) [1].

Επιπλέον, οι Kuruthukulangara και Asharani [2] συνέθεσαν σταθερά νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου χρησιμοποιώντας μια απλή διαδικασία και εκχύλισμα φύλλων *Saraca asoca* (Roxb.) ως

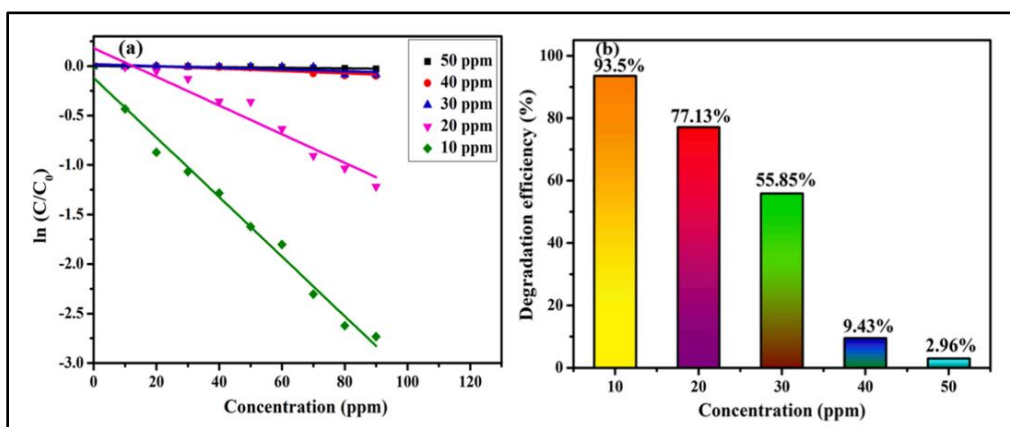
αναγωγικό παράγοντα, διερευνώντας την επίδραση των θερμοκρασιών πύρωσης στο ενεργειακό διάκενο των νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματίδια χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας ποικίλες μεθόδους, συμπεριλαμβανομένων των αναλύσεων UV-Vis, UV-DRS, FTIR, TEM, XRD, FESEM, EDAX, TGA, DLS, BET και XPS. Τα νανοσωματίδια MgO παρουσίασαν μια ενδοκεντρωμένη κυβική δομή, με την ανάλυση DRS-UV να αποκαλύπτει ενεργειακό διάκενο ίσο με 4.71 eV. Η ανάλυση TEM έδειξε ένα μείγμα νανοράβδων και νανοσφαιρών, με μέσο μέγεθος 21.78 nm. Το XPS χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της κατάστασης οξείδωσης των νανοσωματιδίων MgO και το XRD επιβεβαίωσε την κυβική κρυσταλλική ενδοκεντρωμένη δομή. Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα των νανοσωματιδίων MgO έναντι της βαφής ροδαμίνης B σε σχέση με το χρόνο (Εικόνα 4.2), συναρτήσει των μεταβολών στο pH του διαλύματος, στη συγκέντρωση της ροδαμίνης B και στην ποσότητα του καταλύτη (Εικόνες 4.3a-b, 4.4a-b, 4.5a-b), καθώς και με διαφορετικές πηγές ακτινοβολίας (Εικόνες 4.6a-b). Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν την αποτελεσματική αποδόμηση της ροδαμίνης B σε pH = 12 και με συγκέντρωση νανοσωματιδίων ίση με 1 mg/mL. Ακόμη, οι ρίζες  $\bullet\text{OH}$  προσδιορίστηκαν ως τα κυρίαρχα δραστικά είδη κατά τη διάσπαση της ροδαμίνης B, ενώ η ανάλυση LC-MS επιβεβαίωσε τη διάσπαση. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια ξαναχρησιμοποιήθηκαν σε επαναληπτικά πειράματα υπό τις ίδιες συνθήκες και αποδείχθηκε πως τα νανοσωματίδια MgO παρουσίασαν υψηλή σταθερότητα, καθιστώντας τα αποτελεσματικούς φωτοκαταλύτες ως προς την αποδόμηση της ροδαμίνης B (Εικόνες 4.7a-b). Αυτή η μελέτη καταδεικνύει ότι τα νανοσωματίδια MgO μπορούν να εφαρμοστούν αποτελεσματικά για την επεξεργασία βιομηχανικών και αστικών λυμάτων.



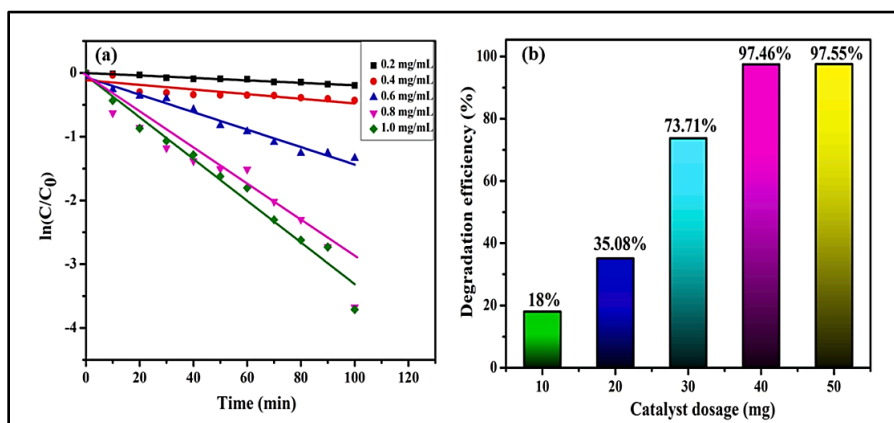
Εικόνα 4.2. Φάσμα UV-vis αποικοδόμησης ροδαμίνης B, παρουσία νανοσωματιδίων MgO [2].



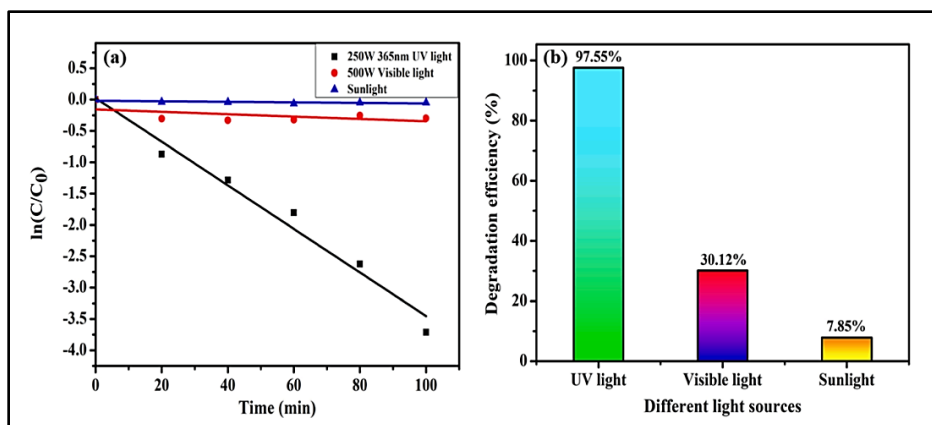
Εικόνα 4.3. (α) Κινητική αποικοδόμησης ροδαμίνης Β σε διαφορετικά pH, (β) Αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης ροδαμίνης Β σε διαφορετικά pH [2].



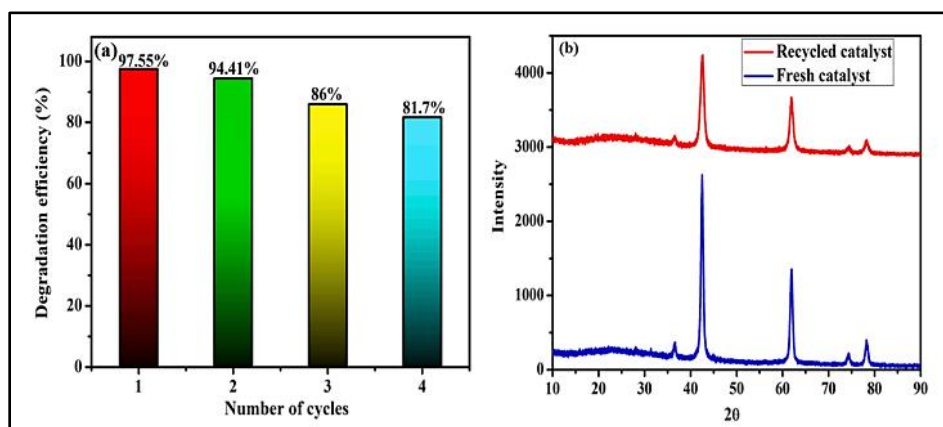
Εικόνα 4.4. (α) Κινητική αποικοδόμησης ροδαμίνης Β για διαφορετικές συγκεντρώσεις ροδαμίνης Β, (β) Αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης ροδαμίνης Β για διαφορετικές συγκεντρώσεις ροδαμίνης Β [2].



Εικόνα 4.5. (α) Κινητική αποικοδόμησης ροδαμίνης Β για διαφορετική φόρτωση καταλύτη, (β) Αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης ροδαμίνης Β για διαφορετική φόρτωση καταλύτη [2].



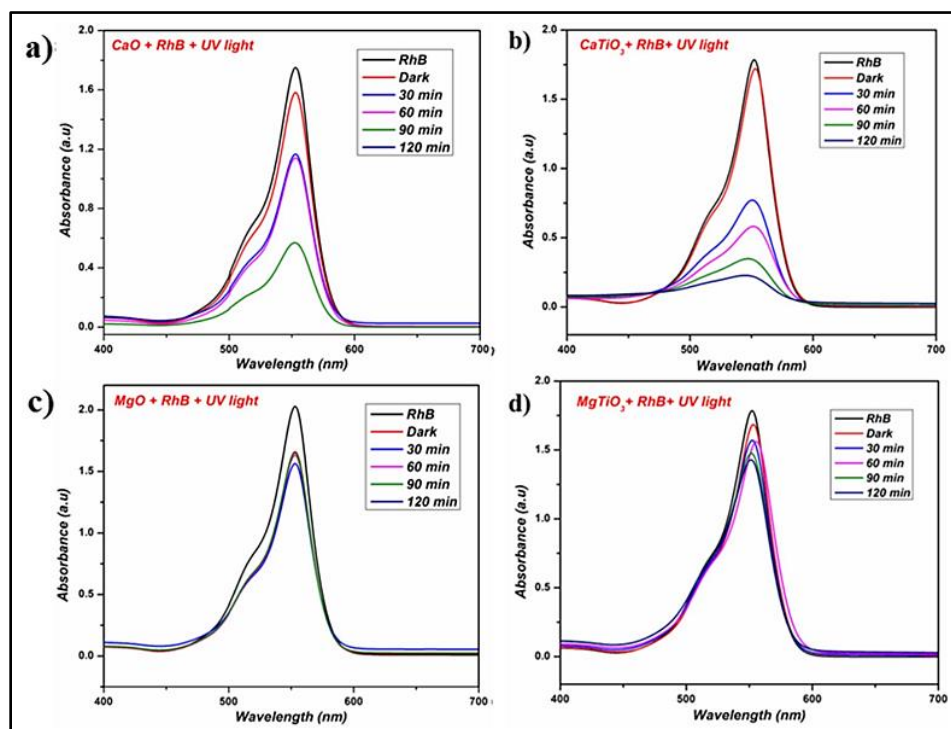
**Εικόνα 4.6. (α) Κινητική αποικοδόμησης ροδαμίνης Β για διαφορετικές πηγές φωτός, (β) Αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης ροδαμίνης Β για διαφορετικές πηγές ακτινοβολίας [2].**



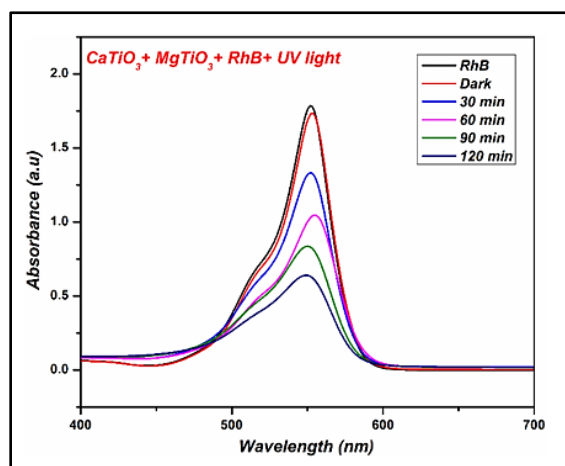
**Εικόνα 4.7. (α) Επαναχρησιμοποίηση των νανοσωματιδίων MgO, (β) Διάγραμμα XRD για αρχικά και επαναχρησιμοποιημέα νανοσωματίδια MgO [2].**

Σε άλλη μελέτη, ο Vijayakumar και οι συνεργάτες του [3] επικεντρώνονται στην οικολογική σύνθεση των CaO, MgO, CaTiO<sub>3</sub> και MgTiO<sub>3</sub>, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση στερεάς κατάστασης, για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ροδαμίνης Β υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας. Το CaO προερχόταν από απόβλητα κελύφους αυγού κοτόπουλου μέσω πύρωσης, ενώ το MgO παρήχθη μέσω μιας μεθόδου καύσης διαλύματος, χρησιμοποιώντας ουρία ως πηγή καυσίμου. Τα CaTiO<sub>3</sub> και MgTiO<sub>3</sub> συντέθηκαν με ανάμιξη CaO ή MgO με TiO<sub>2</sub>, ακολουθούμενη από έψηση στους 900°C. Ο σχηματισμός φάσης και η καθαρότητα των υλικών επιβεβαιώθηκαν μέσω αναλύσεων FTIR, XRD και EDX. Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (DRS) έδειξε ότι αυτά τα υλικά μπορούν να λειτουργήσουν ως φωτοκαταλύτες υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Οι φωτοκαταλυτικές δοκιμές έδειξαν ότι το CaO και το CaTiO<sub>3</sub> αποδόμησαν αποτελεσματικά τη ροδαμίνη Β μέσα σε 120 λεπτά, με ποσοστά αποδόμησης 63% και 72% αντίστοιχα (Εικόνες 4.8a-b). Αντίθετα, το MgO και το MgTiO<sub>3</sub> παρουσίασαν χαμηλότερα ποσοστά

αποδόμησης ίσα με 21.39% και 29.44% αντίστοιχα (Εικόνες 4.8c-d). Επιπλέον, ένα μείγμα  $\text{CaTiO}_3$  και  $\text{MgTiO}_3$  σημείωσε ποσοστό αποδόμησης της τάξης του 64.63% (Εικόνα 4.9). Η ενισχυμένη καταλυτική αποτελεσματικότητα των  $\text{CaTiO}_3$  και  $\text{MgTiO}_3$  έναντι των αντίστοιχων οξειδίων Ca και Mg αποδίδεται στη συνεργιστική δράση του τιτανίου. Η υψηλότερη ισχύς του δεσμού Mg-O σε σύγκριση με το δεσμό Ca-O καθιστά τις ενώσεις με βάση το Mg λιγότερο αποτελεσματικές, πιθανώς λόγω της δυσκολότερης διάσπασης του δεσμού. Αυτά τα ευρήματα είναι πολύτιμα για το σχεδιασμό πιθανών και προσιτών φωτοκαταλυτικών υλικών με στόχο την επεξεργασία βιομηχανικών και αστικών λυμάτων.

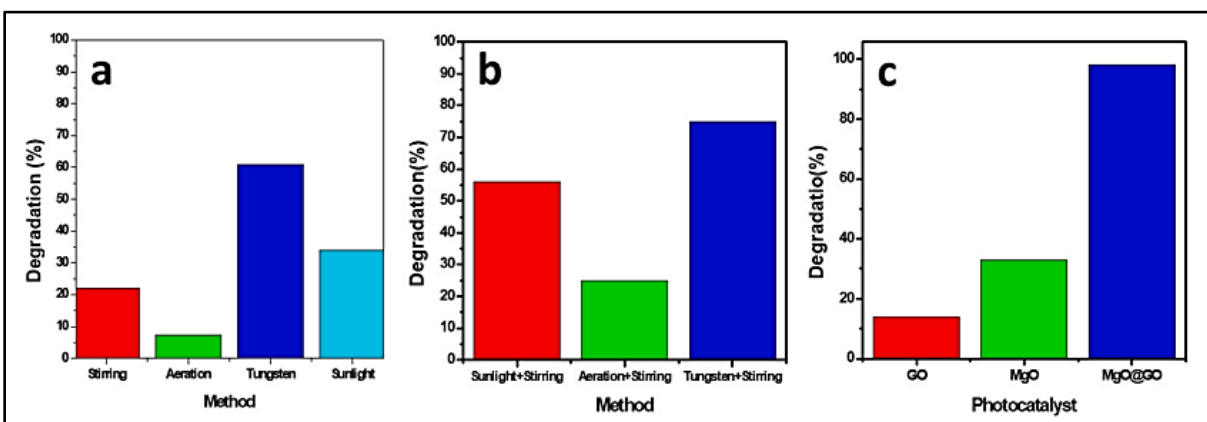


Εικόνα 4.8. Φάσμα UV-Vis της αποδόμησης ροδαμίνης B από (a)  $\text{CaO}$ , (b)  $\text{CaTiO}_3$ , (c)  $\text{MgO}$ , (d)  $\text{MgTiO}_3$  [3].



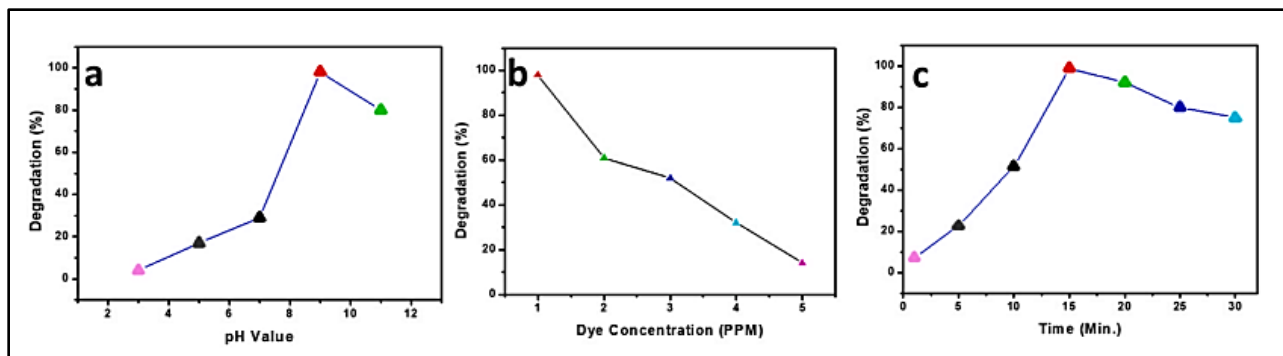
Εικόνα 4.9. Φάσμα UV-Vis της αποδόμησης ροδαμίνης B από μείγμα ( $\text{CaTiO}_3 + \text{MgTiO}_3$ ) [3].

Τέλος, ο Khilji και οι συνεργάτες του [4] συνέθεσαν ένα νέο νανοσύνθετο οξειδίου του μαγνησίου με πρόσμιξη οξειδίου του γραφενίου (MgO@GO) μέσω μιας μεθόδου συν-καταβύθισης, για να χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτης για την αποδόμηση της ροδαμίνης 6G υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Η μορφολογία, η δομή, οι λειτουργικές ομάδες και η χημική σύσταση του φωτοκαταλύτη χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας SEM-EDS, XRD και FTIR. Το νανοσύνθετο MgO@GO εμφάνισε σφαιρική δομή με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών ίσο με 12 nm και ενεργειακό διάκενο της τάξης των 1.7 eV. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για την αποδόμηση της ροδαμίνης 6G (30 mL, 1 ppm) χρησιμοποιώντας 4 διαφορετικές συνθήκες: ηλιακή ακτινοβολία, ακτινοβολία με λαμπτήρα βολφραμίου (50 W), ανάδευση και αερισμός και πέτυχαν ποσοστά αποδόμησης 33%, 61%, 25% και 7% αντίστοιχα, μέσα σε 6 ώρες (Εικόνα 4.10a). Σε δεύτερο βήμα, ακολουθήθηκε η μέθοδος διπλού συνδυασμού, προσθέτοντας ηλιακή ακτινοβολία με ανάδευση, αερισμό με ανάδευση και ακτινοβολία με λαμπτήρα βολφραμίου με ανάδευση. Τα ληφθέντα αποτελέσματα σχετικά με την αποδόμηση ήταν 53%, 25% και 75% αντίστοιχα, εντός 3 ωρών (Εικόνα 4.10b). Τέλος, εφαρμόστηκε μια νέα μέθοδος που συνδύασε ακτινοβολία από λαμπτήρα βολφραμίου (50 W), ανάδευση (450 rpm) και αερισμό (4 L/min) και οδήγησε σε ποσοστό αποδόμησης ίσο με 98% εντός 15 λεπτών (Εικόνα 4.10c). Αυτή η σημαντική βελτίωση αποδόθηκε στην αυξημένη παραγωγή οπών και ριζών υδροξυλίου στην περίπτωση του MgO@GO, σε σύγκριση με τα καθαρά MgO και GO, υπογραμμίζοντας τη συνεργιστική επίδραση του GO στη βελτίωση της απόδοσης διαχωρισμού φορτίου. Επιπλέον, μελετήθηκαν τα διαφορετικά ποσοστά αποδόμησης της ροδαμίνης 6G σε διαφορετικά pH, συγκεντρώσεις της ροδαμίνης 6G και χρονικά διαστήματα (Εικόνες 4.11a,b,c). Τέλος, το νανοσύνθετο MgO@GO επέδειξε ισχυρή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα, διατηρώντας υψηλή απόδοση αποδόμησης σε πέντε διαδοχικούς κύκλους επαναχρησιμοποίησης, με ελάχιστη μείωση απόδοσης (Εικόνες 4.12a,b,c), υπογραμμίζοντας τη δυνατότητα χρήσης του προτεινόμενου φωτοκαταλύτη για μια ποικιλία εφαρμογών περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

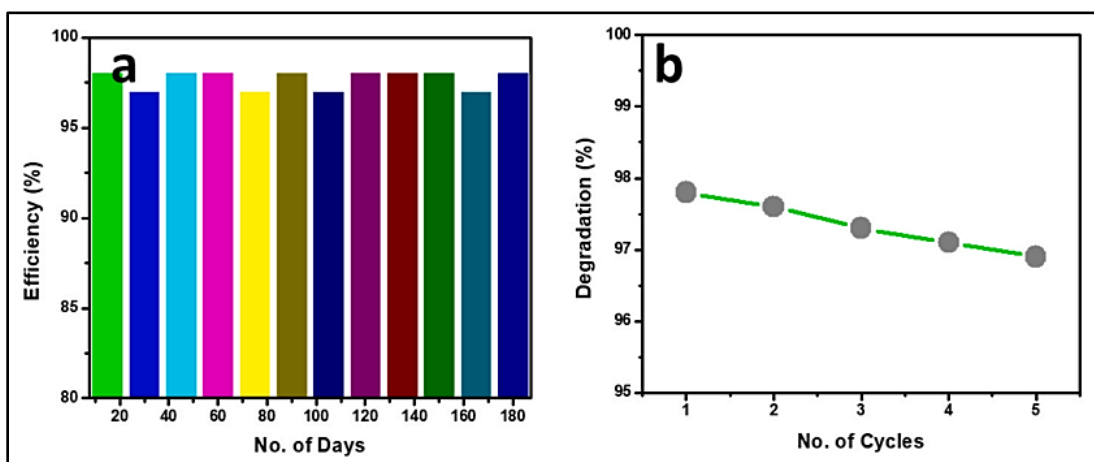


Εικόνα 4.10. Αποδόμηση (%) της ροδαμίνης 6G με εφαρμογή (a) 1 μεθόδου, (b) 2 μεθόδων, (c) 3 συνδυασμένων μεθόδων [4].





Εικόνα 4.11. Αποδόμηση (%) της ροδαμίνης 6G (a) σε διαφορετικά pH, (b) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ροδαμίνης 6G και (c) σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα [4].



Εικόνα 4.12. (a) Σταθερότητα του MgO@GO έως 180 μέρες και (b) επαναχρησιμοποίηση του MgO@GO για 5 κύκλους με σταθερές παραμέτρους [4].

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

- [1]. Pachiyappan, J., Gnanansundaram, N., Sivamani, S., Sankari, N.P.B.P., Senthilnathan, N., Kerga, G.A. Preparation and characterization of magnesium oxide nanoparticles and its application for photocatalytic removal of Rhodamine B and Methylene Blue dyes. *Journal of Nanomaterials* 2022, 2022, 1-6.
- [2]. Kuruthukulangara, N., Asharani, I. Photocatalytic degradation of Rhodamine B, a carcinogenic pollutant, by MgO nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications* 2024, 160, 1-16.
- [3]. Vijayakumar, N., Venkatraman, S.K., Imthiaz, S., Drweesh, E.A., Elnagar, M.M., Koppala, S., Swamiappan, S. Synthesis and characterization of calcium and magnesium-based oxides and titanates for photocatalytic degradation of rhodamine B: a comparative study. *Scientific Reports* 2013, 13 (1), 3615.
- [4]. Khilji, M.U.N., Nahyoon, N.A., Mehdi, M., Thebo, K.H., Mahar, N., Memon, A.A., Memon, N., Hussain, N. Synthesis of novel visible light driven MgO@GO nanocomposite photocatalyst for degradation of Rhodamine 6G. *Optical Materials* 2023, 135, 1-7.

## Κεφάλαιο 5°:

### Πειραματικό μέρος

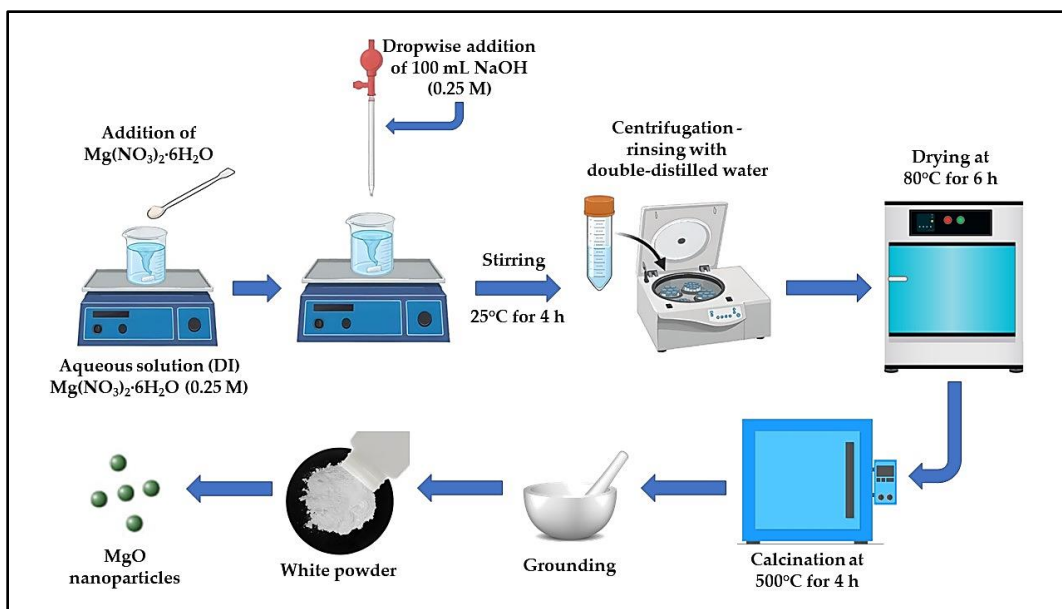
#### 5.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων MgO

Η σύνθεση της σκόνης MgO πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μια απλή μέθοδο καταβύθισης, με βάση το συνθετικό πρωτόκολλο που αναφέρεται από τους Karthikeyan et al. [1], μετά από ορισμένες τροποποιήσεις. Συγκεκριμένα, 6.4103 g εξαένυδρου νιτρικού μαγνησίου [Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99%, Sigma-Aldrich] προστέθηκαν σε 100 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, 100 mL διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (0.25 M) (NaOH, 99.5%, Panreac Quimica S.A.) προστέθηκαν στάγδην στο προαναφερθέν υδατικό διάλυμα. Το ληφθέν μείγμα υποβλήθηκε σε συνεχή μαγνητική ανάδευση για 4 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι το σχηματισμό ενός λευκού εναιωρήματος. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας αντίδρασης υποδείχθηκε με το σχηματισμό ενός λευκού ιζήματος, το οποίο αποκτήθηκε μέσω φυγοκέντρησης και εν συνεχεία λειοτριβήθηκε και καθαρίστηκε μέσω έκπλυσης με διπλά απιονισμένο νερό (18.2 MΩ·cm) και φυγοκέντρησης για την εξάλειψη πιθανών ακαθαρσιών. Το ίζημα που λήφθηκε ξηράνθηκε στους 80°C για 6 ώρες και ακολούθως υποβλήθηκε σε έψηση στους 500°C για 4 ώρες, ενώ η λευκή σκόνη που προέκυψε λειοτριβήθηκε έως ότου παραλήφθηκε μια λεπτή σκόνη (Εικόνα 5.1). Η αντίδραση που συνέβη κατά τη διάρκεια της συνθετικής διαδικασίας περιγράφεται μέσω της ακόλουθης χημικής αντίδρασης (Εξίσωση 5.1):



Το Mg(OH)<sub>2</sub> που σχηματίζεται από την αντίδραση του Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> με το NaOH, όταν πραγματοποιείται έψηση στους 500°C για 4 ώρες, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό MgO (Εξίσωση 5.2) [2]:





Εικόνα 5.1. Σχηματική απεικόνιση συνθετικής διαδικασίας για την παραγωγή των νανοσωματιδίων MgO.

## 5.2. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων MgO

Η μορφολογία της σκόνης MgO αξιολογήθηκε μέσω FESEM (FESEM, JSM-7401F, JEOL, Tokyo, Japan).

Για την ανάλυση XRD και τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής της σκόνης, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων X Brucker D8 Advance (Brucker, Germany), που χρησιμοποιεί ακτινοβολία CuKα ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) και λειτουργεί σε συνθήκες τάσης 40 kV και ρεύματος 40 mA. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε γωνία 2 θήτα ( $2\theta$ ), χαρακτηριζόμενη από εύρος μεταξύ  $20^\circ$  και  $90^\circ$  και με βήμα μέτρησης ίσο με  $0.01^\circ$  ανά 1.0 sec. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες χρησιμοποιώντας πρότυπη σκόνη LaB<sub>6</sub> (NIST, Malvern Panalytical Ltd.) ως υλικό αναφοράς, έτσι ώστε να υπολογιστεί η οργανολογική διεύρυνση (instrumental broadening) που λαμβάνεται υπόψη για τους υπολογισμούς της εξίσωσης Scherrer.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις FTIR και συλλέχθηκαν φάσματα στην περιοχή  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  κυματιριθμών, με ανάλυση  $4 \text{ cm}^{-1}$  και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χρησιμοποιώντας όργανο FTIR JASCO4200 (Oklahoma City, Oklahoma, United States), εξοπλισμένο με κρύσταλλο Ge.

Η προσρόφηση N<sub>2</sub> της παρασκευασμένης σκόνης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια οργάνου ChemBET 3000 (Yumpu), προκειμένου να εξακριβωθεί η ειδική επιφάνεια BET. Πριν από της μετρήσεις, η σκόνη MgO υποβλήθηκε σε διαδικασία απαέρωσης στους  $80^\circ\text{C}$  για 24 h.

Η θερμοβαρμετρική ανάλυση (TGA) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας συσκευή Mettler Toledo TGA/DSC 1 HT (Mettler Toledo GmbH). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό ροή N<sub>2</sub> ( $10 \text{ mL/min}$ ) μεταξύ  $30$  και  $1000^\circ\text{C}$  και ρυθμό θέρμανσης ίσο με  $10^\circ\text{C/min}$ .

Εφαρμόστηκε φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) (Leybold SPECS LHS/EA10, Leybold GmbH) για την εκτίμηση των επιφανειακών χημικών καταστάσεων της εξεταζόμενης σκόνης. Ένας θάλαμος εξαιρετικά υψηλού κενού ( $P \approx 5 \times 10^{-10}$  mbar) εξοπλισμένος με ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων SPECS Phoibos 100 με ανιχνευτή DLD και μια μη μονοχρωματική πηγή ακτίνων X διπλής ανόδου Mg/Al χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις XPS. Χρησιμοποιήθηκε γραμμή MgK $\alpha$  στα 1253.6 eV και ενέργεια διέλευσης αναλυτή 10 eV (που δίνει πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (full width at half maximum-FWHM) 0.85 eV για την κορυφή Ag 3d $_{5/2}$ ). Χρησιμοποιήθηκε μια προσαρμοσμένη ρουτίνα για την ανάλυση των φασμάτων, με αποτέλεσμα την αποδόμηση κάθε φάσματος σε μεμονωμένες μικτές κορυφές Gaussian-Lorentzian μετά από αφαίρεση υποβάθρου Shirley. Τα σφάλματα που αφορούν τις περιοχές των κορυφών βρίσκονται στο εύρος  $\approx 10\%$ , ενώ η ακρίβεια για τις ενέργειες δέσμευσης (binding energies-BEs) είναι  $\approx 0.1$  eV. Τα δείγματα που μετρήθηκαν ήταν αρχικά σε μορφή σκόνης και συμπιέστηκαν σε σφαιρίδιο και η περιοχή που αναλύθηκε ήταν μια κηλίδα διαμέτρου 3 mm, ενώ τα φάσματα XPS καταγράφηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου και της κατανομής της για τα σωματίδια της σκόνης σε υδατικό διάλυμα. Το προσπίπτον φως διέθετε  $\lambda = 633$  nm, ενώ ορίστηκε γωνία σκέδασης 173° για την καταγραφή της έντασης της σκέδασης (Malvern Zetasizer Nano ZS, Malvern Panalytical Ltd.).

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

Τέλος, η ανοργανοποίηση της ροδαμίνης B (RhB) και της ροδαμίνης 6G (R6G) επιβεβαιώθηκε μέσω ανάλυσης ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) (TOC-LCSH/CSN, Shimadzu Scientific Instruments) για τα ίδια χρονικά σημεία που επιλέχθηκαν για τις δοκιμές κατά τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής απόδοσης.

### 5.3. Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας νανοσωματιδίων MgO

Τα νανοσωματίδια MgO που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοκαταλύτες για τη μελέτη της αποδόμησης δύο ρύπων, της ροδαμίνης B (RhB) και της ροδαμίνης 6G (R6G).

Η φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα της παρασκευασμένης σκόνης MgO τόσο υπό την επίδραση UV όσο και ορατής ακτινοβολίας εξετάστηκε αρχικά ως προς την αποδόμηση της ροδαμίνης B (RhB) χρησιμοποιώντας 0.005 g σκόνης σε 10 mg/L RhB (C $_{28}$ H $_{31}$ ClN $_2$ O $_3$ ,  $\geq 95\%$ , Penta-Chemicals Unlimited) σε υδατικό διάλυμα (250 mL), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και pH ίσο με  $6.71 \pm 0.01$ . Πριν από κάθε φωτοκαταλυτικό πείραμα (κύκλο), υπερέκαθαρο O $_2$  (99.999%) διοχετευόταν στο υδατικό διάλυμα RhB για 1 h, προκειμένου να κορεστεί.

Η αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας της σκόνης MgO αξιολογήθηκε επίσης υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας ως προς την αποδόμηση της ροδαμίνης 6G (R6G). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 0.005 g της σκόνης σε υδατικό διάλυμα 10 mg/L R6G (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl, 99%, Sigma-Aldrich, Darmstadt) σε υδατικό διάλυμα (250 mL), στους 25°C και pH=7.48 ± 0.01. Επίσης, πριν από κάθε φωτοκαταλυτικό πείραμα (κύκλο), υπερκάρθο O<sub>2</sub> (99.999%) διοχετευόταν στο υδατικό διάλυμα R6G για 1 h, ώστε να κορεστεί.

Ο χρησιμοποιούμενος φωτοαντιδραστήρας διέθετε ένα σύστημα τεσσάρων παράλληλων λαμπτήρων σε απόσταση 10 cm πάνω από την επιφάνεια των διαλυμάτων σκόνης MgO και του εκάστοτε μελετώμενου ρύπου [3]. Ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκαν λαμπτήρες blacklight 368 nm και 830 lumens (Sylvania), με ροή προσπίπτοντος φωτός ίση με 0.184 μmol quanta/s, ενώ ως πηγή ορατής ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκαν λαμπτήρες ορατού φωτός 15 W των 900 lumens (OSRAM GmbH) με φίλτρο αποκοπής μήκους κύματος λ=400 nm και ροή προσπίπτοντος φωτός ίση με 0.371 μmol quanta/s, ενώ όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [3-4].

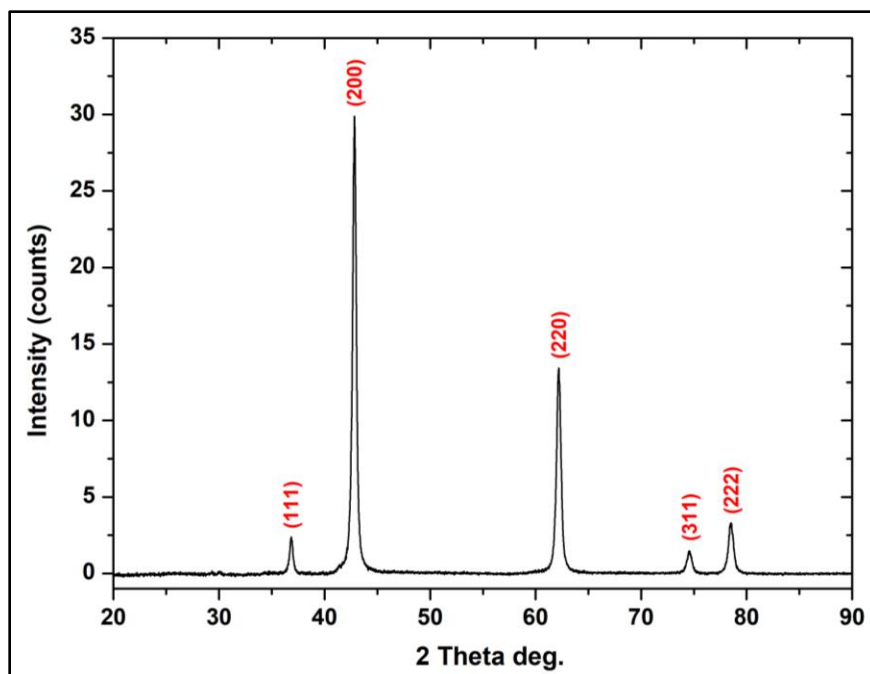
Η προκύπτουσα απορρόφηση της μελετώμενης σκόνης MgO υπολογίστηκε σε 554 nm [4] και 525 nm [5] για τις RhB και R6G αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας φασματόμετρο Thermo Fisher Scientific Evolution 200 Spectrometer (Thermo Fisher Scientific). Η αναλογία C/C<sub>0</sub>, όπου το C αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση των RhB και R6G μετά από ορισμένο χρόνο φωτοκατάλυσης και το C<sub>0</sub> αποτελεί την αρχική συγκέντρωση των RhB και R6G, λήφθηκε έμμεσα μέσω της αξιολόγησης του μετρούμενου A (μετρούμενη απορρόφηση) προς την αρχική απορρόφηση (A<sub>0</sub>) [3].

## 5.4. Αποτελέσματα

### 5.4.1. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων MgO

#### 5.4.1.1. Ανάλυση XRD

Το XRD χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η κρυσταλλικότητα της μελετώμενης σκόνης MgO. Οι κορυφές στο διάγραμμα περίθλασης που προέκυψε (Εικόνα 5.2) είναι σε συμφωνία με το PDF No. 00-004-0829), επιβεβαιώνοντας τόσο τη μονοκρυσταλλικότητά της, όσο και την ενδοκεντρωμένη κυβική δομή [6]. Δεν παρατηρήθηκαν επιπλέον κορυφές που να αντιστοιχούν σε ακαθαρσίες στο διάγραμμα, εντός του ορίου ανίχνευσης του XRD, επαληθεύοντας την ενισχυμένη καθαρότητα του παραγόμενου δείγματος [7]. Οι παρατηρούμενες κορυφές σε τιμές 2θ=36.85°, 42.83°, 61.20°, 74.58° και 78.51°, αποδίδονται στα (111), (200), (220), (311) και (222) (δείκτες Miller) κρυσταλλικά επίπεδα, αντίστοιχα [8].



Εικόνα 5.2. Διάγραμμα XRD σκόνης MgO.

Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (Πίνακας 5.1) της παραγόμενης σκόνης MgO προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Debye-Scherrer (Εξίσωση 5.3) [4]:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.3)$$

όπου  $\lambda$ =μήκος κύματος ακτίνων X ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), 0.89 είναι η σταθερά του Scherrer,  $\beta$  το πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) της κορυφής που σχετίζεται με το επίπεδο (200) και  $\theta$  είναι η γωνία Bragg.

Επιπλέον, οι ενδοπλεγματικές (interplanar d-spacing) αποστάσεις (Πίνακας 5.2) υπολογίστηκαν σύμφωνα με την εξίσωση του νόμου του Bragg (Εξίσωση 5.4) [9]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, n = 1 \quad (5.4)$$

Ακόμη, ο δείκτης κρυσταλλικότητας (CI %) (Πίνακας 5.1) υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση (5.5) [10]:

$$CI\% = \frac{\text{Εμβαδόν όλων των κρυσταλλικών κορυφών}}{\text{Εμβαδόν όλων των κρυσταλλικών και άμορφων κορυφών}} \quad (5.5)$$

**Πίνακας 5.1. Δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, FWHM και δείκτης κρυσταλλικότητας της σκόνης MgO.**

Δείγμα	Δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος (a = b = c)			Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (D, nm)	FWHM	CI (%)
	a	b	c			
MgO	4.2194	4.2194	4.2194	3.20	0.4601	80.49

**Πίνακας 5.2. Υπολογισμοί d-spacing της σκόνης MgO.**

Γωνία Bragg		d <sub>hkl</sub> (Å)	d <sub>hkl</sub> (nm)	hkl
2θ	θ			
36.85	18.43	2.4372	0.2437	111
42.83	21.42	2.1097	0.2110	200
61.20	30.60	1.5132	0.1513	220
74.58	37.29	1.2714	0.1271	311
78.51	39.26	1.2173	0.1217	222

Η τιμή της σταθεράς του πλέγματος υπολογίστηκε μέσω της ακόλουθης εξίσωσης (Εξίσωση 5.6), λαμβάνοντας υπόψη κυβική δομή (a=b=c) (Πίνακας 5.1):

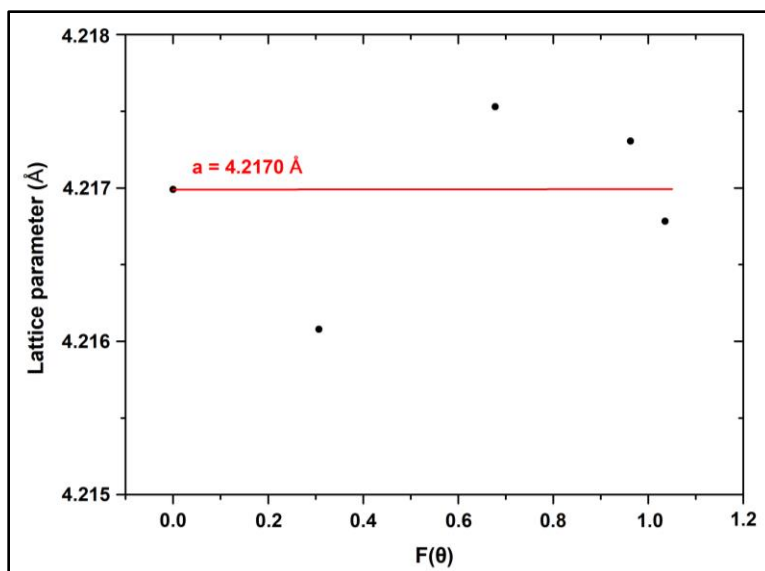
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.6)$$

Επιπλέον, η συνάρτηση Nelson-Riley (Εξίσωση 5.7) χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της σταθεράς του πλέγματος, λόγω της μεγαλύτερης ακρίβειας στην εκτίμηση των παραμέτρων του πλέγματος μετά την εξάλειψη των συστηματικών σφαλμάτων 2θ για ανακλάσεις υψηλής γωνίας.

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right) + \left( \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (5.7)$$

Μέσω παρεκβολής (extrapolation) της ευθείας γραμμής της παραμέτρου πλέγματος έναντι μιας συνάρτησης παρεκβολής του θ στην τιμή 0 (Εικόνα 5.3), προσδιορίζεται η μέση παράμετρος πλέγματος (a). Η τιμή που βρέθηκε είναι σε συμφωνία με αυτή που αναφέρεται σε παρόμοιες μελέτες [11].

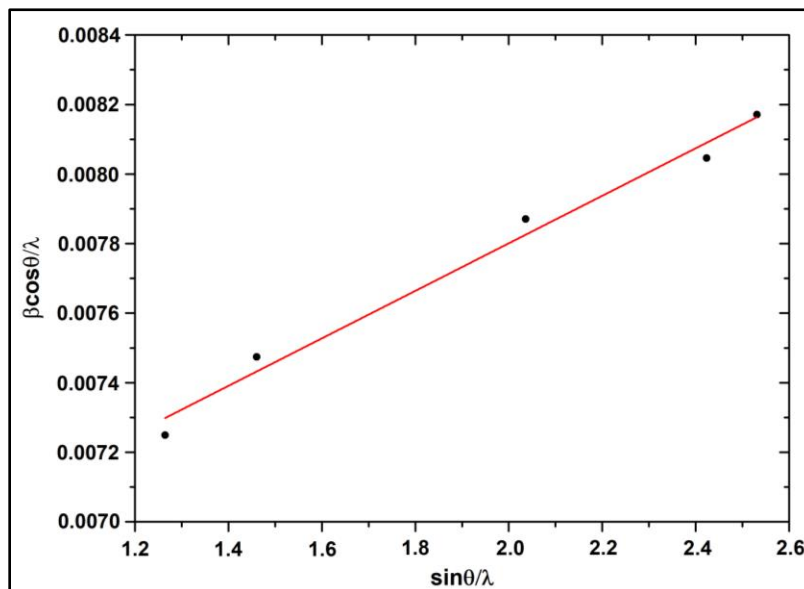




Εικόνα 5.3. Διάγραμμα Nelson-Riley της σκόνης MgO.

Έτσι, η παράμετρος πλέγματος ( $a$ ) είναι ίση με  $4.2170 \text{ \AA}$ , η οποία είναι οριακά αυξημένη από αυτήν που έχει αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες ( $4.2113 \text{ \AA}$ ), σύμφωνα με το αρχείο αναφοράς CIF (Crystallographic Information File) [12]. Μια τέτοια μικρή απόκλιση στην παράμετρο του πλέγματος αναμένεται για νανοσωματίδια που έχουν μεγέθη κρυσταλλιτών της τάξης των δεκάδων νανομέτρων.

Η γραφική παράσταση Williamson-Hall (W-H) μεταξύ  $\beta \cos\theta/\lambda$  και  $\sin\theta/\lambda$  (Εικόνα 5.4) [13] χρησιμοποιήθηκε για την επικύρωση του τύπου και της τιμής της μικρο-παραμόρφωσης, καθώς και του μεγέθους των κρυσταλλιτών.



Εικόνα 5.4. Διάγραμμα Williamsons-Hall (W-H) της σκόνης MgO.

Γενικά, η αρνητική κλίση στο διάγραμμα υποδηλώνει την παρουσία θλιπτικής μικρο-παραμόρφωσης [14], ενώ η θετική κλίση υποδηλώνει την πιθανή παρουσία εφελκυστικής μικρο-παραμόρφωσης [15]. Μέσω της γραφικής παράστασης W-H, η μικρο-παραμόρφωση πλέγματος και το μέγεθος των κρυσταλλιτών της σκόνης MgO υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης που ακολουθεί (Εξίσωση 5.8):

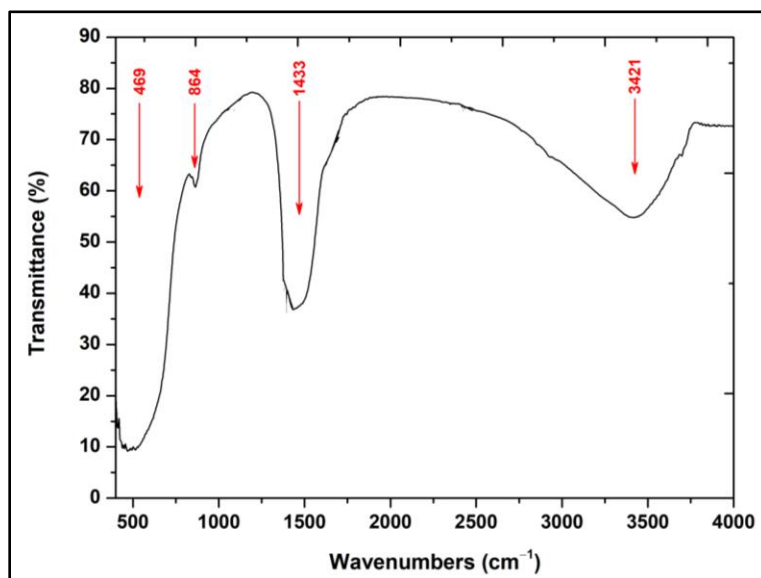
$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (5.8)$$

όπου  $\beta$  το πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM),  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων X,  $\theta$  η γωνία περίθλασης,  $D$  το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών και  $\varepsilon$  είναι η μικρο-παραμόρφωση (micro-strain) [15].

Με βάση το διάγραμμα που λήφθηκε, η σκόνη MgO παρουσιάζει θετική κλίση, επιβεβαιώνοντας έτσι την ύπαρξη εφελκυστικής μικρο-παραμόρφωσης. Συγκεκριμένα, η μικρο-παραμόρφωση εντός του δείγματος προσδιορίστηκε ίση με  $2.16 \times 10^{-3}$ , υποδεικνύοντας μια μικρή αλλά αξιοσημείωτη τιμή, που πιθανώς αποδίδεται στο εξαιρετικά μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών του MgO, το οποίο προσδιορίστηκε ίσο με 3.39 nm μέσω της προσέγγισης Williamson-Hall και ίσο με 3.20 nm εφαρμόζοντας την προσέγγιση Scherrer. Αυτό το μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών αποτρέπει τη χαλάρωση της παραμόρφωσης μέσα στο πλέγμα [16]. Τόσο για τους υπολογισμούς Scherrer όσο και για τους υπολογισμούς W-H, θεωρήθηκαν μηδενικές μετατοπίσεις μέσω διόρθωσης των τιμών  $2\theta$ .

#### 5.4.1.2. Ανάλυση FTIR

Σύμφωνα με το φάσμα FTIR της σκόνης MgO (Εικόνα 5.5), παρουσιάζονται αρκετές κορυφές στα 468.62, 863.95, 1432.85 και 3421.10  $\text{cm}^{-1}$ .

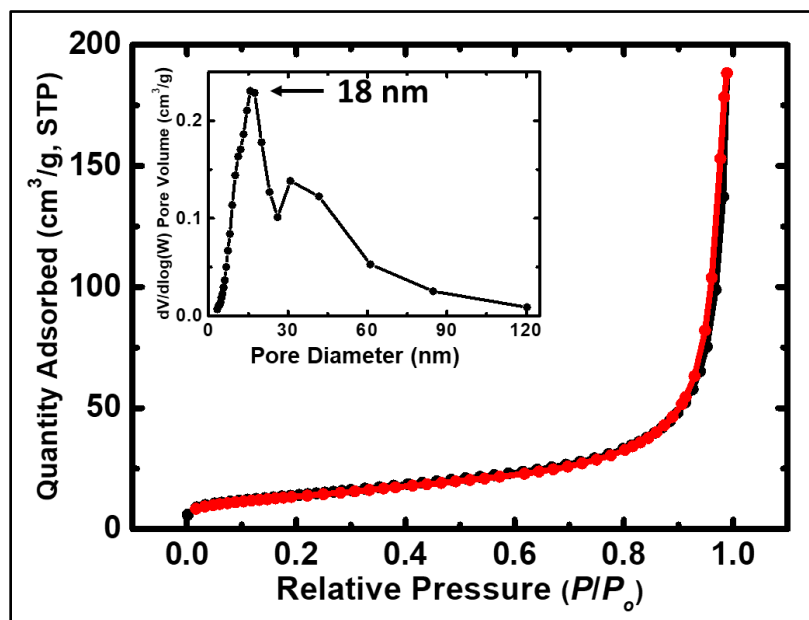


Εικόνα 5.5. Φάσμα FTIR της σκόνης MgO.

Συγκεκριμένα, η κύρια κορυφή που παρατηρείται στα  $\approx 469 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις δονήσεις Mg-O του MgO [17]. Οι κορυφές που παρατηρούνται σε περίπου  $864$  και  $1433 \text{ cm}^{-1}$  σχετίζονται με ανθρακικά είδη επιφανειακά χημειοροφημένα στο MgO [18], ενώ η ευρεία κορυφή που απεικονίζεται στα  $3421 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις O-H δονήσεις έκτασης και κάμψης των μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  [17-18], πιθανώς λόγω της ατμοσφαιρικής υγρασίας κατά τη διεξαγωγή της μέτρησης της σκόνης [19].

#### 5.4.1.3. Ανάλυση προσρόφησης $\text{N}_2$

Η φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα μιας σκόνης μπορεί να επηρεαστεί έντονα από τις μορφολογικές και τις δομικές παραμέτρους. Η ισόθερμη ρόφησης  $\text{N}_2$  για τη μελετώμενη σκόνη παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα (Εικόνα 5.6).



*Εικόνα 5.6. Διάγραμμα ρόφησης  $\text{N}_2$  της παρασκευασμένης σκόνης MgO (ρόφηση: μαύρη γραμμή, εκρόφηση: κόκκινη γραμμή). Το ένθετο υποδεικνύει την κατανομή μεγέθους πόρων χρησιμοποιώντας την προσέγγιση BJH.*

Σύμφωνα με τα ληφθέντα δεδομένα, η σκόνη που μελετήθηκε εμφανίζει μια ισόθερμη τύπου IV, που χαρακτηρίζεται από έναν στενό βρόχο υστέρησης και απουσία ενός σταθερού επιπέδου κορεσμού, που υποδηλώνει την ύπαρξη μεσοπόρων και μακροπόρων. Το ένθετο στην Εικόνα 5.6 παρουσιάζει την αντίστοιχη κατανομή μεγέθους πόρων, που προέρχεται από την καμπύλη εκρόφησης χρησιμοποιώντας την προσέγγιση BJH. Αυτή η κατανομή είναι ευρεία, καλύπτοντας τόσο το εύρος των μεσοπόρων (2-50 nm) όσο και το εύρος των μακροπόρων ( $>50 \text{ nm}$ ), σύμφωνα με τα ευρήματα της ισόθερμης ρόφησης  $\text{N}_2$  [20-22]. Ο Πίνακας 5.3 συνοψίζει τις φυσικές παραμέτρους, συμπεριλαμβανομένης της επιφάνειας BET, της επιφάνειας των μικροπόρων, του αθροιστικού όγκου και της μέσης διαμέτρου πόρων. Η παρασκευασμένη

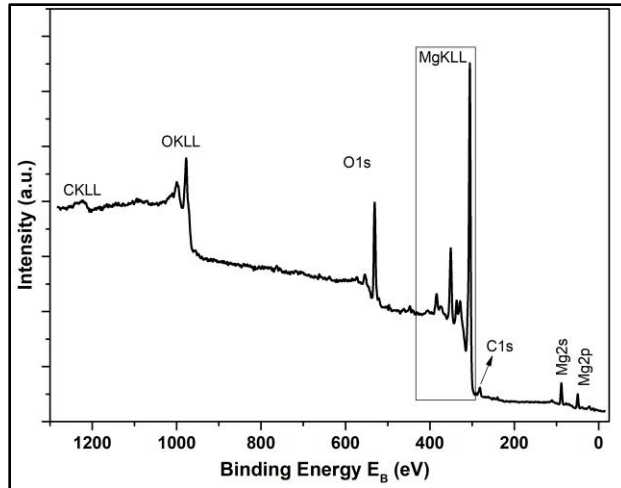
σκόνη MgO εμφανίζει αυξημένη ειδική επιφάνεια, που συσχετίζεται με το μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών, όπως παρατηρήθηκε μέσω της ανάλυσης XRD (Πίνακας 5.1).

*Πίνακας 5.3. Δεδομένα που ελήφθησαν μέσω της προσέγγισης BET. (α) Ειδική επιφάνεια που υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη θεωρία Brunauer-Emmett-Teller, (β) επιφάνεια μικροπόρων μέσω ανάλυσης t-plot, με βάση το μοντέλο Harkins και Jura, (γ) αθροιστικός όγκος πόρων στην περιοχή 1.7-300 nm από τα δεδομένα ρόφησης N<sub>2</sub> και την προσέγγιση εκρόφησης BJH και (δ) μέση διάμετρος πόρων, που αξιολογήθηκε με την προσέγγιση 4 V/σ (το V ισοδυναμεί με τον μέγιστο όγκο του N<sub>2</sub> που ροφήθηκε κατά μήκος της ισόθερμης ως P/P<sub>0</sub> → 1.0).*

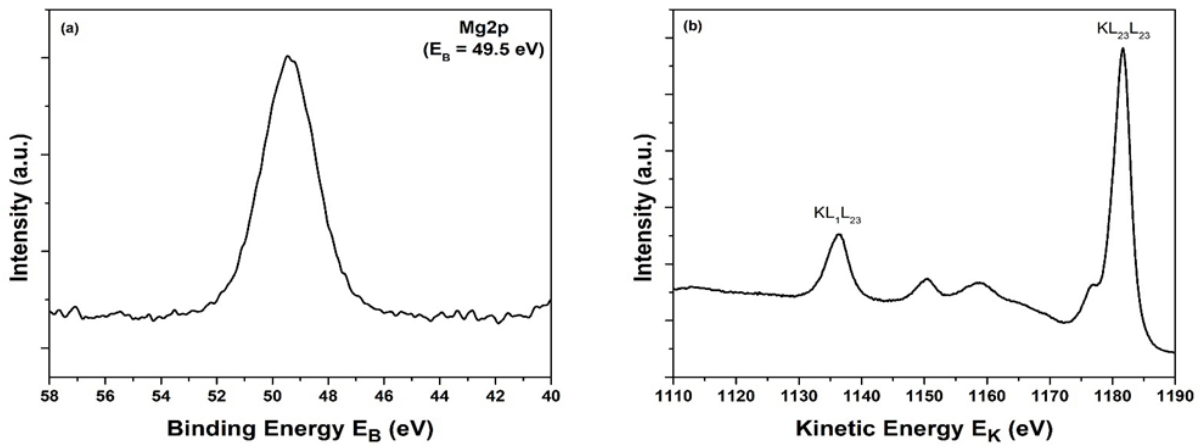
Δείγμα	BET επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Επιφάνεια μικροπόρων (m <sup>2</sup> /g)	Αθροιστικός όγκος (1.7–300 nm) (cm <sup>3</sup> /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
MgO	52	2	0,3	21

#### 5.4.1.4. Ανάλυση XPS

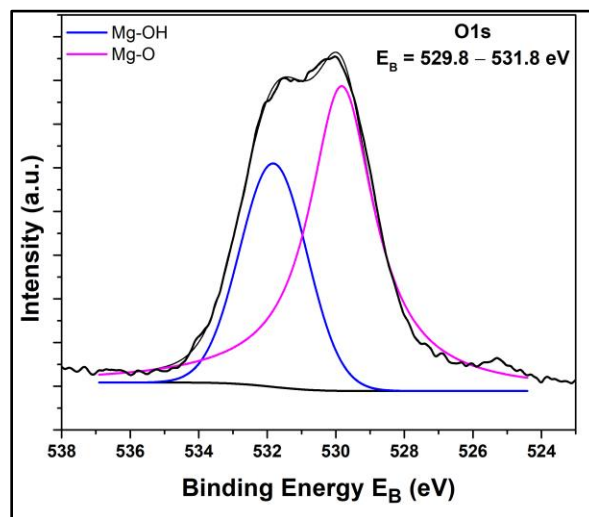
Η ανάλυση XPS πραγματοποιήθηκε προκειμένου να εξεταστεί η επιφανειακή χημική σύσταση της παρασκευασμένης σκόνης MgO. Η Εικόνα 5.7 δείχνει το ευρύ φάσμα της συντιθέμενης σκόνης. Όλες οι κορυφές ήταν αναμενόμενες λόγω της συγκεκριμένης συνθετικής διαδικασίας που εφαρμόστηκε. Η Εικόνα 5.8a-b παρουσιάζει τη λεπτομερή κορυφή Mg2p και το φάσμα Auger που προκαλείται από ακτίνες X MgKLL (XAES). Με την προσθήκη της ενέργειας δέσμησης του Mg2p και της κινητικής ενέργειας του MgKL<sub>23</sub>L<sub>23</sub>, προκύπτει η τροποποιημένη παράμετρος Auger που είναι μια ακριβής μέθοδος για τον χαρακτηρισμό χημικών ειδών. Η ενέργεια δέσμησης Mg2p βρέθηκε ίση με 49.5 eV και η τροποποιημένη παράμετρος Auger εκτιμήθηκε ίση με 1231.1 eV, όπου και τα δύο αποδίδονται στο MgO [23]. Η Εικόνα 6.8 δείχνει την αποσυνελιγμένη κορυφή O1s, η οποία είναι μια κορυφή που αποτελείται από δύο συστατικά που αντιστοιχούν σε οξείδια Mg-O (529.8 eV) και υδροξείδια Mg-OH (531.8 eV) [24]. Τα ατομικά ποσοστά Mg και O υπολογίστηκε από την ένταση (εμβαδόν κορυφής) των κορυφών XPS σταθμισμένων με τους αντίστοιχους συντελεστές σχετικής ευαισθησίας (RSF), λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά μετάδοσης του αναλυτή, και βρέθηκαν ίσα με 49.9 % σε Mg και 50.1 % σε O.



Εικόνα 5.7. Ευρύ φάσμα XPS της μελετούμενης σκόνης MgO.



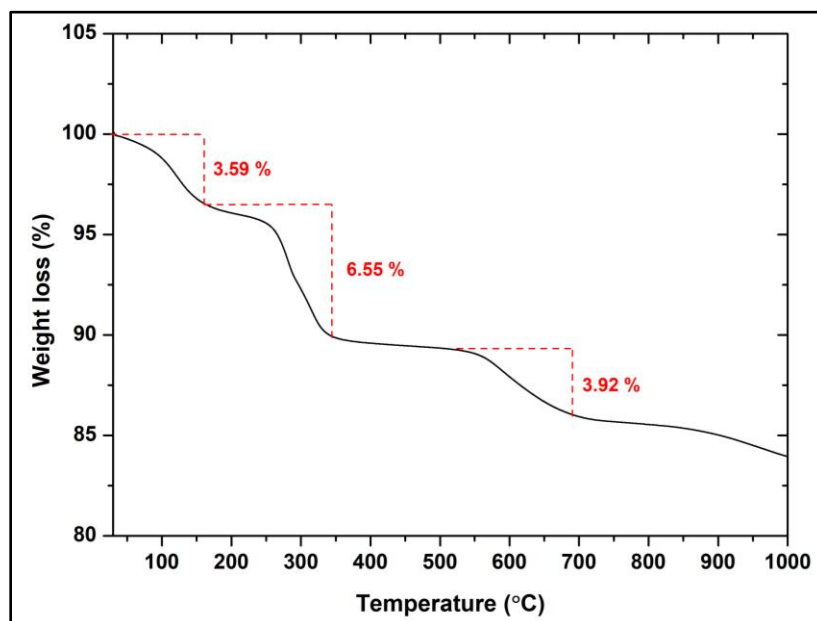
Εικόνα 5.8. (α) Κορυφή Mg2p και (β) XAES λεπτομερής περιοχή Mg KLL της σκόνης MgO.



Εικόνα 5.9. Αποσυνελεγμένη κορυφή O1s της συντιθέμενης σκόνης MgO.

#### 5.4.1.5. Ανάλυση TGA

Η θερμική σταθερότητα της σκόνης MgO διερευνήθηκε μέσω θερμοβαρυσμικής ανάλυσης αξιολογώντας την απώλεια βάρους, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.10. Η θερμική αποσύνθεση έλαβε χώρα σε τρία στάδια εντός του εύρους θερμοκρασίας 30-692°C. Το πρώτο στάδιο, από 30 έως 160°C, οδήγησε σε απώλεια βάρους 3.59%, λόγω της εξάτμισης του H<sub>2</sub>O και μιας μικρής ποσότητας προσροφημένου CO<sub>2</sub> [25]. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου σταδίου, μεταξύ 165 και 345°C, παρατηρήθηκε απώλεια βάρους ίση με 6.55 %, που αποδόθηκε στην αποσύνθεση του Mg(OH)<sub>2</sub> και στην οξείδωση των οργανικών υπολειμμάτων, δίνοντας διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς. Το τρίτο στάδιο, που έλαβε χώρα μεταξύ των 525 και των 692°C, οδήγησε σε απώλεια βάρους ίση με 3.92%, λόγω αποσύνθεσης ανθρακικών ειδών και οξείδωσης των υπόλοιπων οργανικών ενώσεων. Πάνω από τους 692°C, σημειώθηκε αμελητέα απώλεια βάρους, υποδηλώνοντας σταθεροποίηση των κρυσταλλικών στερεών φάσεων (υδροξείδιο του μαγνησίου), καθώς και την ενισχυμένη θερμική ανθεκτικότητα της μελετώμενης σκόνης MgO [26].



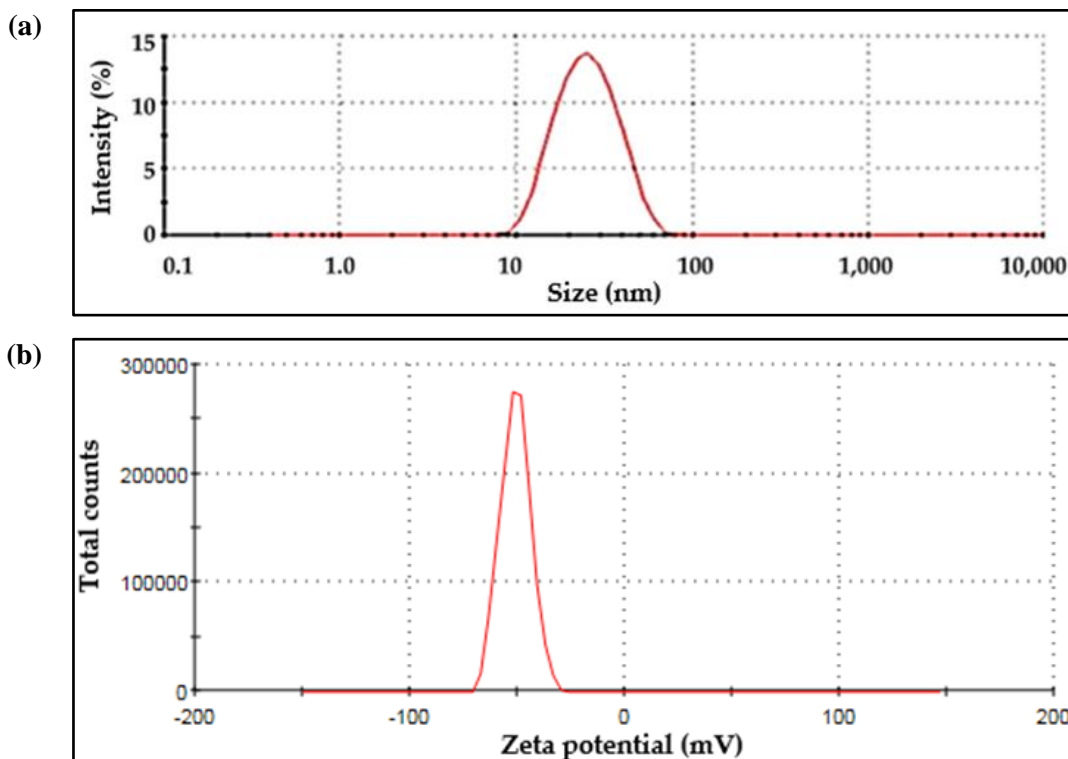
Εικόνα 5.10. Διάγραμμα TGA μελετώμενης σκόνης MgO.

#### 5.4.1.6. Ανάλυση DLS

Μια κρίσιμη προσέγγιση για τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων είναι η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), η οποία παρέχει κρίσιμες πληροφορίες σχετικά με την κατανομή μεγέθους των κολλοειδών δειγμάτων. Προσφέρει τη δυνατότητα διάκρισης εάν τα νανοσωματίδια που μελετήθηκαν είναι πολυδισπαρμένα ή μονοδισπαρμένα. Επιπλέον, η ανάλυση DLS είναι καθοριστική για την ανίχνευση

τυχόν συσσωματωμάτων, που επηρεάζει άμεσα τη σταθερότητα, τη δραστηκότητα, καθώς και την αποτελεσματικότητα της εξεταζόμενης νανοδομής [27].

Στην παρούσα μελέτη, οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκαν σε  $\text{pH}=6.81 \pm 0.01$ . Η Εικόνα 5.11a παρουσιάζει την κατανομή της υδροδυναμικής ακτίνας ως συνάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης φωτός για τη μελετώμενη σκόνη MgO. Με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν, η συνθετική διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε οδήγησε στο σχηματισμό MgO με μεγέθη σωματιδίων εντός της περιοχής 10-100 nm και χαρακτηρίζονται από ένα μέσο μέγεθος σωματιδίων  $\approx 27$  nm. Η λαμβανόμενη τιμή υποδεικνύει την επιτυχή παραγωγή σχετικά μικρών νανοσωματιδίων, που είναι πλεονεκτικά για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Γενικά, τα μικρότερα νανοσωματίδια τείνουν να παρουσιάζουν ενισχυμένη σταθερότητα στην εναιώρηση και μειωμένη συσσωμάτωση ή καταβύθιση με την πάροδο του χρόνου [28]. Επιπλέον, τα μειωμένα μεγέθη σωματιδίων προσφέρουν αυξημένες αναλογίες επιφάνειας προς όγκο, ενισχύοντας δυνητικά την φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα [29]. Επιπλέον, η τιμή PDI (δείκτης πολυδιασποράς) του MgO που παρασκευάστηκε ήταν ίση με 0.197, επιβεβαιώνοντας την ομοιόμορφη κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, καθώς και τη μονοδιασπαρμένη φύση τους (PDI στην περιοχή 0-0.4) [30] (Πίνακας 5.4).



Εικόνα 5.11. (α) Διάγραμμα κατανομής μεγέθους του υδατικού διαλύματος διασποράς και (β) διάγραμμα ζ-δυναμικού της μελετώμενης σκόνης MgO.

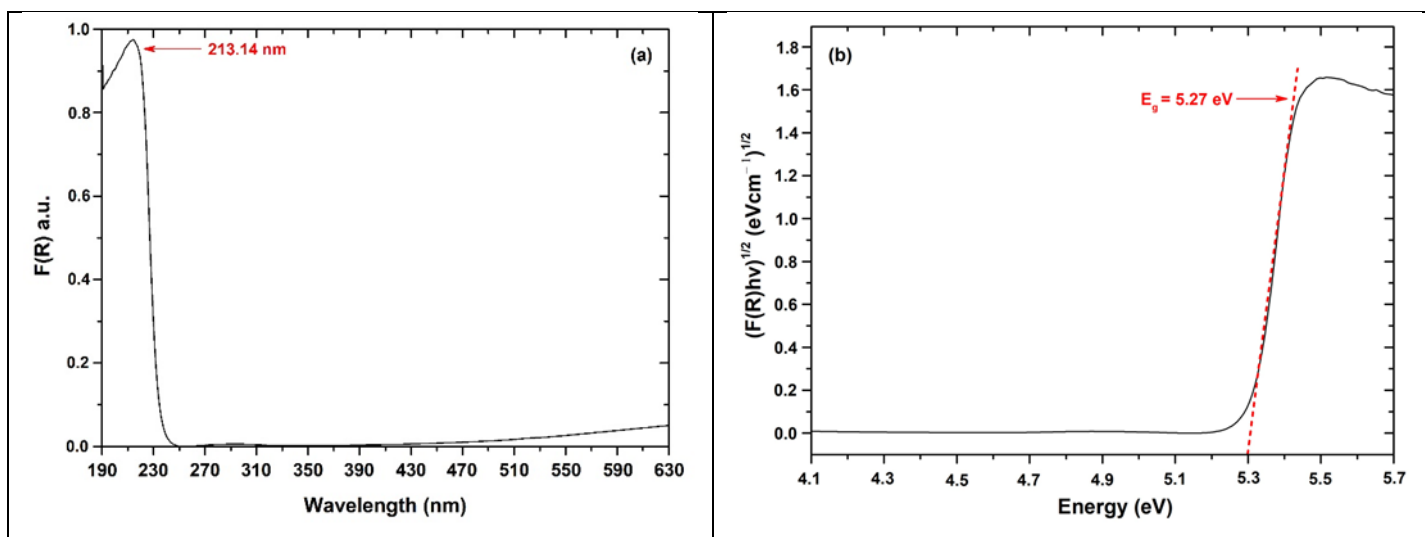
Επιπλέον, το ζ-δυναμικό, ένα μέτρο του επιφανειακού ηλεκτρικού φορτίου, προσφέρει πολύτιμες γνώσεις για τη σταθερότητα και τη συμπεριφορά των νανοσωματιδίων σε ένα κolloειδές σύστημα [31]. Τυπικά, τα συστήματα διασποράς με τιμές ζ-δυναμικού, που κυμαίνονται από  $\pm 0$  έως  $\pm 10$  mV θεωρούνται εξαιρετικά ασταθή, ενώ εκείνα μεταξύ  $\pm 10$  και  $\pm 20$  mV θεωρούνται σταθερά. Τα συστήματα με τιμές ζ-δυναμικού από  $\pm 20$  έως  $\pm 30$  mV κατηγοριοποιούνται ως μέτρια σταθερές διασπορές και εκείνα που υπερβαίνουν τα  $\pm 30$  mV ταξινομούνται ως εξαιρετικά σταθερές διασπορές [32]. Το ζ-δυναμικό των συντιθέμενων νανοσωματιδίων MgO βρέθηκε ίσο με  $-50.8$  mV (Εικόνα 5.11b, Πίνακας 5.4), υποδεικνύοντας τη σταθερότά τους εντός του κolloειδούς συστήματος. Μια ενισχυμένη απόλυτη τιμή ζ-δυναμικού, ιδιαίτερα αρνητική όπως παρατηρείται από τα ληφθέντα δεδομένα, προάγει την ισχυρή απόθηση μεταξύ των σωματιδίων, αποτρέποντας έτσι τη συσσωμάτωση ή την καταβύθιση με την πάροδο του χρόνου.

**Πίνακας 5.4. Κατανομή μεγέθους και δεδομένα ζ-δυναμικού που αποκτήθηκαν μέσω μετρήσεων DLS, χρησιμοποιώντας ένα υδατικό διάλυμα διασποράς της εξεταζόμενης σκόνης MgO.**

Δείγμα	Υδροδυναμική διάμετρος ( $D_h$ ) (nm)	ζ-δυναμικό (mV)	PDI
MgO	$27.11 \pm 0.93$	$-50.8 \pm 0.6$	$0.197 \pm 0.093$

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

Ο προσδιορισμός της ενέργειας διάκενου ζώνης ( $E_g$ ) είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη διεξαγωγή μελετών για τη φωτοκατάλυση. Η Εικόνα 5.12a παρουσιάζει τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) της μελετώμενης σκόνης MgO.



**Εικόνα 5.12. (a) Ανάκλαση  $F(R)$  ως συνάρτηση του μήκους κύματος για τη σκόνη MgO και (b) ενεργειακό διάκενο ζωνών ( $E_g$ ) της ίδιας σκόνης.**



Για την αξιολόγηση της ανάκλασης της σύνθετης σκόνης, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Kubelka-Munk (K-M), όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.12a, χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (5.9) [3]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (5.9)$$

όπου R είναι η ανάκλαση.

Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.12a, η κορυφή απορρόφησης της σκόνης που μελετήθηκε βρίσκεται στα  $\approx 213$  nm. Η Εικόνα 5.12b παρουσιάζει το ενεργειακό διάκενο ( $E_g$ ) της μελετώμενης σκόνης χρησιμοποιώντας το μοντέλο K-M έναντι της ενέργειας με προεκβολή της γραμμικής περιοχής των φασμάτων  $(F(R)h\nu)^{1/2}$  έναντι  $h\nu$ . Το  $E_g$  προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Tauc (Εξίσωση 5.10):

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.10)$$

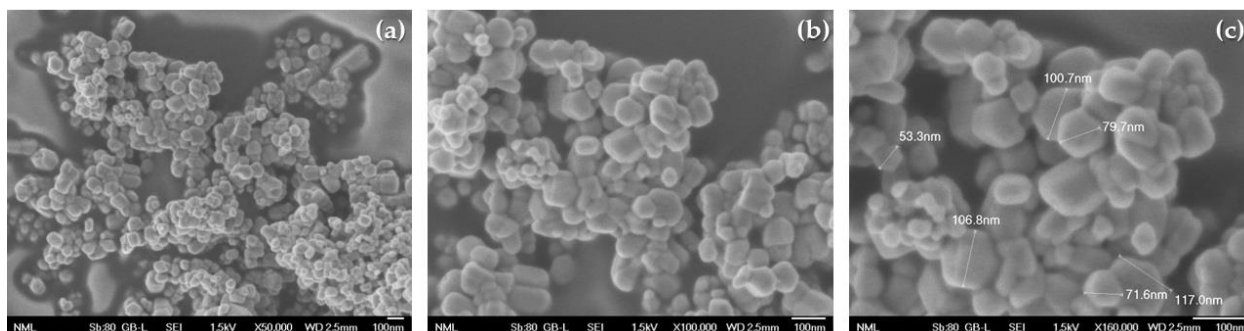
όπου το  $E_g$  αντιπροσωπεύει το ενεργειακό διάκενο, το  $h$  αντιστοιχεί στη σταθερά του Planck, το  $\nu$  είναι η συχνότητα, το  $a$  αντιπροσωπεύει τον συντελεστή απορρόφησης και  $n = 1/2$  [4].

Η σκόνη MgO που μελετήθηκε εμφάνισε τιμή ενεργειακού διακένου ίση με 5.27 eV. Αυτό το εύρημα είναι συνεπές με προηγούμενες έρευνες, στις οποίες οι τιμές  $E_g$  για νανο-MgO που αναφέρονται κυμαίνονται από 5.0 έως 6.2 eV [33]. Επιπρόσθετα, η λαμβανόμενη τιμή του ενεργειακού διακένου είναι μικρότερη, σε σύγκριση με την τιμή 7.8 eV της χύδην μορφής του MgO [34]. Η μειωμένη τιμή  $E_g$  της εξεταζόμενης σκόνης MgO θα μπορούσε να αποδοθεί στο μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών της, καθώς μπορεί να λάβει χώρα μείωση του ενεργειακού διακένου στη νανοκλίμακα, λόγω του υψηλού λόγου επιφάνειας προς όγκο των κρυσταλλιτών [33]. Αυτή η πτυχή θεωρείται ευεργετική για την ενίσχυση της συνολικής φωτοκαταλυτικής αποτελεσματικότητας της παρασκευασμένης σκόνη MgO [35].

#### 5.4.1.8. Ανάλυση FESEM

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της μελετώμενης σκόνης MgO αξιολογήθηκαν μέσω παρατήρησης FESEM, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.12a-c.

Με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν, τα παρατηρούμενα νανοσωματίδια εμφανίζουν συνδυασμό σχεδόν σφαιρικών και εξαγωνικών δομών, ενώ παρουσιάζουν και συσσωμάτωση. Αυτή η συσσωμάτωση μπορεί να αποδοθεί στην ηλεκτροστατική έλξη, καθώς και στην πολικότητα [36].



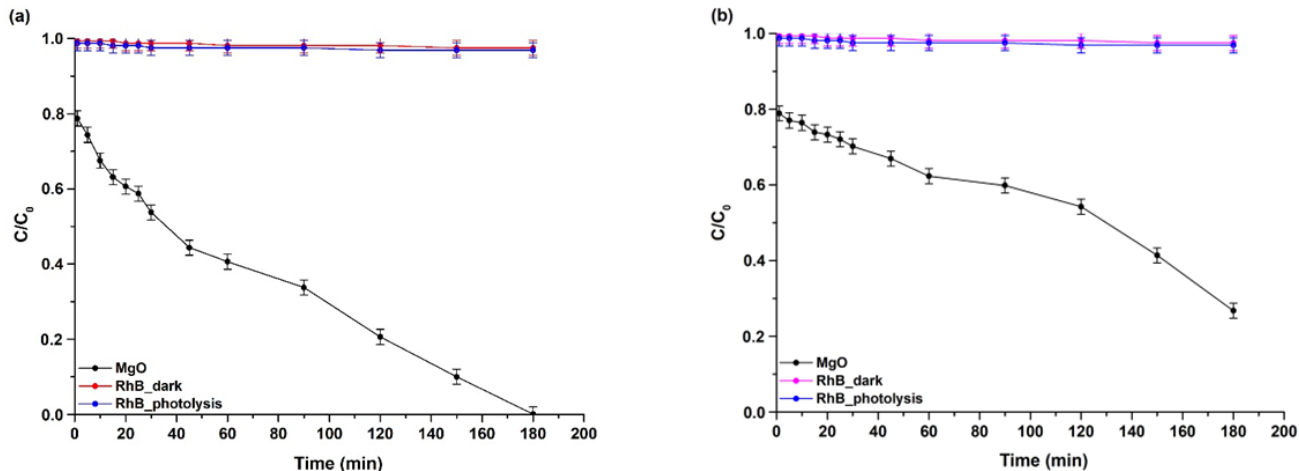
**Εικόνα 5.13.** Αντιπροσωπευτικές εικόνες FESEM της εξεταζόμενης σκόνης MgO σε μεγέθυνση (a)  $\times 50.000$ , (b)  $\times 100.000$  και (c)  $\times 160.000$ .

## 5.4.2. Φωτοκαταλυτική μελέτη νανοσωματιδίων MgO

### 5.4.2.1. Μελέτη φωτοκαταλυτικής αποτελεσματικότητας έναντι της αποδόμησης της ροδαμίνης B (RhB)

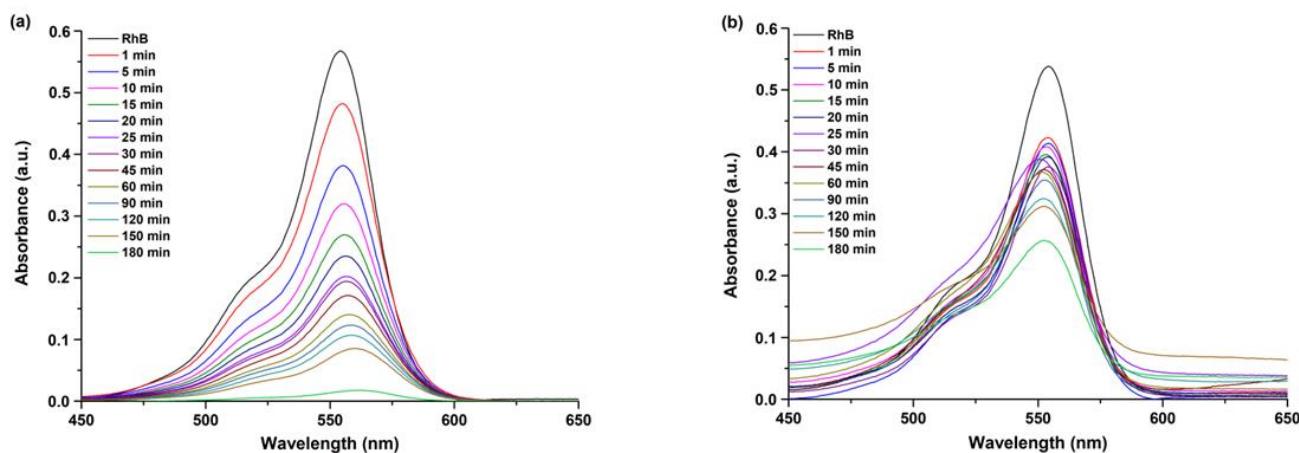
Η φωτοκαταλυτική ικανότητα της μελετώμενης σκόνης MgO εκτιμήθηκε αρχικά με αξιολόγηση της ικανότητάς της να αποδομεί τη βαφή RhB σε ένα υδατικό διάλυμα τόσο υπό την επίδραση ορατής όσο και υπεριώδους ακτινοβολίας. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και  $pH=6.71\pm 0.01$ . Η Εικόνα 5.14a-b παρουσιάζει τη φωτοκαταλυτική απόδοση της σκόνης MgO υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας, αντίστοιχα. Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα ελέγχου, συμπεριλαμβανομένης της φωτόλυσης (RhB\_photolysis) και της ισορροπίας προσρόφησης-εκρόφησης (RhB\_dark), χωρίς την επίδραση ακτινοβολίας, αλλά υπό συνεχή ανάδευση, για την ίδια διάρκεια με τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι λιγότερο από  $\approx 3\%$  της RhB αποδομήθηκε υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, υποδεικνύοντας ότι ο ρυθμός αποδόμησης της RhB χωρίς την παρουσία των υπό δοκιμή σκονών ήταν εξαιρετικά χαμηλός. Επιπλέον, ελήφθησαν παρόμοια αποτελέσματα από τα πειράματα που διεξήχθησαν απουσία ακτινοβολίας, επιβεβαιώνοντας τη σταθερότητα της χρωστικής [37].

Σύμφωνα με τα δεδομένα που ελήφθησαν, κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων η εξεταζόμενη σκόνη επέδειξε υψηλή απόδοση, καθώς οδήγησε σε πλήρη αποικοδόμηση (100 %) της βαφής RhB εντός 180 λεπτών κατά την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία, καθώς και  $83.23 \pm 0.83 \%$  υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας στο ίδιο χρονικό διάστημα (180 λεπτά).



**Εικόνα 5.14.** Καμπύλη αποδόμησης της RhB για τη σκόνη MgO σε σχέση με τον χρόνο υπό την επίδραση (a) υπεριώδους και (b) ορατής ακτινοβολίας. Περιλαμβάνεται επίσης η φωτόλυση της RhB και η αποδόμησή της στο σκοτάδι.

Επιπλέον, στην Εικόνα 5.15a-b παρουσιάζονται τα φάσματα UV-Vis όπως καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών δοκιμών. Αυτά τα φάσματα χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση της προόδου αποδόμησης της RhB με την πάροδο του χρόνου, την ανάλυση του μηχανισμού αποδόμησης της και την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης της σκόνης. Γενικά, η αποδόμηση της RhB προχωρά μέσω δύο γνωστών οδών: (α) N-αποαιθυλίωση και (β) διάρρηξη της συζευγμένης δομής της. Η πρώτη οδός χαρακτηρίζεται από μια μπλε μετατόπιση (blue shift) στο μέγιστο της απορρόφησης, ενώ η δεύτερη οδός παρουσιάζει σταδιακή μείωση της απορρόφησης χωρίς σημαντική μπλε μετατόπιση [38]. Τα φάσματα UV-Vis σε πραγματικό χρόνο (real time) που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών δοκιμών της σκόνης MgO υπό την επίδραση υπεριώδους (Εικόνα 5.15a) και ορατής ακτινοβολίας (Εικόνα 5.15b) καταδεικνύουν ξεκάθαρα τη συμμετοχή της δεύτερης οδού στην αποδόμηση της RhB.

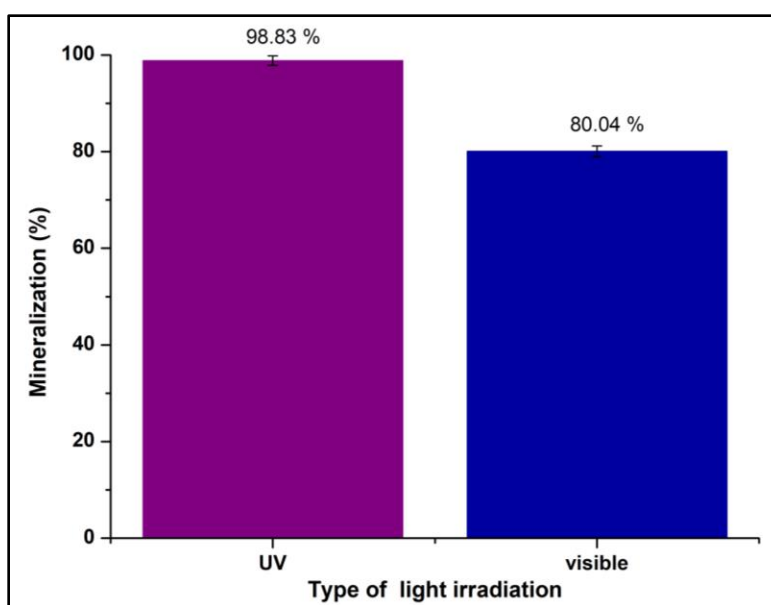


**Εικόνα 5.15.** Φάσματα real time UV-Vis κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB υπό την επίδραση (a) UV και (b) ορατής ακτινοβολίας.

Προκειμένου να επικυρωθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της RhB, διεξήχθη περαιτέρω ανάλυση μέσω μετρήσεων TOC, έτσι ώστε να προσδιοριστεί το ποσοστό ανοργανοποίησης της RhB, που επιτεύχθηκε κατά τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές. Το ποσοστό ανοργανοποίησης της RhB υπολογίστηκε μέσω της Εξίσωσης 5.11:

$$\text{Ανοργανοποίηση} = 1 - \frac{\text{TOC}_{\text{final}}}{\text{TOC}_{\text{initial}}} \times 100\% \quad (5.11)$$

Το ποσοστό ανοργανοποίησης της RhB προσδιορίστηκε με τον υπολογισμό της αναλογίας μεταξύ της αρχικής συνολικής συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα ( $\text{TOC}_{\text{initial}}$ ) στο μέσο πριν από τη φωτοκαταλυτική μελέτη και της τελικής συνολικής συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα ( $\text{TOC}_{\text{final}}$ ) μετά τη διεξαγωγή της φωτοκατάλυσης [39]. Τα ληφθέντα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.16. Σύμφωνα με την ανάλυση TOC, τα νανοσωματίδια MgO επέδειξαν σχεδόν συνολική ανοργανοποίηση της RhB υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας, καθώς και αυξημένο ρυθμό ανοργανοποίησης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, επικυρώνοντας έτσι τα δεδομένα που αποκτήθηκαν από την μελέτη αποδόμησης της RhB.



*Εικόνα 5.16. Ανοργανοποίηση (%) της RhB από την μελετώμενη νανοσκόνη MgO που ελήφθη μέσω ανάλυσης TOC, μετά την φωτοκαταλυτική πειραματική μελέτη υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας.*

### Μελέτη κινητικού μοντέλου φωτοκαταλυτικής αποδόμησης RhB

Η Εικόνα 5.17a παρουσιάζει τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την έρευνα χρησιμοποιώντας το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης κατά την έκθεση σε υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία, δείχνοντας

τη σχέση μεταξύ του  $-\ln(C/C_0)$  προς το χρόνο για τη μελετώμενη σκόνη, όπως περιγράφεται στην Εξίσωση 5.12 [40]:

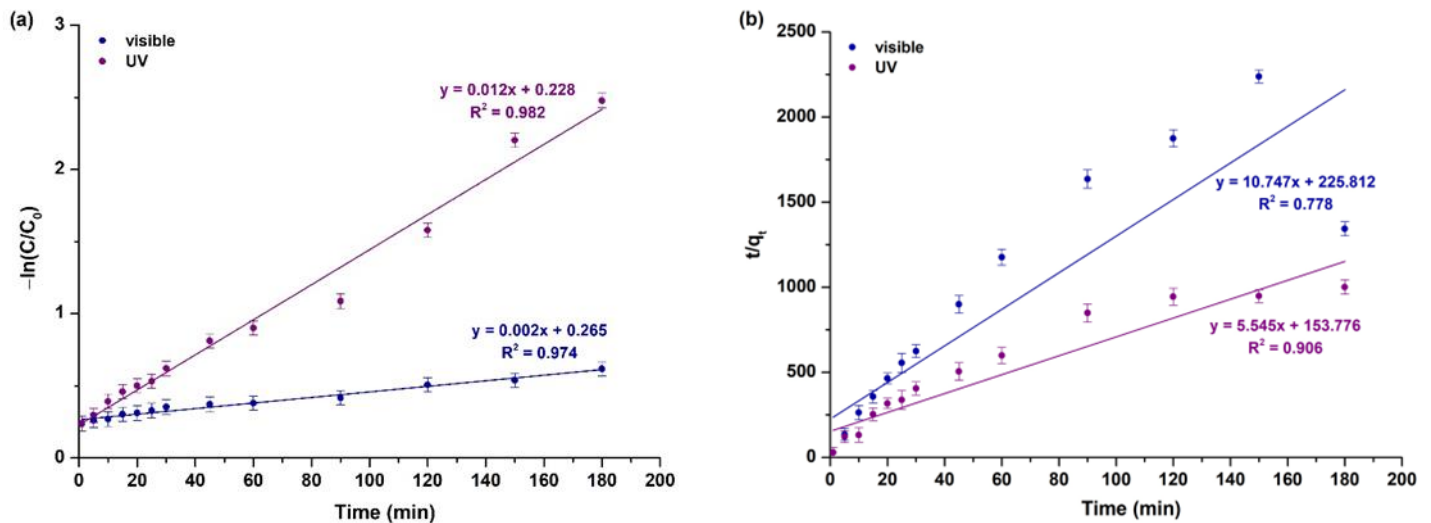
$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_1 t \quad (5.12)$$

όπου το  $C_0$  και το  $C$  αντιπροσωπεύουν την αρχική και την εν χρόνω αντίδρασης συγκέντρωση της RhB αντίστοιχα, το  $k$  αντιπροσωπεύει τη φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης ( $\text{min}^{-1}$ ) και το  $t$  αντιστοιχεί στον χρόνο ακτινοβολίας. Η κλίση του γραμμικά προσαρμοσμένου διαγράμματος αναφέρεται στις φαινόμενες σταθερές ρυθμού της μελετώμενης σκόνης MgO και για τους δύο τύπους ακτινοβολίας.

Ωστόσο, η κινητική των φωτοκαταλυτικών δοκιμών μπορεί εναλλακτικά να περιγραφεί από την εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης (Εξίσωση 5.13) [40]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.13)$$

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



Εικόνα 5.17. Μελέτη κινητικού μοντέλου φωτοκατάλυσης για τη σκόνη MgO, ακολουθώντας (α) ένα μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης και (β) ένα μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας.

Σε αντίθεση με την κινητική ψευδο-πρώτης τάξης (Εικόνα 5.17a), οι τιμές  $R^2$  της κινητικής μελέτης ψευδο-δεύτερης τάξης (Εικόνα 5.17b) είναι χαμηλότερες. Ο Πίνακας 5.5 παρουσιάζει λεπτομερώς τις κινητικές παραμέτρους για την εξεταζόμενη σκόνη MgO.

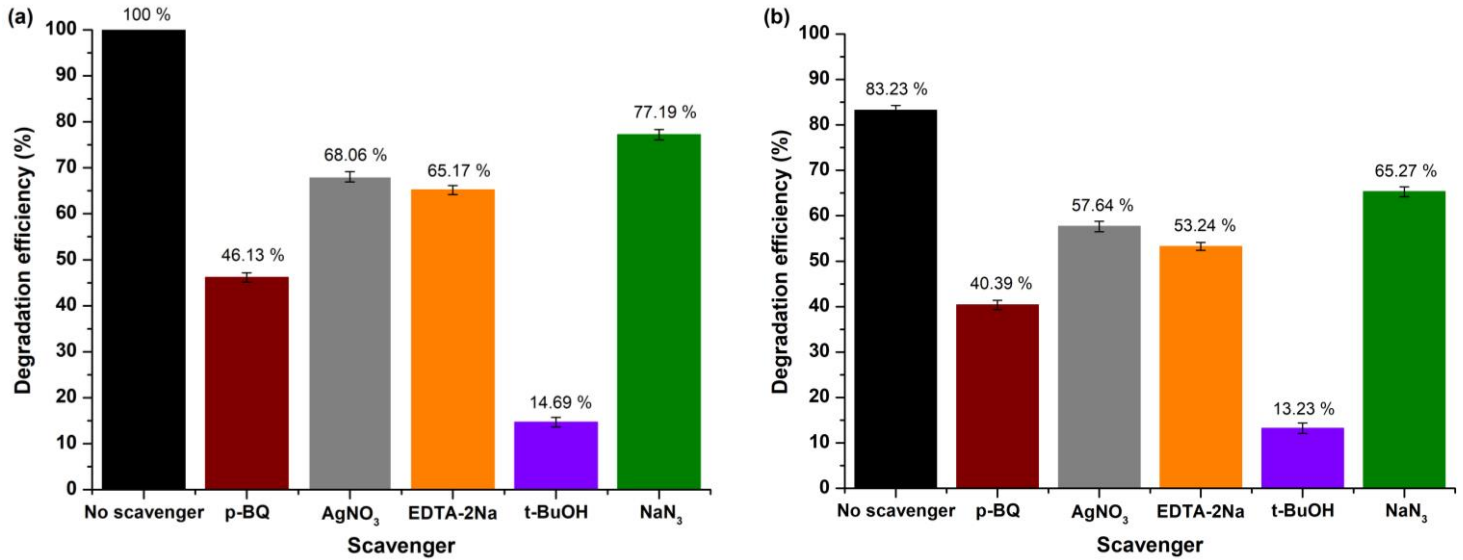
*Πίνακας 5.5. Κινητικές παράμετροι της μελετούμενης σκόνης κατά τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας.*

Δείγμα	Κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης		Κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης	
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g/mg}\cdot\text{min}$ )	$R^2$
MgO (ορατό)	0.002	0.974	10.747	0.778
MgO (UV)	0.012	0.982	5.545	0.906

### Μελέτη φωτοκαταλυτικού μηχανισμού

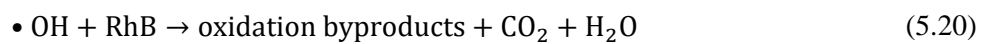
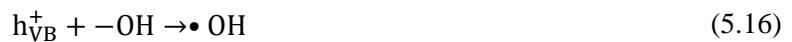
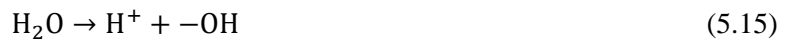
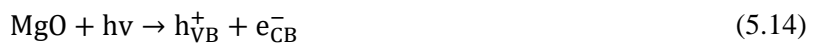
Στη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, πολλά οξειδωτικά είδη παίζουν κρίσιμο ρόλο, συμπεριλαμβανομένων των ριζών υπεροξειδίου ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), του μονήρους οξυγόνου ( $^1\text{O}_2$ ), των ηλεκτρονίων ( $e^-$ ), των οπών ( $h^+$ ) και των ριζών υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ). Για την καλύτερη κατανόηση του υποκείμενου φωτοκαταλυτικού μηχανισμού πραγματοποιήθηκαν εκτενείς μελέτες, προκειμένου να εντοπιστούν τα ενεργά είδη που εμπλέκονται. Για να επιτευχθεί αυτό, έλαβε χώρα μια σειρά πειραμάτων για τον καθορισμό και τη σύλληψη των συγκεκριμένων ειδών. Ειδικότερα, p -βενζοκινόνη (p-BQ,  $\text{C}_6\text{H}_4(=\text{O})_2$ ,  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich), αζίδιο του νατρίου ( $\text{NaN}_3$ ,  $\geq 99,5\%$ , Sigma-Aldrich), νιτρικός άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ,  $>99\%$ , Sigma-Aldrich), δινάτριο άλας αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA-2Na,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich) και t-βουτανόλη (t-BuOH,  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ,  $\geq 99,5\%$ , Sigma-Aldrich) προστέθηκαν στο διάλυμα της χρωστικής RhB, προκειμένου να συλληχθούν επιλεκτικά τα  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $^1\text{O}_2$ ,  $e^-$ ,  $h^+$  και  $\bullet\text{OH}$ , αντίστοιχα [41-42].

Σύμφωνα με τα ευρήματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.18a-b, η αποτελεσματικότητα αποδόμησης της ροδαμίνης B στην επιφάνεια της σκόνης MgO παρουσίασε σημαντική μείωση σε  $14.69 \pm 1.03\%$  και  $13.23 \pm 1.11\%$  υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας αντίστοιχα, με την προσθήκη t-BuOH στο διάλυμα φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Αυτά τα δεδομένα επιβεβαίωσαν ότι οι ρίζες υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ) είχαν σημαντική επίδραση στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB και στις δύο συνθήκες ακτινοβολίας, ενώ τα  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $^1\text{O}_2$ , καθώς και τα φωτοπαραγόμενα  $e^-$  και  $h^+$  δεν ήταν τα κύρια δραστικά είδη που συμμετείχαν στη διαδικασία.

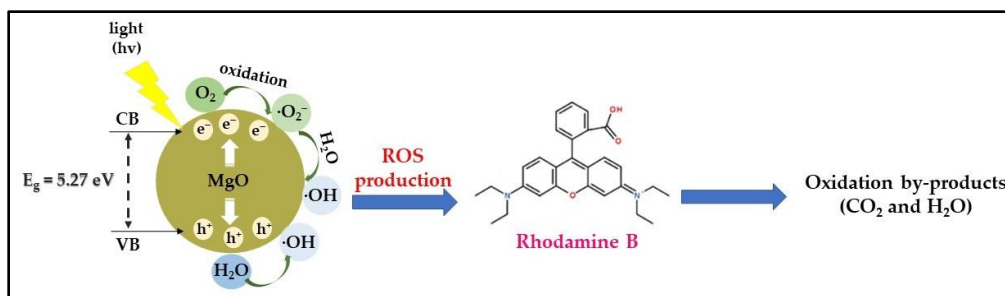


*Εικόνα 5.18. Πειράματα ανίχνευσης ριζών για την αποδόμηση της RhB παρουσία της σκόνης MgO υπό την επίδραση (a) υπεριώδους και (b) ορατής ακτινοβολίας.*

Με βάση τα ανωτέρω αποτελέσματα, προτείνεται ένας πιθανός μηχανισμός, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.19. Όταν τα νανοσωματίδια MgO εκτίθενται σε ακτινοβολία (UV ή ορατή) στις VB και CB, παράγονται ηλεκτρόνια και οπές στο μέσο της αντίδρασης. Στη συνέχεια, αυτά τα φωτοπαραγόμενα  $e^-$  αλληλεπιδρούν επιφανειακά με τον φωτοκαταλύτη, οδηγώντας στην οξείδωση του  $O_2$  σε  $\bullet O_2^-$ , ενώ οι φωτοπαραγόμενες  $h^+$  τείνουν να ανάγουν τις ομάδες  $-OH$  που προέρχονται από μόρια  $H_2O$  σε ρίζες  $\bullet OH$ . Στη συνέχεια, μια αντίδραση μεταξύ  $\bullet O_2^-$  και  $H_2O$  οδηγεί στη δημιουργία ριζών  $-OH$  και  $HOO\bullet$ , οι οποίες με τη σειρά τους παράγουν ρίζες  $\bullet OH$ . Αυτές οι ελεύθερες ρίζες διευκολύνουν την αποδόμηση της RhB τόσο σε αέρια όσο και σε υγρά παραπροϊόντα οξείδωσης, όπως το  $CO_2$  και το  $H_2O$ . Οι ακόλουθες εξισώσεις εξηγούν τη διαδικασία δημιουργίας ριζών και καταδεικνύουν ότι οι ρίζες  $\bullet OH$  είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνες για την αποδόμηση της RhB (Εξισώσεις 5.14-5.20):



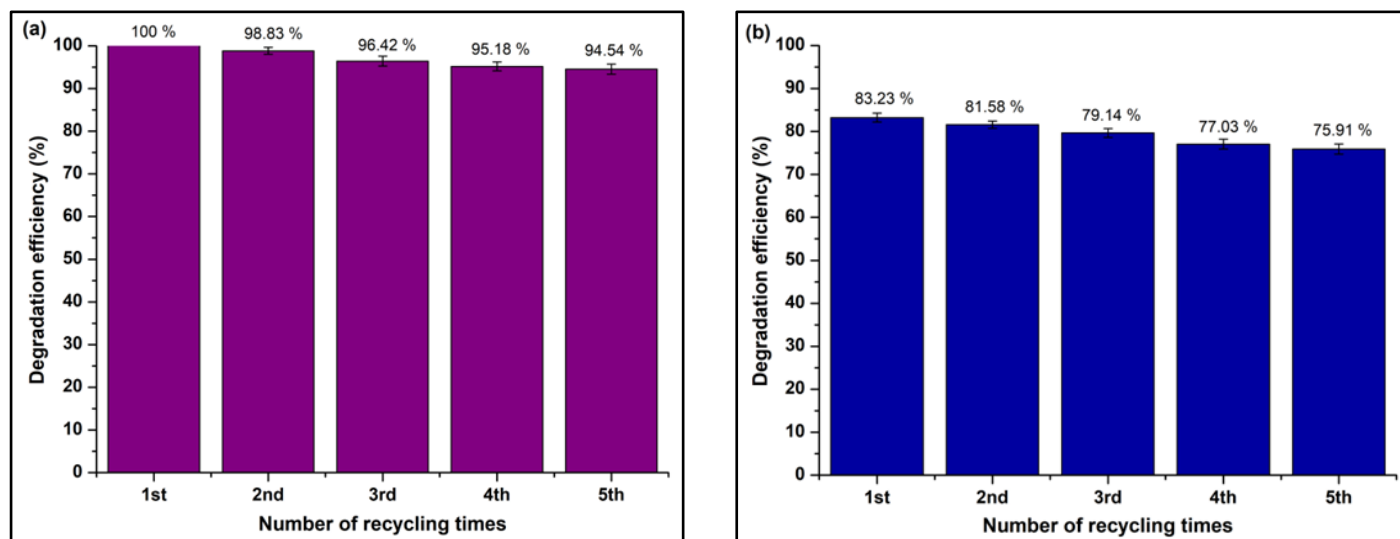




**Εικόνα 5.19. Προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός της σκόνης MgO προς την αποδόμηση της RhB τόσο υπό την επίδραση υπεριώδους όσο και ορατής ακτινοβολίας.**

### Μελέτη επαναχρησιμοποίησης

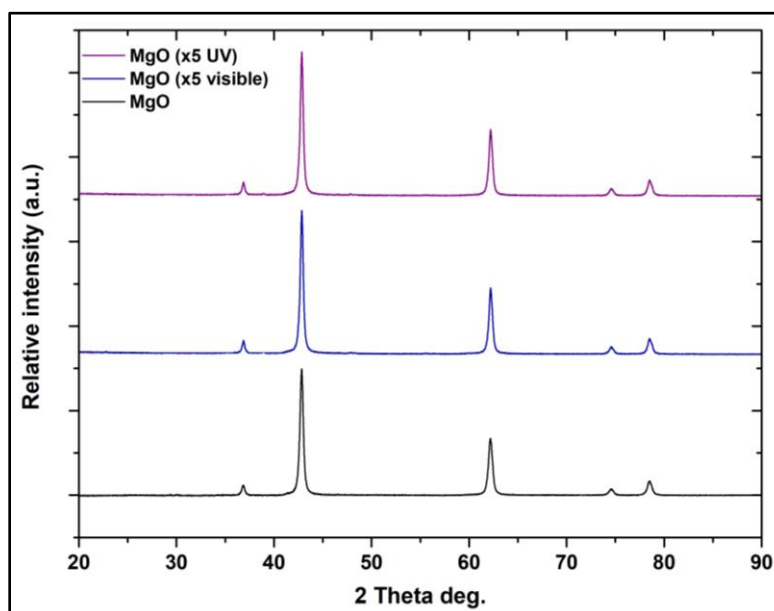
Η Εικόνα 5.20a-b παρουσιάζει την επαναχρησιμοποίηση της νανοσκόνης MgO υπό έκθεση τόσο σε υπεριώδη όσο και σε ορατή ακτινοβολία σε πέντε διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους (ποσότητα καταλύτη=5 mg, pH=6.71±0.01, αρχική συγκέντρωση RhB=10 mg/L). Μετά από κάθε κύκλο αποδόμησης, ο φωτοκαταλύτης υποβλήθηκε σε φυγοκέντρωση και πολλαπλές εκπλύσεις με απιονισμένο H<sub>2</sub>O, και ακολούθησε ξήρανση σε φούρνο κενού στους 70°C για 24 ώρες ως προετοιμασία για την επόμενη δοκιμή, χωρίς πρόσθετη επεξεργασία [43]. Ο φωτοκαταλύτης επέδειξε σημαντική φωτοσταθερότητα και για τις δύο πηγές ακτινοβολίας, καθώς παρατηρήθηκε κατά προσέγγιση 5% (5.46±0.83 %) (Εικόνα 5.20a) και ≈7% (7.32±1.01 %) (Εικόνα 5.20b) μείωση της φωτοκαταλυτικής του απόδοσης στην περίπτωση UV και ορατής ακτινοβολίας αντίστοιχα, μετά από πέντε διαδοχικούς κύκλους. Αυτά τα αποτελέσματα επαληθεύουν την σταθερότητα του εξεταζόμενου φωτοκαταλύτη σε επαναλαμβανόμενες φωτοκαταλυτικές δοκιμές.



**Εικόνα 5.20. Αποδοτικότητα επαναχρησιμοποίησης της σκόνης MgO μετά από 5 πειραματικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους ως προς την αποδόμηση της RhB υπό την επίδραση (a) υπεριώδους και (b) ορατής ακτινοβολίας.**



Επιπλέον, η υπό μελέτη σκόνη εξετάστηκε για τη σταθερότητά της μετά τους πέντε πειραματικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους υπό τις προαναφερθείσες συνθήκες μέσω ανάλυσης XRD (Εικόνα 5.21). Η ανάλυση αποκάλυψε ότι η σκόνη MgO έδειξε ασήμαντες αλλαγές στις κρυσταλλικές της φάσεις, παρουσιάζοντας μόνο ελαφρά ενίσχυση της έντασης των κορυφών, αποδεικνύοντας ότι ο εξεταζόμενος φωτοκαταλύτης διατήρησε αναλλοίωτη τη δομή του μετά από τις δοκιμές αποδόμησης της RhB και την έκθεση στο περιβάλλον, παρουσιάζοντας ενισχυμένη φωτοχημική σταθερότητα. Επιπλέον, η αύξηση της έντασης των κορυφών μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών, λόγω της διαδικασίας ενεργοποίησης από την ακτινοβολία [44].

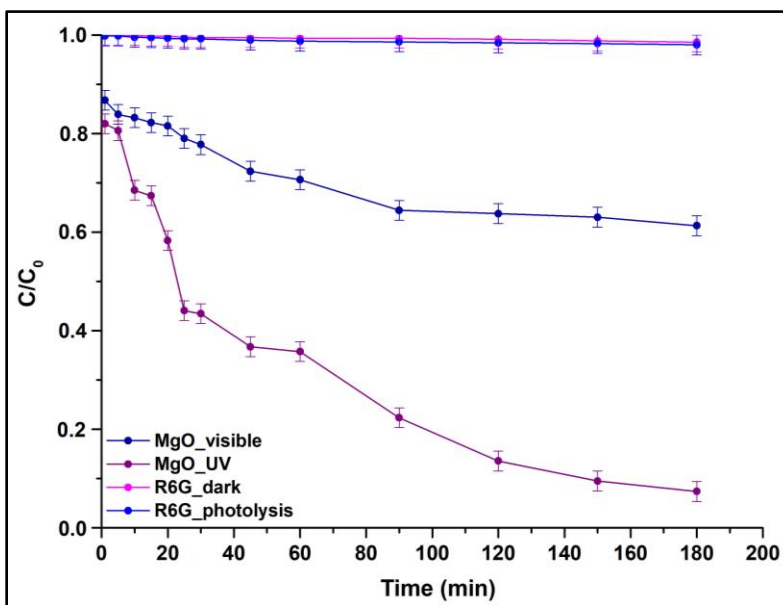


Εικόνα 5.21. Ακτινοδιαγράμματα XRD του φωτοκαταλύτη MgO μετά τις μελέτες επαναχρησιμοποίησης.

#### 5.4.2.2. Μελέτη φωτοκαταλυτικής αποτελεσματικότητας έναντι της αποδόμησης της ροδαμίνης 6G (R6G)

Η ικανότητα του MgO αξιολογήθηκε επίσης ως προς τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της R6G (υδατικό διάλυμα) υπό τις ίδιες συνθήκες ακτινοβολίας με αυτές που περιεγράφηκαν στην περίπτωση της ροδαμίνης B. Κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών δοκιμών της R6G, οι συνθήκες θερμοκρασίας και pH ορίστηκαν ως 25°C και 7.48±0.01, αντίστοιχα. Πραγματοποιήθηκαν επίσης δοκιμές ελέγχου, συμπεριλαμβανομένης της φωτόλυσης (R6G\_photolysis) και της ισορροπίας προσρόφησης-εκρόφησης (R6G\_dark) απουσία ακτινοβολίας και υπό συνεχή ανάδευση για την ίδια διάρκεια με τη διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Τα δεδομένα που αποκτήθηκαν από αυτές τις δοκιμές και για τους δύο τύπους

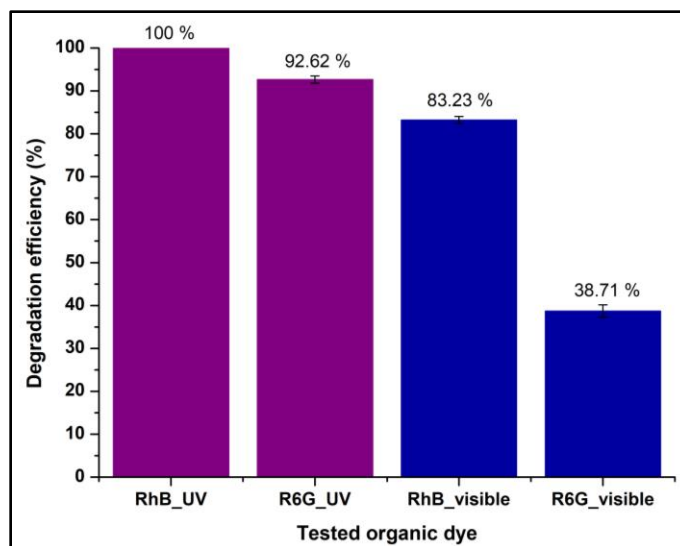
ακτινοβολίας, επαλήθευσαν την ανθεκτικότητα της βαφής, καθώς  $\approx 2\%$  της R6G είχε αποδομηθεί [40] (Εικόνα 5.22).



*Εικόνα 5.22. Καμπύλες αποδόμησης της R6G για τη σκόνη MgO σε σχέση με τον χρόνο υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας. Περιλαμβάνεται επίσης η φωτόλυση της R6G και η αποδόμησή της στο σκοτάδι.*

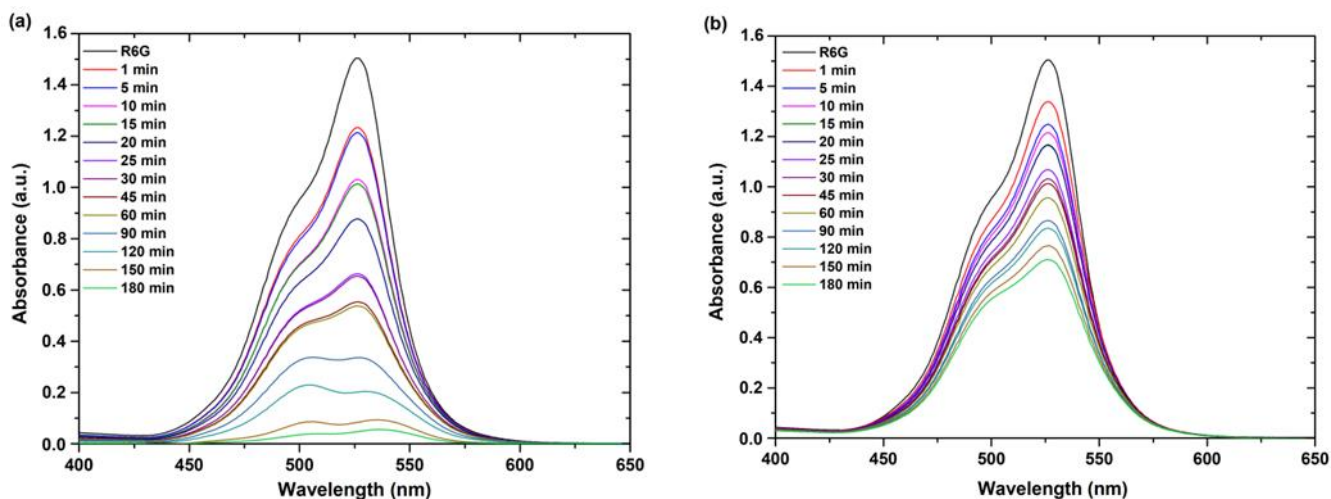
Καθ' όλη τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών δοκιμών, η μελετώμενη σκόνη έδειξε ενισχυμένη αποτελεσματικότητα στην αποδόμηση της R6G υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, επιτυγχάνοντας ποσοστό αποδόμησης ίσο με  $92.62 \pm 0.84\%$  σε 180 λεπτά, ενώ επιτεύχθηκε ποσοστό της τάξης του  $38.71 \pm 1.43\%$  υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας εντός του ίδιου χρονικού διαστήματος.

Με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν από τις μελέτες φωτοκαταλυτικής αποτελεσματικότητας για την RhB, καθώς και για την R6G, η σκόνη MgO πέτυχε  $100\%$  και  $83.23 \pm 0.83\%$  αποδόμηση της RhB υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας εντός 180 λεπτών αντίστοιχα, ενώ  $92.62 \pm 0.84\%$  και  $38.71 \pm 1.43\%$  της R6G αποδομήθηκε στο ίδιο χρονικό διάστημα υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας, αντίστοιχα. Συνεπώς, ο μελετώμενος φωτοκαταλύτης παρουσιάζει επιλεκτική δραστηριότητα ευνοώντας την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB, κυρίως στην περίπτωση της UV ακτινοβολίας (Εικόνα 5.23).



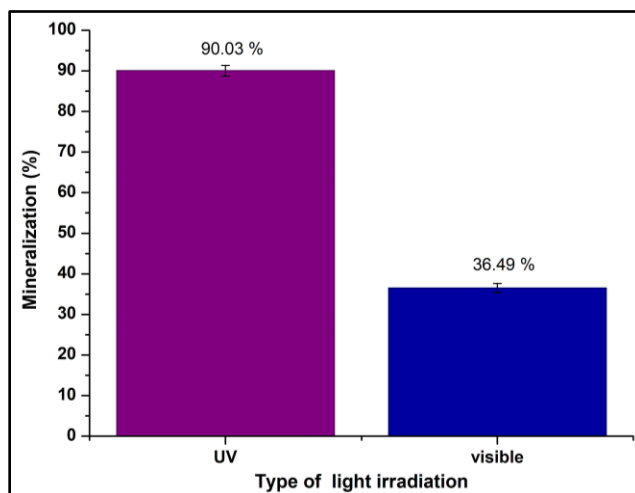
Εικόνα 5.23. Επιλεκτικότητα φωτοκατάλυτη MgO.

Η Εικόνα 5.24a-b παρουσιάζει τα real time UV-Vis φάσματα όπως λήφθηκαν κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών δοκιμών. Γενικά, η βαφή R6G περιέχει ένα χρωμοφόρο που αποτελείται από δακτυλίους βενζολίου και ξανθενίου, που συνδέονται με αιθυλαμίνη ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) ως αυξόχρωμο. Το χρωμοφόρο καθορίζει το χρώμα της βαφής, ενώ το αυξόχρωμο επηρεάζει την ένταση του χρώματος. Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της R6G ακολουθεί τυπικά δύο κύριες οδούς: διάσπαση των συζευγμένων χρωμοφώρων ή N-αποαιθυλίωση των αυξοχρωμάτων. Παλαιότερες έρευνες έχουν περιγράψει ότι μια μετατόπιση σε μικρότερο μήκος κύματος απορρόφησης (μπλε μετατόπιση-blue shift) υποδηλώνει αποδόμηση μέσω N-αποαιθυλίωσης [45]. Με βάση τα προκύπτοντα φάσματα, η κορυφή στα 526 nm (μέγιστη απορρόφηση), η οποία αποδίδεται σε μια ένωση ξανθενίου [46], παραμένει σταθερή χωρίς σημαντική μετατόπιση, καθιστώντας έτσι την N-αποαιθυλίωση λιγότερο πιθανή στην αποδόμηση της R6G.



Εικόνα 5.24. Φάσματα real time UV-Vis κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της R6G υπό την επίδραση (a) UV και (b) ορατής ακτινοβολίας.

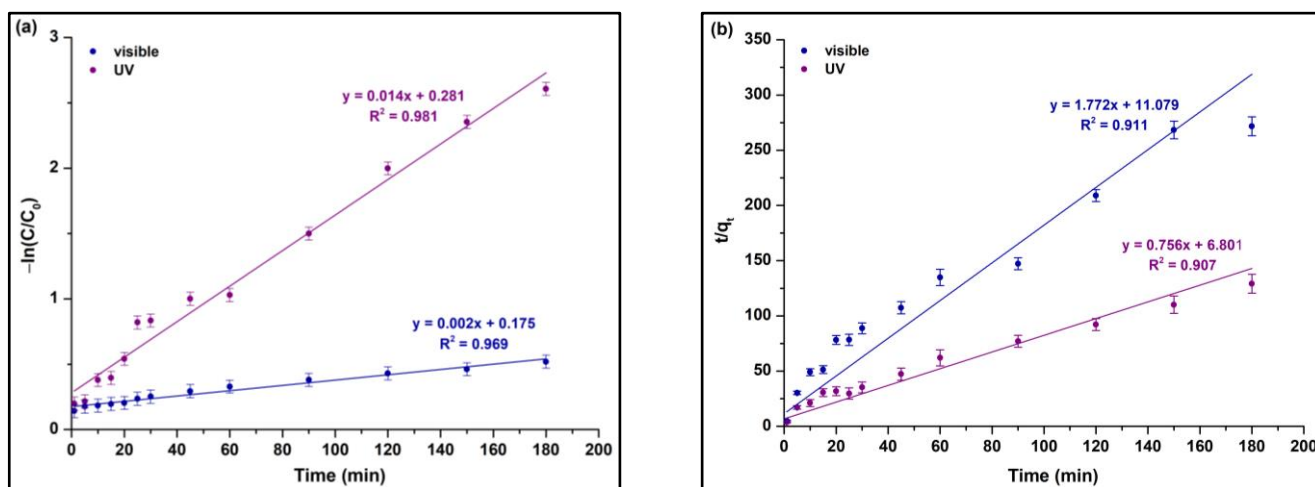
Η ανάλυση TOC διεξήχθη παρομοίως για να αξιολογηθεί το ποσοστό ανοργανοποίησης της R6G (Εξίσωση 5.11 και Εικόνα 5.25) κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης, έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί η εγκυρότητα των πειραμάτων αποδόμησης. Η ανάλυση έδειξε ότι η σκόνη MgO πέτυχε έναν πιο ενισχυμένο ρυθμό ανοργανοποίησης της R6G κατά την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία, επιβεβαιώνοντας έτσι τα ευρήματα της μελέτης φωτοκαταλυτικής αποδόμησης.



Εικόνα 5.25. Ανοργανοποίηση (%) της R6G από την μελετώμενη νανοσκόνη MgO που ελήφθη μέσω ανάλυσης TOC, μετά την φωτοκαταλυτική πειραματική μελέτη υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας.

### Μελέτη κινητικού μοντέλου φωτοκαταλυτικής αποδόμησης R6G

Πραγματοποιήθηκαν επίσης μελέτες κινητικών μοντέλων και στην περίπτωση της ροδαμίνης 6G υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας, με βάση το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης (Εξίσωση 5.12 και Εικόνα 5.26a) και ψευδο-δεύτερης τάξης (Εξίσωση 5.13 και Εικόνα 5.26b).



Εικόνα 5.26. Μελέτη κινητικού μοντέλου φωτοκατάλυσης για τη σκόνη MgO, ακολουθώντας (α) ένα μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης και (β) ένα μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης υπό την επίδραση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας.

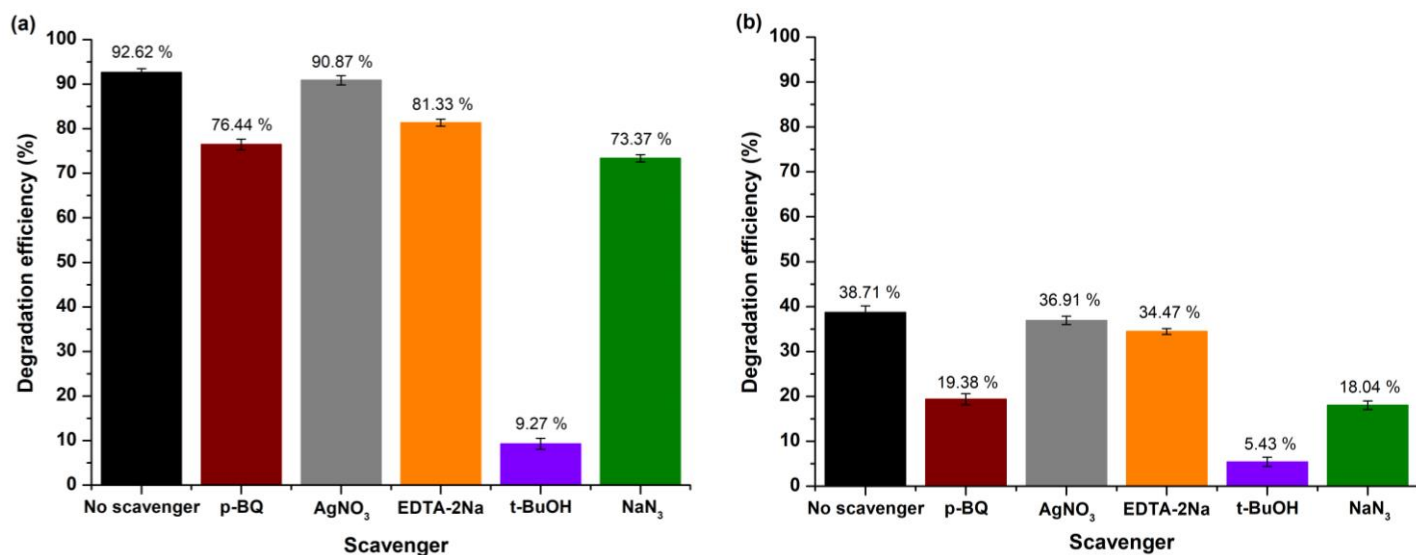
Σε αντίθεση με το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης χαρακτηρίζεται από κατώτερες τιμές  $R^2$  (Πίνακας 5.6). Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της R6G παρουσία της σκόνης MgO τόσο υπό την επίδραση υπεριώδους όσο και ορατής ακτινοβολίας χαρακτηρίζεται καλύτερα από το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης.

**Πίνακας 5.6. Κινητικές παράμετροι της μελετώμενης σκόνης κατά τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας.**

Δείγμα	Κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης		Κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης	
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g/mg}\cdot\text{min}$ )	$R^2$
MgO (ορατό)	0.002	0.969	1.772	0.911
MgO (UV)	0.014	0.981	0.756	0.907

### Μελέτη φωτοκαταλυτικού μηχανισμού

Διεξήχθησαν εκτενείς μελέτες για τον εντοπισμό των ενεργών ειδών που εμπλέκονταν στη φωτοκαταλυτική διεργασία, εστιάζοντας στην επικύρωση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της R6G. Παρόμοια με την προσέγγιση που περιεγράφηκε στην περίπτωση της RhB, διεξήχθη μια σειρά πειραματικών δοκιμών για τον καθορισμό και τη σύλληψη των εμπλεκόμενων ενεργών ειδών. Συνεπώς,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{EDTA-2Na}$ ,  $p\text{-BQ}$ ,  $\text{NaN}_3$  και  $t\text{-BuOH}$  προστέθηκαν στο υδατικό διάλυμα της R6G για να παγιδευτούν και να ταυτοποιηθούν επιλεκτικά τα  $e^-$ ,  $h^+$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $^1\text{O}_2$  και  $\bullet\text{OH}$ , αντίστοιχα (Εικόνα 5.27a-b).

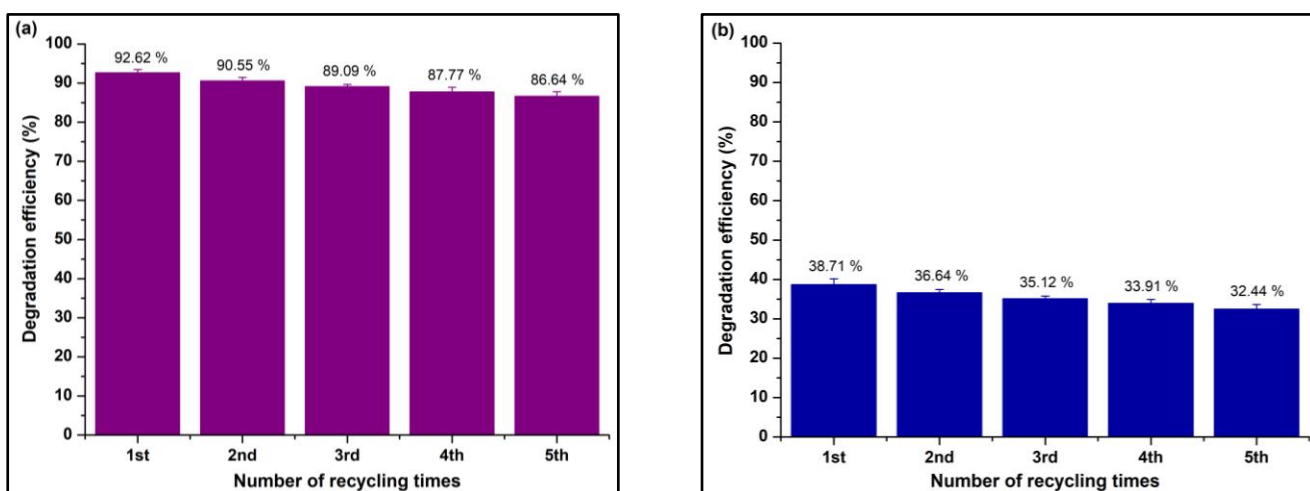


**Εικόνα 5.27. Πειράματα ανίχνευσης ριζών για την αποδόμηση της R6G παρουσία της σκόνης MgO υπό την επίδραση (a) υπεριώδους και (b) ορατής ακτινοβολίας.**

Σύμφωνα με τα δεδομένα που λήφθηκαν, η δραστηριότητα της R6G παρουσίασε αξιοσημείωτη μείωση σε  $9.27 \pm 1.23 \%$  και  $5.43 \pm 1.01 \%$  υπό φωτοκατάλυση παρουσία UV και ορατής ακτινοβολίας αντίστοιχα, με την εισαγωγή της t-BuOH στο διάλυμα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Αυτά τα δεδομένα απέδειξαν ότι οι ρίζες  $\bullet\text{OH}$  έπαιξαν κρίσιμο ρόλο στην αποδόμηση της R6G και στις δύο συνθήκες ακτινοβολίας. Ωστόσο, όταν το ορατό φως χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ακτινοβολίας, λιγότερο οξειδωτικά είδη, όπως οι ρίζες  $\bullet\text{O}_2^-$  και το  $^1\text{O}_2$  έδειξαν ελαφρώς ενισχυμένη συμβολή στην αποδόμηση της R6G, πιθανώς λόγω του γεγονότος ότι υπό την επίδραση της ορατής ακτινοβολίας εμπλέκεται ο μηχανισμός αυτόξειδοποίησης στην αποδόμηση της χρωστικής [47]. Επιπλέον, και στις δύο συνθήκες ακτινοβολίας, οι  $\text{h}^+$  είχαν μικρή επίδραση στη διαδικασία αποδόμησης, ενώ ο ρόλος των φωτοπαραγόμενων  $\text{e}^-$  ήταν αμελητέος, αποδεικνύοντας την αποτελεσματική μεταφορά  $\text{e}^-$  από την επιφάνεια του MgO προς τα προσροφημένα μόρια για τη δημιουργία δραστικών ειδών [47]. Ως αποτέλεσμα, λαμβάνοντας επίσης υπόψη τα δεδομένα real-time UV-Vis, ο προτεινόμενος μηχανισμός περιλαμβάνει τη διάσπαση συζευγμένων χρωμοφόρων, όπου οι κυρίαρχες ρίζες  $\bullet\text{OH}$  κατακερματίζουν τον δομικό δακτύλιο του χρωμοφόρου της R6G, οδηγώντας στην αποτελεσματική αποδόμηση της χρωστικής σε ανοργανοποιημένα παραπροϊόντα ( $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ ).

### Μελέτη επαναχρησιμοποίησης

Αξιολογήθηκε η επαναχρησιμοποίηση της σκόνης nano-MgO τόσο υπό την επίδραση υπεριώδους όσο και ορατής ακτινοβολίας σε πέντε διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους (ποσότητα καταλύτη=5 mg, pH=7.48±0.01, αρχική συγκέντρωση R6G ίση με 10 mg/L) (Εικόνα 5.28a-b), όπως στην περίπτωση της RhB. Ο εξεταζόμενος φωτοκαταλύτης παρουσίασε αξιοσημείωτη φωτοσταθερότητα και για τις δύο χρησιμοποιούμενες πηγές φωτός, επιτυγχάνοντας  $\approx 6 \%$  μείωση της φωτοκαταλυτικής του απόδοσης υπό υπεριώδη ( $5.98 \pm 0.54 \%$ ) και ορατή ( $6.27 \pm 0.71 \%$ ) ακτινοβολία, μετά την ολοκλήρωση των πειραματικών δοκιμών επαναχρησιμοποίησης.



Εικόνα 5.28. Αποδοτικότητα επαναχρησιμοποίησης της σκόνης MgO μετά από 5 πειραματικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους ως προς την αποδόμηση της R6G υπό την επίδραση (a) υπεριώδους και (b) ορατής ακτινοβολίας.

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

- [1]. Karthikeyan, V.; Dhanapandian, S.; Manoharan, C. Characterization and antibacterial behavior of MgO-PEG nanoparticles synthesized via co-precipitation method. *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* 2016, 70, 33-41.
- [2]. Mehta, M.; Mukhopadhyay, M.; Christian, R.; Mistry, N. Synthesis and characterization of MgO nanocrystals using strong and weak bases. *Powder Technol.* 2012, 226, 213-221.
- [3]. Gatou, M.-A.; Fiorentis, E.; Lagopati, N.; Pavlatou, E.A. Photodegradation of rhodamine B and phenol using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite nanoparticles: A comparative study. *Water* 2023, 15, 2773.
- [4]. Gatou, M.-A.; Kontoliou, K.; Volla, E.; Karachalios, K.; Raptopoulos, G.; Paraskevopoulou, P.; Lagopati, N.; Pavlatou, E.A. Optimization of ZnO nanoparticles' synthesis via precipitation method applying Taguchi robust design. *Catalysts* 2023, 13, 1367.
- [5]. Sugiarto, I.T.; Putri, K.Y. Analysis of dual peak emission from Rhodamine 6G organic dyes using photoluminescence. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017, 817 (1), 012047.
- [6]. John Sushma, N.; Prathyusha, D.; Swathi, G.; Madhavi, T.; Deva Prasad Raju, B.; Mallikarjuna, K.; Kim, H.S. Facile approach to synthesize magnesium oxide nanoparticles by using *Clitoria ternatea*-characterization and in vitro antioxidant studies. *Appl. Nanosci.* 2016, 6, 437-444.
- [7]. Aljabali, A.A.A.; Obeid, M.A.; Bakshi, H.A.; Alshaer, W.; Ennab, R.M.; Al-Trad, B.; Al Khateeb, W.; Al-Batayneh, K.M.; Al-Kadash, A.; Alсотari, S.; et al. Synthesis, characterization, and assessment of anti-cancer potential of ZnO nanoparticles in an in vitro model of breast cancer. *Molecules* 2022, 27, 1827.
- [8]. Almontasser, A.; Parveen, A.; Azam, A. Synthesis, Characterization and antibacterial activity of magnesium oxide (MgO) nanoparticles. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019, 577 (1), 012051.
- [9]. Limón-Rocha, I.; Guzmán-González, C.A.; Anaya-Esparza, L.M.; Romero-Toledo, R.; Rico, J.L.; González-Vargas, O.A.; Pérez-Larios, A. Effect of the precursor on the synthesis of ZnO and its photocatalytic activity. *Inorganics* 2022, 10, 16.
- [10]. Levin, A.A.; Narykova, M.V.; Lihachev, A.I.; Kardashev, B.K.; Kadomtsev, A.G.; Brunkov, P.N.; Panfilov, A.G.; Prasolov, N.D.; Sultanov, M.M.; Kuryanov, V.N.; et al. Modification of the structural, microstructural, and elastoplastic properties of aluminum wires after operation. *Metals* 2021, 11, 1955.
- [11]. Savita, S.; Jain, M.; Manju, M.; Vij, A.; Thakur, A. Impact of annealing on the structural properties of MgO nanoparticles by XRD analysis and Rietveld refinement. *AIP Conf. Proc.* 2019, 2093, 020024.



- [12]. Boiocchi, M.; Caucia, F.; Merli, M.; Prella, D.; Ungaretti, L. Crystal-chemical reasons for the immiscibility of periclase and wüstite under lithospheric P, T conditions. *Eur. J. Mineral.* 2001, 13 (5), 871–881.
- [13]. Khorsand Zak, A.; Abd. Majid, W.H.; Abrishami, M.E.; Yousefi, R. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sci.* 2011, 13 (1), 251–256.
- [14]. Prabhu, R.R.; Abdul Khadar, M. Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman spectroscopy. *Bull. Mater. Sci.* 2008, 31, 511–515.
- [15]. Tripathi, A.K.; Singh, M.K.; Mathpal, M.C.; Mishra, S.K.; Agarwal, A. Study of structural transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its optical properties. *J. Alloys Compd.* 2013, 549, 114–120.
- [16]. Kurian, M.; Kunjachan, C. Investigation of size dependency on lattice strain of nanocerium particles synthesised by wet chemical methods. *Int. Nano Lett.* 2014, 4, 73–80.
- [17]. Khaleel, W.A.; Sadeq, S.A.; Alani, I.A.M.; Ahmed, M.H.M. Magnesium oxide (MgO) thin film as saturable absorber for passively mode locked erbium-doped fiber laser. *Opt. Laser Technol.* 2019, 115, 331–336.
- [18]. Sutradhar, N.; Sinhamahapatra, A.; Pahari, S.K.; Pal, P.; Bajaj, H.C.; Mukhopadhyay, I.; Panda, A.B. Controlled synthesis of different morphologies of MgO and their use as solid base catalysts. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115 (25), 12308–12316.
- [19]. Kaningini, G.A.; Azizi, S.; Nyoni, H.; Mudau, F.N.; Mohale, K.C.; Maaza, M. Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using bush tea (*Athrixia phylicoides DC*) natural extract: assessment of the synthesis process. *F1000Res.* 2021, 10, 1077.
- [20]. Al-Arjan, W.S. Zinc oxide nanoparticles and their application in adsorption of toxic dye from aqueous solution. *Polymers* 2022, 14, 3086.
- [21]. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.; Olivier, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051–1069.
- [22]. Turcu, E.; Coromelci, C.G.; Harabagiu, V.; Ignat, M. Enhancing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> for the degradation of Congo red dye by adjusting the ultrasonication regime applied in its synthesis procedure. *Catalysts* 2023, 13, 345.
- [23]. Khairallah, F.; Glisenti, A. XPS study of MgO nanopowders obtained by different preparation procedures. *Surf. Sci. Spectra* 2006, 13 (1), 58–71.
- [24]. Ardizzone, S.; Bianchi, C.L.; Fadoni, M.; Vercelli, B. Magnesium salts and oxide: an XPS overview. *Appl. Surf. Sci.* 1997, 119 (3–4), 253–259.



- [25]. Proniewicz, E.; Vijayan, A.M.; Surma, O.; Szkudlarek, A.; Molenda, M. Plant-assisted green synthesis of MgO nanoparticles as a sustainable material for bone regeneration: Spectroscopic properties. *Int. J. Mol. Sci.* 2024, 25, 4242.
- [26]. Srivastava, V.; Sharma, Y.C.; Sillanpää, M. Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater. *Ceram. Int.* 2015, 41 (5), 6702-6709.
- [27]. Mourdikoudis, S.; Pallares, R.M.; Thanh, N.T. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale* 2018, 10 (27), 12871-12934.
- [28]. Bélteky, P.; Rónavári, A.; Zakupszky, D.; Boka, E.; Igaz, N.; Szerencsés, B.; Pfeiffer, I.; Vágvölgyi, C.; Kiricsi, M.; Kónya, Z. Are smaller nanoparticles always better? Understanding the biological effect of size-dependent silver nanoparticle aggregation under biorelevant conditions. *Int. J. Nanomedicine* 2021, 16, 3021-3040.
- [29]. Ramezani Farani, M.; Farsadrooh, M.; Zare, I.; Gholami, A.; Akhavan, O. Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles and nanocomposites for photocatalytic antimicrobial, antibiofilm and antifungal applications. *Catalysts* 2023, 13, 642.
- [30]. Danaei, M.; Dehghankhold, M.; Ataei, S.; Hasanzadeh Davarani, F.; Javanmard, R.; Dokhani, A.; Khorasani, S.; Mozafari, M.R. Impact of particle size and polydispersity index on the clinical applications of lipidic nanocarrier systems. *Pharmaceutics* 2018, 10, 57.
- [31]. Yuan, T.; Gao, L.; Zhan, W.; Dini, D. Effect of particle size and surface charge on nanoparticles diffusion in the brain white matter. *Pharm. Res.* 2022, 39 (4), 767-781.
- [32]. Sharma, S.K.; Gupta, S.M. Preparation and evaluation of stable nanofluids for heat transfer application: a review. *Exp. Therm Fluid Sci.* 2016, 79, 202-212.
- [33]. Kumar, A.; Kumar, J. On the synthesis and optical absorption studies of nano-size magnesium oxide powder. *J. Phys. Chem. Solids* 2008, 69 (11), 2764-2772.
- [34]. Kurth, M.; Graat, P.C.J.; Mittemeijer, E.J. The oxidation kinetics of magnesium at low temperatures and low oxygen partial pressures. *Thin Solid Films* 2006, 500 (1-2), 61-69.
- [35]. Sun, M.; Fang, Y.; Sun, S.; Wang, Y. Surface co-modification of TiO<sub>2</sub> with N doping and Ag loading for enhanced visible-light photoactivity. *RSC Adv.* 2016, 6, 12272-12279.
- [36]. Nagappa, B.; Chandrappa, G.T. Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007, 106 (1-3), 212-218.
- [37]. Lagopati, N.; Kitsiou, P.; Kontos, A.; Venieratos, P.; Kotsopoulou, E.; Kontos, A.; Dionysiou, D.; Pispas, S.; Tsilibary, E.; Falaras, P. Photo-induced treatment of breast epithelial cancer cells using nanostructured titanium dioxide solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2010, 214, 215–223.

- [38]. Fu, H.; Pan, C.; Yao, W.; Zhu, Y. Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109 (47), 22432-22439.
- [39]. Uribe-López, M.C.; Hidalgo-López, M.C.; López-González, R.; Frías-Márquez, D.M.; Núñez-Nogueira, G.; Hernández-Castillo, D.; Alvarez-Lemus, M.A. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties. *J. Photochem. Photobiol., A* 2021, 404, 112866.
- [40]. Dodoo-Arhin, D.; Asiedu, T.; Agyei-Tuffour, B.; Nyankson, E.; Obada, D.; Mwabora, J.M. Photocatalytic degradation of Rhodamine dyes using zinc oxide nanoparticles. *Mater. Today Proc.* 2021, 38, 809-815.
- [41]. Trenczek-Zajac, A.; Synowiec, M.; Zakrzewska, K.; Zazakowny, K.; Kowalski, K.; Dziedzic, A.; Radecka, M. Scaven-ger-supported photocatalytic evidence of an extended type I electronic structure of the TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14 (33), 38255-38269.
- [42]. Algethami, F.K.; Katouah, H.A.; Al-Omar, M.A.; Almehezia, A.A.; Amr, A.E.G.E.; Naglah, A.M.; Al-Shakliah, N.S.; Fetoh, M.E.; Youssef, H.M. Facile synthesis of magnesium oxide nanoparticles for studying their photocatalytic activities against orange G dye and biological activities against some bacterial and fungal strains. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2021, 31, 2150-2160.
- [43]. Farhadian, N.; Akbarzadeh, R.; Pirsahab, M.; Jen, T.C.; Fakhri, Y.; Asadi, A. Chitosan modified N, S-doped TiO<sub>2</sub> and N, S-doped ZnO for visible light photocatalytic degradation of tetracycline. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 132, 360-373.
- [44]. Iskandar, F.; Nandiyanto, A.; Yun, K.; Hogan, C. Jr.; Okuyama, K.; Biswas, P. Enhanced photocatalytic performance of brookite TiO<sub>2</sub> macroporous particles prepared by spray drying with colloidal templating. *Adv. Mater.* 2007, 19, 1408-1412.
- [45]. Chen, F.; Zhao, J.; Hidaka, H. Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite photocatalyst. *Int. J. Photoenergy* 2003, 5, 674957.
- [46]. Taniguchi, M.; Lindsey, J.S. Database of absorption and fluorescence spectra of >300 common compounds for use in photochem CAD. *J. Photochem. Photobiol.* 2018, 94 (2), 290-327.
- [47]. Sudrajat, H.; Babel, S. Comparison and mechanism of photocatalytic activities of N-ZnO and N-ZrO<sub>2</sub> for the degradation of rhodamine 6G. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016, 23, 10177-10188.

## Κεφάλαιο 6°:

### *Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα*

#### 6.1. Συμπεράσματα

Αυτή η μελέτη συνέθεσε επιτυχώς νανοσωματίδια MgO χρησιμοποιώντας μια απλή μέθοδο καταβύθισης και αξιολόγησε τη φωτοκαταλυτική τους αποτελεσματικότητα στην αποδόμηση της ροδαμίνης B (RhB) και της ροδαμίνης 6G (R6G) υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας. Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων MgO επιβεβαίωσε την ενισχυμένη κρυσταλλικότητα, την καθαρότητα και τις ευνοϊκές επιφανειακές τους ιδιότητες, οι οποίες είναι κρίσιμες για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

Η ανάλυση XRD αποκάλυψε ότι τα νανοσωματίδια MgO που συντέθηκαν διαθέτουν ενδοκεντρώμενη κυβική δομή, με υψηλή κρυσταλλικότητα και καθαρότητα, υποδηλώνοντας επιτυχημένη σύνθεση απουσία ακαθαρσιών. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, που προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Debye-Scherrer, ήταν περίπου 3.20 nm, το οποίο είναι ευεργετικό για την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, λόγω της αυξημένης αναλογίας επιφάνειας προς όγκο.

Η ανάλυση FTIR επιβεβαίωσε περαιτέρω την παρουσία χαρακτηριστικών δονήσεων Mg-O, ενώ οι ισόθερμες προσρόφησης N<sub>2</sub> υπέδειξαν μια μεσοπορώδη και μακροπορώδη δομή, η οποία είναι πλεονεκτική για την προσρόφηση των εξεταζόμενων χρωστικών και την επακόλουθη αποδόμηση. Η επιφάνεια BET των 52 m<sup>2</sup>/g υποστηρίζει την παρατηρούμενη υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

Οι φωτοκαταλυτικές μελέτες έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια MgO παρουσιάζουν εξαιρετικές ικανότητες αποδόμησης και για τις δύο εξεταζόμενες χρωστικές (RhB και R6G). Υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, το MgO πέτυχε πλήρη αποδόμηση της RhB μέσα σε 180 λεπτά, ενώ υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας σημείωσε ποσοστό αποδόμησης της τάξης του 83.23%. Στην περίπτωση της R6G, η απόδοση αποδόμησης ήταν 92.62 % υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας και 38.71 % υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, υποδεικνύοντας την επιλεκτικότητα του μελετώμενου φωτοκαταλύτη ως προς την αποδόμηση της RhB και στις δύο περιπτώσεις ακτινοβολίας. Αυτά τα αποτελέσματα υπογραμμίζουν τη δυνατότητα των νανοσωματιδίων MgO να χρησιμοποιηθούν ως αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες για την αποδόμηση οργανικών χρωστικών σε βιομηχανικά ή/και αστικά λύματα.

Τα αποτελέσματα ευθυγραμμίζονται καλά με προηγούμενες μελέτες που έχουν τονίσει την αποτελεσματικότητα των νανοσωματιδίων οξειδίων μετάλλων σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, το TiO<sub>2</sub> και το ZnO έχουν μελετηθεί ευρέως και έχουν αναφερθεί ότι παρουσιάζουν σημαντικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Ωστόσο, το MgO προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένης της μη τοξικότητας και της βιοσυμβατότητας.

Ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός που προτείνεται σε αυτή τη μελέτη είναι συνεπής με τις γενικές αρχές που παρατηρούνται σε άλλους φωτοκαταλύτες ημιαγωγών. Η δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών κατά την επίδραση ακτινοβολίας και ο επακόλουθος σχηματισμός δραστικών ειδών οξυγόνου (ROS), όπως οι ρίζες υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ) διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην αποικοδόμηση των βαφών. Τα πειράματα για τον καθορισμό και τη σύλληψη των δραστικών αυτών ειδών επιβεβαίωσαν ότι οι ρίζες  $\bullet\text{OH}$  είναι τα κυρίαρχα είδη στη διαδικασία αποδόμησης τόσο για τη RhB όσο και για τη R6G.

Τα ευρήματα αυτής της μελέτης έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην επεξεργασία των λυμάτων, ιδιαίτερα σε βιομηχανίες που απορρίπτουν λύματα πλούσια σε χρωστικές. Η υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση των νανοσωματιδίων MgO τόσο υπό την επίδραση υπεριώδους όσο και ορατής ακτινοβολίας, υποδηλώνει την πιθανή εφαρμογή τους σε σενάρια πραγματικού κόσμου, όπου το ορατό φως αποτελεί σημαντικό μέρος του ηλιακού φάσματος. Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε πιο βιώσιμες και οικονομικά αποδοτικές διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων.

Συμπερασματικά, ο στόχος της παρούσας μελέτης ήταν η σύνθεση νανοσωματιδίων MgO, μέσω μιας απλής, οικονομικής και φιλικής προς το περιβάλλον συνθετικής προσέγγισης, παρουσιάζοντας ιδανικές ιδιότητες για ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δράση προς την αποδόμηση οργανικών ενώσεων, και συγκεκριμένα των χρωστικών ροδαμίνη B (RhB) και ροδαμίνη 6G (R6G), που χρησιμοποιούνται συχνά σε βιομηχανικές εφαρμογές και φέρονται να χαρακτηρίζονται ως επιβλαβείς τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το υδάτινο οικοσύστημα.

## 6.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Υπό το φως των ευρημάτων της τρέχουσας μελέτης σχετικά με τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των RhB και R6G χρησιμοποιώντας νανο- MgO υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας, αρκετές πτυχές του εγχειρήματος απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση, ώστε να προωθηθεί η κατανόησή μας και να βελτιστοποιηθεί η φωτοκαταλυτική διαδικασία.

Η μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να επικεντρωθεί στη βελτιστοποίηση της διαδικασίας σύνθεσης για περαιτέρω μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και ενίσχυση της ειδικής επιφάνειας των νανοσωματιδίων MgO, ενισχύοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική τους απόδοση. Επιπλέον, η διερεύνηση πρόσμιξης του MgO με άλλα μεταλλικά ή μη ιόντα, θα μπορούσε δυνητικά να βελτιώσει την απορρόφηση της ορατής ακτινοβολίας και να αυξήσει την παραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου (ROS).

Η διερεύνηση της επαναχρησιμοποίησης και της σταθερότητας των νανοσωματιδίων MgO σε μακροπρόθεσμες φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι επίσης ζωτικής σημασίας. Ενώ αυτή η μελέτη έδειξε σημαντική φωτοσταθερότητα σε πέντε κύκλους, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την κατανόηση των μηχανισμών που ερμηνεύουν οποιαδήποτε παρατηρούμενη απενεργοποίηση, καθώς και για την ανάπτυξη στρατηγικών επιτυχούς και αποδοτικής αναγέννησης του φωτοκαταλύτη.

Τέλος, η επέκταση της μελέτης σε άλλους τύπους οργανικών ρύπων και η διερεύνηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του MgO σε δείγματα πραγματικών λυμάτων θα παρείχε μια πιο ολοκληρωμένη κατανόηση των πιθανών εφαρμογών του στην περιβαλλοντική αποκατάσταση.

Συμπερασματικά, αυτή η μελέτη υπογραμμίζει τη δυνατότητα των νανοσωματιδίων MgO να χρησιμοποιηθούν ως αποτελεσματικοί και φιλικό προς το περιβάλλον φωτοκαταλύτες ως προς την αποδόμηση οργανικών ενώσεων (π.χ. χρωστικών, κτλ.), ανοίγοντας το δρόμο για την επιτυχή εφαρμογή τους σε βιώσιμες τεχνολογίες επεξεργασίας βιομηχανικών και αστικών λυμάτων.