



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



**Σύνθεση νανοσωματιδίων ZnO - Μελέτη φωτοκαταλυτικής
απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Κυριάκος Δημήτρουλας

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε.Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ

Ιούλιος, 2024



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



**Synthesis of ZnO nanoparticles - Study of heavy metals'
photocatalytic removal from aqueous solutions**

DIPLOMA THESIS
Kyriakos Dimitroulas

SUPERVISOR:
E.A. PAVLATOU
Professor NTUA

ATHENS
July, 2024

Περιεχόμενα

Κατάλογος εικόνων.....	vi
Κατάλογος πινάκων	ix
Ευχαριστίες.....	x
Περίληψη.....	xi
Abstract	xiii
Κεφάλαιο 1 ^ο :.....	15
<i>Νανοσωματίδια ZnO – δομή, ιδιότητες και μέθοδοι σύνθεσης</i>	15
1.1. Εισαγωγή	15
1.2. Μέθοδοι σύνθεσης ZnO νανοδομών	15
1.2.1. Υδροθερμική-διαλυτοθερμική σύνθεση.....	16
1.2.2. Μέθοδος μικρογαλακτώματος.....	16
1.2.3. Μέθοδος sol-gel.....	17
1.2.4. Διαδικασία αυτοσυναρμολόγησης μέσω εξάτμισης (EISA)	18
1.2.5. Θέρμανση σε μικροκύματα	18
1.2.6. Ηχοχημική μέθοδος	19
1.2.7. Ηλεκτροχημική μέθοδος	20
1.2.8. Μέθοδος εμβάπτισης.....	21
1.2.9. Εναπόθεση υγρής φάσης.....	21
1.2.10. Νανο-σφαιρική λιθογραφία (NSL)	21
1.3. Ιδιότητες ZnO.....	22
1.3.1. Δομή του ZnO	23
1.3.2. Μηχανικές ιδιότητες ZnO	24
1.3.3. Ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες ZnO	24
1.3.4. Φωταύγεια και πλεγματικές ιδιότητες ZnO.....	24
1.3.5. Θερμικές ιδιότητες.....	25
1.4. Τοξικότητα ZnO	26
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1 ^ο)	27
Κεφάλαιο 2 ^ο :.....	33
<i>Η προσρόφηση ως μέθοδος απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων</i>	33
2.1. Εισαγωγή	33
2.2. Ανάγκη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων	35
2.3. Μέθοδος προσρόφησης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.....	38
2.3.1. Κινητική προσρόφησης.....	40

2.3.2. Ισόθερμες προσρόφησης ή ισορροπίας.....	42
2.3.3. Θερμοδυναμικές παράμετροι.....	45
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2 ^ο)	46
Κεφάλαιο 3 ^ο :.....	52
<i>Εφαρμογές νανο-ZnO προσροφητικών υλικών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων-Μελέτες περιπτώσεων (Case studies).....</i>	<i>52</i>
3.1. Απομάκρυνση χαλκού (Cu)	52
3.2. Απομάκρυνση καδμίου (Cd)	58
3.3. Απομάκρυνση μολύβδου (Pb).....	60
3.4. Απομάκρυνση χρωμίου (Cr)	62
3.5. Απομάκρυνση νικελίου (Ni)	63
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3 ^ο)	65
Κεφάλαιο 4 ^ο :.....	70
<i>Εφαρμογές νανο-ZnO υλικών για την φωτοκαταλυτική απομάκρυνση βαρέων μετάλλων-Μελέτες περιπτώσεων (Case studies)</i>	<i>70</i>
4.1. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης.....	70
4.1.1. Ετερογενής φωτοκατάλυση.....	73
4.1.2. Ομογενής φωτοκατάλυση	73
4.2. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ZnO ως προς την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων – Μελέτες περιπτώσεων (Case studies).....	74
4.3. Σύγκριση μεθόδων φωτοκατάλυσης και προσρόφησης.....	76
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4 ^ο)	78
Κεφάλαιο 5 ^ο :.....	80
<i>Πειραματικό μέρος</i>	<i>80</i>
5.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων ZnO	80
5.2. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων ZnO.....	81
5.3. Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας νανοσωματιδίων ZnO	81
5.4. Μελέτη προσροφητικής ικανότητας νανοσωματιδίων ZnO	82
5.5. Αποτελέσματα	83
5.5.1. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων ZnO	83
5.5.2. Φωτοκαταλυτική μελέτη νανοσωματιδίων ZnO.....	91
5.5.3. Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από νανοσωματίδια ZnO	97
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5 ^ο)	106
Κεφάλαιο 6 ^ο :.....	111
<i>Συμπεράσματα – προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....</i>	<i>111</i>

6.1. Συμπεράσματα.....	111
6.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	112

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1.1. Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού νανοσωματιδίων με την μέθοδο μικρογαλακτώματος [12].....	17
Εικόνα 1.2. Σχηματική απεικόνιση EISA [13].	18
Εικόνα 1.3. Σχηματικό διάγραμμα των (Α) ανοδική οξειδωση, (Β) καθοδική ηλεκτροαπόθεση και (C) ανοδική ηλεκτροαπόθεση [16].....	20
Εικόνα 1.4. Νανο-σφαιρική λιθογραφία.....	22
Εικόνα 1.5. (α) ορυκτό αλάτι (rocksalt)-κυβική δομή, (b) σφαλερίτης-κυβική δομή, (c) βουρτσιτική δομή του ZnO-εξαγωνικός κρύσταλλος [28].	23
Εικόνα 2.1. Κύριες βιομηχανικές πηγές τοξικών βαρέων μετάλλων [4-5].	33
Εικόνα 3.1. Συγκέντρωση χαλκού πριν και μετά την επεξεργασία με νανοσωματίδια MgO και ZnO σε βιομηχανικά απόβλητα που συλλέχθηκαν από βιομηχανία ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης χαλκού κατά τη διάρκεια διαφορετικών μηνών [7].	53
Εικόνα 3.2. Ποσοστά απομάκρυνσης διαφορετικών τοξικών μεταλλικών ιόντων από νανοσωματίδια ZnO [8].....	53
Εικόνα 3.3. Εικόνες FESEM (α) νανοπλακών ZnO και (β) κοίλων μικροσφαιρών ZnO μετά την ανόπτηση. (γ) Ισόθερμες προσρόφησης (25°C) για Cu^{2+} χρησιμοποιώντας τις πορώδεις μικροσφαίρες ZnO με νανοφύλλα στην επιφάνεια (καμπύλη 1), νανοσκόνη ZnO (καμπύλη 2) και πορώδεις νανοπλάκες ZnO (καμπύλη 3). Το ένθετο είναι το γράφημα C_e/q_e συναρτήσει του C_e για τη νανοσκόνη ZnO [9-10].	54
Εικόνα 3.4. Μεταβολές συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων (α) Pb^{2+} και (β) Cu^{2+} ως συνάρτηση του χρόνου προσρόφησης υπό την παρουσία νανοσωματιδίων ZnO και La- ZnO [12].	55
Εικόνα 3.5. Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης τοξικών μεταλλικών ιόντων με (α) 50 mg διαφορετικών νανοπροσροφητών, (β) διαφορετικές ποσότητες νανοσωματιδίων Fe_3O_4-ZnO και (γ) ικανότητα ανακύκλωσης νανοσωματιδίων Fe_3O_4-ZnO για τη δέσμευση μεταλλικών ιόντων (pH=6) [13].	56
Εικόνα 3.6. Επίδραση pH στην εκατοστιαία απομάκρυνση Cd^{2+} , Cu^{2+} και Ni^{2+} υπό την επίδραση διαφορετικά τροποποιημένων νανο-ZnO σωματιδίων (αρχική συγκέντρωση = 50 mg/L, ποσότητα προσροφητικού υλικού = 1 g/L) [15].	56
Εικόνα 3.7. Αναγέννηση νανοςύνθετων ZnO/MMT [16].....	57
Εικόνα 3.8. (α) Προσροφητική ικανότητα Cu^{2+} σε υβριδικές μεμβράνες PVDF/ZnO για διαφορετική αρχική συγκέντρωση Cu^{2+} . (β) Διάγραμμα c_e/q_e συναρτήσει της c_e [17].	57
Εικόνα 4.1. Σχηματική αναπαράσταση αποδόμησης ρύπων μέσω της ετερογενούς φωτοκατάλυσης [2].....	71

Εικόνα 4.2. Real-time UV-vis φάσματα αποδόμησης υδατικό διάλυμα ναφθαλενίου από νανοϊνες TiO_2 για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Η ένθετη εικόνα αποτελεί μεγέθυνση της περιοχής λ_{max} στα 275 nm [4].	73
Εικόνα 5.1. Σχηματική αναπαράσταση πορείας σύνθεσης νανοσωματιδίων ZnO [2].	80
Εικόνα 5.2. Διάγραμμα XRD παραγόμενων νανοσωματιδίων ZnO.	84
Εικόνα 5.3. Φάσμα Raman των υπό μελέτη νανοσωματιδίων ZnO.	86
Εικόνα 5.4. Φάσμα FTIR των παραγόμενων νανοσωματιδίων ZnO.	86
Εικόνα 5.5. Διαγράμματα προσρόφησης N_2 νανοσωματιδίων ZnO (προσρόφηση: μαύρη γραμμή και εκρόφηση: κόκκινη γραμμή). Το ένθετο παρουσιάζει την κατανομή του μεγέθους των πόρων μέσω της μεθόδου BJH.	87
Εικόνα 5.6. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους του υδατικού διαλύματος διασποράς του δείγματος ZnO.	89
Εικόνα 5.7. (α) Ανάκλαση $F(R)$ ως συνάρτηση του μήκους κύματος για το μελετώμενο δείγμα ZnO και (β) ενεργειακό διάκενο ζωνών (E_g) του ίδιου δείγματος.	90
Εικόνα 5.8. Εικόνες FESEM του δείγματος ZnO σε μεγέθυνση (a) $\times 50.000$, (b) $\times 100.000$ και (c) $\times 160.000$.	91
Εικόνα 5.9. Καμπύλη αποδόμησης της RhB για το υπό εξέταση δείγμα ZnO σε σχέση με το χρόνο, υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας. Περιλαμβάνεται επίσης η φωτόλυση της RhB και η αποδόμησή της στο σκοτάδι.	92
Εικόνα 5.10. Φάσματα UV-vis σε πραγματικό χρόνο που ελήφθησαν κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία του εξεταζόμενου δείγματος ZnO.	92
Εικόνα 5.11. Μελέτη φωτοκαταλυτικού κινητικού μοντέλου για το εξεταζόμενο δείγμα, ακολουθώντας ένα ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο μετά από φωτοκαταλυτικά πειράματα υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας.	94
Εικόνα 5.12. Μελέτη φωτοκαταλυτικού κινητικού μοντέλου για το εξεταζόμενο δείγμα, ακολουθώντας ένα ψευδο-δεύτερης τάξης μοντέλο μετά από φωτοκαταλυτικά πειράματα υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας.	94
Εικόνα 5.13. Πειράματα ανίχνευσης ριζών για την αποδόμηση της RhB παρουσία του εξεταζόμενου δείγματος ZnO υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας.	96
Εικόνα 5.14. Προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός του εξεταζόμενου δείγματος ZnO προς την αποδόμηση της RhB υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας.	96
Εικόνα 5.15. Αποδοτικότητα επαναχρησιμοποίησης εξεταζόμενου δείγματος ZnO μετά από 5 πειραματικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους.	97
Εικόνα 5.16. Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των ιόντων Cu, Pb, Cr, Cd και Ni σε υδατικά διαλύματα νανοσωματιδίων ZnO υπό την επίδραση (a) ορατής και (b) UV ακτινοβολίας μετά το πέρασ 1 h.	98

Εικόνα 5.17. Φάσματα XPS υβριδικών νανοσωματιδίων Cu-ZnO. (α) Ευρύ φάσμα και φάσματα υψηλής ανάλυσης (β) Zn 2p, (γ) O 1s και (δ) Cu 2p.....	101
Εικόνα 5.18. (α) Ευρύ φάσμα XPS και (b) φάσμα υψηλής ανάλυσης υβριδικών νανοσωματιδίων Pb-ZnO.	102
Εικόνα 5.19. (α) Ευρύ φάσμα XPS και (b) φάσμα υψηλής ανάλυσης υβριδικών νανοσωματιδίων Cr-ZnO.....	102
Εικόνα 5.20. (α) Ευρύ φάσμα XPS και (b) φάσμα υψηλής ανάλυσης υβριδικών νανοσωματιδίων Ni-ZnO.....	103

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1.1. Οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός βουρτσιτικού μονοκρυστάλλου [34]. ...	25
Πίνακας 1.2. Παρατηρούμενες συχνότητες δόνησης του βουρτσιτικού ZnO σε θερμοκρασία δωματίου [34].	25
Πίνακας 2.1. Μέση ποσότητα παρούσα σε ενήλικα άνθρωπο βάρους 70 kg, μέση ημερήσια απαίτηση και διαταραχές, που προκαλούνται από την ανεπάρκεια και την υπερβολική πρόσληψη ορισμένων βασικών βαρέων μετάλλων [40,42-44]......	36
Πίνακας 2.2. Επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης ορισμένων πιθανών τοξικών βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό σύμφωνα με τις οδηγίες του Π.Ο.Υ. [48] και ασθένειες που προκαλούνται από την υπερβολική κατανάλωσή τους [7-8].	38
Πίνακας 5.1. Δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, FWHM (πλήρης πλάτος στο μισό μέγιστο) και κρυσταλλικότητα νανοσωματιδίων ZnO.....	84
Πίνακας 5.2. Υπολογισμοί d-spacing για τα παραγόμενα νανοσωματίδια ZnO.....	84
Πίνακας 5.3. Αποτελέσματα της μεθόδου BET. (α) Επιφάνεια μικροπόρων μέσω ανάλυσης t-plot, σύμφωνα με το μοντέλο Harkins και Jura. (β) Αθροιστικός όγκος πόρων μεταξύ 1.7 και 300 nm από δεδομένα απορρόφησης N ₂ και τη μέθοδο εκρόφησης BJH. (γ) Μέση διάμετρος πόρων, υπολογισμένη με τη μέθοδο 4 V/σ. Το V ορίστηκε ίσο με τον μέγιστο όγκο του N ₂ που προσροφήθηκε κατά μήκος της ισόθερμης ως P/P ₀ → 1.0.....	88
Πίνακας 5.4. Κατανομή μεγέθους και δεδομένα ζ-δυναμικού που αποκτήθηκαν μέσω μετρήσεων DLS, χρησιμοποιώντας ένα υδατικό διάλυμα διασποράς του εξεταζόμενου δείγματος ZnO.	89
Πίνακας 5.5. Κινητικές παράμετροι των εξεταζόμενων σκονών κατά τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.	95
Πίνακας 5.6. Απόδοση απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων μετά από 1 h υπό την επίδραση ορατής και UV ακτινοβολίας.....	99
Πίνακας 5.7. Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων υπό την επίδραση ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία νανοσωματιδίων ZnO και πιθανός μηχανισμός.	100

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας νιώθω την υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους αυτούς που συνέβαλαν στην ομαλή διεξαγωγή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Ευαγγελία Παυλάτου για την ανάθεση του θέματος, τις υποδείξεις και την καθοριστική συμβολή της σε οποιοδήποτε ζήτημα προέκυψε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Η επιστημονική της καθοδήγηση και αρωγή οφείλονται για την ποιότητα, καθώς και τη διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας.

Σημαντικό μέρος των ευχαριστιών θα ήθελα να εκφράσω στην υποψήφια διδάκτορα Ε.Μ.Π Μαρία-Άννα Γάτου για τη συνεχή και πολύτιμη καθοδήγηση, τις συμβουλές, τη συμπαράσταση και την αμέριστη βοήθειά της σε όλη την πορεία εκπόνησης της εργασίας μου.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Λαμπρινή Συγγέλλου από το Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΕΧΜΗ) για τις μετρήσεις XPS.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη συμπαράστασή και την υπομονή τους κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης και συγγραφής της διπλωματικής μου εργασίας.

Περίληψη

Οι σύγχρονες τεχνολογικές και βιομηχανικές εξελίξεις έχουν οδηγήσει σε αυξημένη εξάρτηση από ποικίλες χημικές ουσίες για την ανάπτυξη νέων προϊόντων, οδηγώντας σε αυξημένη μόλυνση των πηγών νερού από διάφορους ρύπους (οργανικές βαφές/χρωστικές, βαρέα μέταλλα) και μικροοργανισμούς, που προκαλούν ασθένειες. Οι διαδικασίες επεξεργασίας των λυμάτων αποκαλύπτουν τώρα και νέους ρύπους, τους γνωστούς και ως «αναδυόμενους ρύπους», συμπεριλαμβανομένων φαρμακευτικών προϊόντων και γεωργικών χημικών ουσιών. Ενώ ορισμένοι είναι καλοήθεις, ορισμένοι αναδυόμενοι ρύποι μπορούν να βλάψουν διάφορους οργανισμούς. Οι ερευνητές αναζητούν οικονομικά αποδοτικές μεθόδους καθαρισμού του νερού, που υποβαθμίζουν πλήρως τους ρύπους χωρίς να δημιουργούν επιβλαβή παραπροϊόντα. Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση, που βασίζεται σε ημιαγωγούς, ιδιαίτερα με τη χρήση οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), είναι μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική, που διασφαλίζει τον καθαρισμό του νερού και υποστηρίζει την επεξεργασία των λυμάτων.

Στην παρούσα μελέτη, τα νανοσωματίδια ZnO συντέθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της χημικής καθίζησης, η οποία βασίζεται σε μια βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων ZnO που έχει ήδη διεξαχθεί σε προηγούμενη μελέτη της ομάδας μας χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Taguchi. Πιο συγκεκριμένα, οι βέλτιστες συνθήκες επιτεύχθηκαν χρησιμοποιώντας διένυδρο οξικό ψευδάργυρο ως πρόδρομη ένωση του Zn σε συγκέντρωση ίση με 0.3 M, υδροξείδιο του νατρίου ως παράγοντα καθίζησης (1.5 M), μεθανόλη ως διαλύτη (η τιμή pH του διαλύτη ήταν ίση με 13), μια θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της συνθετικής διαδικασίας ίση με 70°C, 600°C ως θερμοκρασία απόπτωσης, χρόνο ανάδευσης 90 min και 700 rpm ως ταχύτητα ανάδευσης. Τα χρησιμοποιημένα νανοσωματίδια ZnO συντέθηκαν με βάση τις προαναφερθείσες συνθήκες και χαρακτηρίστηκαν διεξοδικά. Τα ληφθέντα αποτελέσματα έδειξαν μια καθαρή εξαγωνική φάση βουρτσιτίτη, σε συνδυασμό με αυξημένη κρυσταλλικότητα (79.83 %) και σχετικά μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών (3.29 nm), καθώς και ενισχυμένη ειδική επιφάνεια (32 m²/g) και ενεργειακό διάκενο ίσο με 3.37 eV.

Αρχικά, εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα των παρασκευασμένων νανοσωματιδίων ZnO ως προς τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση μιας οργανικής χρωστικής, της Ροδαμίνης Β (Rhodamine B-RhB), υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας. Τα παρασκευασμένα νανοσωματίδια ZnO πέτυχαν 100 % αποδόμηση της χρωστικής RhB μέσα σε 90 min υπό την επίδραση της UV ακτινοβολίας, ενώ η ψευδο-πρώτης τάξης κινητική αντίδρασης παρείχε μια ρεαλιστική περιγραφή της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της ροδαμίνης Β με βάση τις υπολογισμένες τιμές R² (0.989). Επιπλέον, με βάση τα αποκτηθέντα πειραματικά αποτελέσματα, οι ρίζες •OH βρέθηκαν να είναι τα κύρια δραστικά είδη οξυγόνου, που εμπλέκονται στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ροδαμίνης Β. Τέλος, αφού τα

νανοσωματίδια ZnO επαναχρησιμοποιήθηκαν πέντε φορές, έδειξαν αμελητέα ($\approx 7\%$) μείωση της απόδοσης φωτοαποδόμησης προς την εξεταζόμενη οργανική ένωση.

Επιπλέον, αξιολογήθηκε με επιτυχία η απόδοση των νανοσωματιδίων ZnO ως προς την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} και Ni^{2+}) από υδατικά διαλύματα. Τα εξεταζόμενα νανοσωματίδια απομάκρυναν αποτελεσματικά ιόντα βαρέων μετάλλων, όπως Cu^{2+} και Pb^{2+} , παρουσιάζοντας απόδοση $>85\%$ υπό την επίδραση υπεριάδους ακτινοβολίας έπειτα από έκθεση διάρκειας 1 ώρας. Ωστόσο, κακή απόδοση απομάκρυνσης ($<15\%$) παρατηρήθηκε στην περίπτωση των ιόντων Cr^{6+} , Cd^{2+} και Ni^{2+} . Η απομάκρυνση αυτών των ιόντων βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε υπό μορφή μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων μέσω των μηχανισμών αναγωγής/οξειδωσίας, προσρόφησης ή/και των δύο ταυτόχρονα.

Ως αποτέλεσμα, η ενισχυμένη απόδοση των εξεταζόμενων νανοσωματιδίων ZnO ως προς την αποδόμηση ενός οργανικού ρύπου (RhB), σε συνδυασμό με την υψηλή ικανότητα πρόσληψης ιόντων βαρέων μετάλλων (Cu^{2+} και Pb^{2+}), καθιστούν τα εξεταζόμενα νανοσωματίδια ένα δυναμικά ελκυστικό νανοϋλικό για εφαρμογές διαχείρισης και εξυγίανσης βιομηχανικών ή/και αστικών λυμάτων.

Λέξεις-κλειδιά: νανοσωματίδια ZnO, οργανικοί ρύποι, Ροδαμίνη Β, βαρέα μέταλλα, φωτοκατάλυση, προσρόφηση, επαναχρησιμοποίηση, επεξεργασία λυμάτων, καθαρισμός νερού

Abstract

Contemporary technological and industrial advancements have led to increased reliance on chemicals for product innovation, leading to heightened contamination of water sources by traditional pollutants (organic dyes, heavy metals) and disease-causing microorganisms. Wastewater treatment processes now reveal “emerging pollutants”, including pharmaceuticals, endocrine disruptors, and agricultural chemicals. While some are benign, certain emerging pollutants can harm diverse organisms. Researchers seek cost-effective water purification methods that completely degrade pollutants without generating harmful by-products. Semiconductor-based photocatalytic degradation, particularly using zinc oxide (ZnO), is a promising strategy ensuring water purification and supporting wastewater treatment.

In the present study, ZnO nanoparticles were synthesized using a facile precipitation method based on an optimization of the experimental conditions for the ZnO nanoparticles' synthesis that has been already conducted on a previous study of our team utilizing the Taguchi approach. More specifically, the optimal conditions were achieved using zinc acetate dihydrate as the Zn precursor at a concentration equal to 0.3 M, sodium hydroxide as the precipitating agent (1.5 M), methanol as the solvent (the pH value of the solvent was equal to 13), a temperature during the synthetic procedure of 70 °C, 600 °C as calcination temperature, a 90 min stirring time, and 700 rpm as the stirring speed. The utilized ZnO nanoparticles were synthesized based on the aforementioned conditions and thoroughly characterized. The obtained results indicated a pure hexagonal wurtzite phase, coupled with increased crystallinity (79.83 %) and a relatively small crystallite size (3.29 nm), as well as an enhanced specific surface area (32 m²/g) and an energy band gap equal to 3.37 eV.

Initially, the efficiency of the prepared ZnO nanoparticles was examined towards the photocatalytic degradation of an organic dye (Rhodamine B-RhB) under UV light irradiation. The as-prepared ZnO nanoparticles achieved 100 % degradation of the RhB dye within 90 min under UV light irradiation, while the pseudo-first-order reaction kinetics provided a realistic description of the photocatalytic degradation of rhodamine B given the calculated R² values (0.989). Additionally, based on the acquired experimental results, •OH radicals were found to be the major reactive oxygen species involved in rhodamine B's photocatalytic degradation. Finally, after the ZnO nanoparticles were reused five times, they indicated negligible (≈7 %) photodegradation efficiency decrease towards the examined organic compound.

Furthermore, the performance of ZnO nanoparticles in removing heavy metal ions (Cu²⁺, Pb²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺) from aqueous solutions was successfully evaluated. The investigated nanoparticles efficiently removed heavy metal ions, such as Cu²⁺ and Pb²⁺, showing >85% efficiency under the influence of UV radiation after 1 h exposure. However, poor removal efficiency (<15%) was observed in the case of Cr⁶⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ ions. The removal of these

heavy metal ions was carried out in the form of metals or metal oxides through the mechanisms of reduction/oxidation, adsorption and/or both simultaneously.

As a result, the enhanced performance of the investigated ZnO nanoparticles in the degradation of an organic pollutant (RhB), combined with the high uptake capacity of heavy metal ions (Cu^{2+} and Pb^{2+}), make the investigated nanoparticles a potentially attractive nanomaterial for management and remediation applications industrial and/or municipal wastewater.

Keywords: ZnO nanoparticles, organic pollutants, Rhodamine B (RhB), heavy metals, photocatalysis, adsorption, reusability, wastewater treatment, water purification

Κεφάλαιο 1^ο:

Νανοσωματίδια ZnO – δομή, ιδιότητες και μέθοδοι σύνθεσης

1.1. Εισαγωγή

Το ZnO είναι μια φιλική προς το περιβάλλον ανόργανη ένωση με ημιαγώγιμη φύση, άμεσο ενεργειακό διάκενο ίσο με 3.37 eV σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μεγάλη ενέργεια δέσμευσης εξιτονίων που ισούται με 60 meV [1]. Είναι ένα πολυλειτουργικό υλικό και έχει πιθανές εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως βαρίστορ, πιεζοηλεκτρικούς μετατροπείς, διαφανείς μεμβράνες αγωγιμότητας, διόδους εκπομπής φωτός, φωτοκατάλυση, κλπ. [2-6]. Το πιο πρακτικό πλεονέκτημα του ZnO από βιομηχανική άποψη είναι η άφθονη διαθεσιμότητά του, το χαμηλότερο κόστος και η απουσία τοξικότητας. Η μη τοξικότητα και η βιοσυμβατότητα, καθιστούν το ZnO ασφαλές για χρήση σε ζωντανούς οργανισμούς [7]. Ως εκ τούτου, το ZnO χρησιμοποιείται ευρέως σε προϊόντα περιποίησης δέρματος, όπως καλλυντικά και αντηλιακά, λόγω της ισχυρής απορρόφησης της υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας και των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων του [7-8].

Το ZnO έχει διερευνηθεί από πολλές επιστημονικές ομάδες εδώ και δεκαετίες. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα για τη διερεύνηση νέων χαρακτηριστικών στα υλικά, τροποποιώντας τη μορφολογία τους στη νανοκλίμακα. Στη βιβλιογραφία έχουν επίσης αναφερθεί αρκετές διαφορετικές μορφολογίες για το ZnO, όπως νανοσφαίρες, νανοςύρματα, νανοφύλλα, νανοζώνες, νανοελατήρια, νανοκηρήθρες, κτλ. [9].

1.2. Μέθοδοι σύνθεσης ZnO νανοδομών

Τα μεταλλικά οξείδια στη νανο- και μικρο-κλίμακα δύναται να παραχθούν με πληθώρα τρόπων. Η βασική πρόκληση στην προετοιμασία των νανο-/μικροσωματιδίων είναι η σταθερότητά τους, μιας και αυτά τα σωματίδια έχουν την τάση να δημιουργούν συσσωματώματα, προκειμένου να ελαχιστοποιήσουν την επιφανειακή τάση. Οι μέθοδοι για την παραγωγή σωματιδίων μεταλλικών οξειδίων σε επιθυμητές μορφές, διακρίνονται σε τρεις βασικές ομάδες [10]:

- Υδροθερμική/διαλυτοθερμική, sol-gel, μικρογαλακτώματος, sonochemical, εμβάπτιση, θέρμανση με μικροκύματα και EISA (evaporation induced self-assembly process) για την παραγωγή μεμονωμένων σωματιδίων, όπως νανο-σφαίρες, νανο-ράβδους, κενές σφαίρες ή σωματίδια σε σχήμα λουλουδιού.
- Εναπόθεση υγρής φάσης, EISA και νανο-σφαιρική λιθογραφία για την παραγωγή μεταλλικών οξειδίων σε μορφή λεπτών υμενίων.
- Ηλεκτροχημικές μέθοδοι (π.χ. ανοδική οξείδωση) για την παραγωγή προσανατολισμένων σωματιδίων, όπως διατεταγμένους νανο-σωλήνες.

1.2.1. Υδροθερμική-διαλυτοθερμική σύνθεση

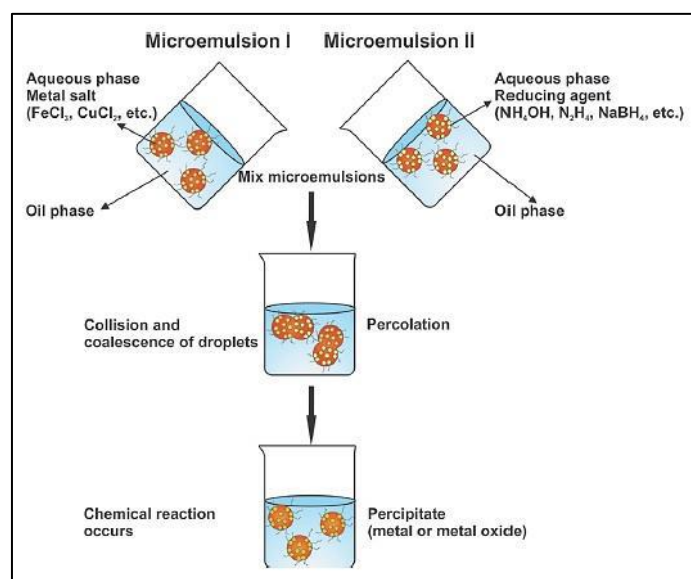
Η υδροθερμική/διαλυτοθερμική σύνθεση είναι μία εύκολη και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τον σχηματισμό μεγάλης ποικιλίας οργανωμένων δομών, που είναι δύσκολο να παραχθούν με τις υπόλοιπες διαθέσιμες τεχνικές. Σε μια τυπική διαλυτοθερμική μέθοδο όλα τα αντιδραστήρια (πρόδρομες ενώσεις μεταλλικών οξειδίων, σταθεροποιητές pH και H₂O/διαλύτης) αναμιγνύονται μαζί, εισάγονται σε αυτόκλειστο δοχείο από ατσάλι και επένδυση από Teflon και θερμαίνονται. Ο σχηματισμός και η κρυστάλλωση των σωματιδίων μπορούν να ελεγχθούν με την βοήθεια των παραμέτρων της διεργασίας, όπως η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος. Η εφαρμογή της απαιτούμενης θερμοκρασίας οδηγεί στην δημιουργία μιας αυτογενούς πίεσης. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το αυτόκλειστο ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και ακολουθεί έκπλυση και ξήρανση του παραγόμενου προϊόντος σε ατμόσφαιρα από οξυγόνο, άζωτο ή αργό. Το pH του διαλύματος κατά την σύνθεση έχει μεγάλη επιρροή στην μορφολογία και την κρυσταλλική φάση των σωματιδίων.

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της υδροθερμικής μεθόδου είναι η δυνατότητά της να συνδυαστεί και με άλλες διεργασίες, όπως τα μικροκύματα, η ηλεκτροχημεία, οι υπέρηχοι, η οπτική ακτινοβολία και η θερμή συμπίεση, με στόχο την παραγωγή βελτιωμένων προϊόντων, όπως η πιο γρήγορη κινητική των αντιδράσεων και η αυξημένη ικανότητα παραγωγής νέων υλικών. Άλλα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ομογενής σύνθεση του προϊόντος και ο εύκολος έλεγχος στο μέγεθος και το κρυσταλλικό σχήμα των σωματιδίων του παραγόμενου προϊόντος. Επιπλέον, τα υλικά που παράγονται με την υδροθερμική μέθοδο δεν απαιτούν έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες. Από την άλλη τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι το σχετικά μεγάλο κόστος του εξοπλισμού και η αδυναμία παρακολούθησης των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων στο αυτόκλειστο δοχείο [10].

1.2.2. Μέθοδος μικρογαλακτώματος

Το μικρογαλακτώμα είναι ένα διάλυμα αποτελούμενο από δύο μη αναμίξιμα υγρά (υδατικές φάσεις και φάσεις λαδιού), που σταθεροποιούνται με την βοήθεια τασιενεργών ουσιών με διασκορπισμένα σωματίδια μεγέθους περίπου 1-100 nm. Αντίθετα με τα απλά γαλακτώματα, τα μικρογαλακτώματα είναι θερμοδυναμικά σταθερά, διαυγή και έχουν πολύ μεγαλύτερη διεπιφάνεια. Ανάλογα με τον χαρακτήρα της διεσπαρμένης φάσης, τα μικρογαλακτώματα διακρίνονται στα συστήματα: έλαιο σε νερό (O/W) ή νερό σε έλαιο (W/O). Λόγω του καλού ελέγχου της σύνθεσης και του μεγέθους του νανοσταγονιδίου (διεσπαρμένη φάση), αλλά και της δυνατότητας τους να διαλυτοποιούν τόσο υδατικές όσο και λιπαρές ενώσεις, τα μικρογαλακτώματα φαντάζουν ως ένα ευέλικτο και αξιόπιστο μέσο, που επιτρέπει τον έλεγχο του μεγέθους των παραγόμενων νάνο- ή μικροσωματιδίων. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος προετοιμασίας μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων, περιλαμβάνει την προετοιμασία

δύο ξεχωριστών μικρογαλακτωμάτων, εκ των οποίων το ένα περιέχει την μεταλλική πρόδρομη ένωση και το άλλο τον αναγωγικό παράγοντα (Εικόνα 1.1). Τα μικρογαλακτώματα προετοιμάζονται εύκολα, αφού σχηματίζονται αυθόρμητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης, η θερμοδυναμική σταθερότητα επιμηκύνει τον χρόνο αποθήκευσης του παραγόμενου δείγματος. Από την άλλη, απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικών ή/και προσμίξεων επιφανειοδραστικών ουσιών για την σταθεροποίηση των σταγονιδίων. Επιπλέον, η σταθερότητα του μικρογαλακτώματος επηρεάζεται από εξωτερικούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία και το pH [11].



Εικόνα 1.1. Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού νανοσωματιδίων με την μέθοδο μικρογαλακτώματος [12].

1.2.3. Μέθοδος sol-gel

Η μέθοδος sol-gel μπορεί να χωριστεί σε πέντε βασικά στάδια:

- i. Σύνθεση του «sol» μέσω υδρόλυσης και μερική συμπύκνωση αλκοξειδίων $\text{M}(\text{OR})_x$.
- ii. Σχηματισμός του gel μέσω πολυ-συμπύκνωσης για δημιουργία μέταλλο-οξύ-μέταλλο ή μέταλλο-υδρόξυ-μέταλλο δεσμών.
- iii. Σύνθεση ή ωρίμανση του gel, όπου η συμπύκνωσή του συνεχίζεται, συχνά προκαλώντας μείωση και αποβολή του διαλύτη.
- iv. Ξήρανση του gel για τον σχηματισμό ενός xerogel, μέσω κατάρρευσης του πορώδους δικτύου ή τον σχηματισμό ενός aerogel για παράδειγμα με υπερκρίσιμη ξήρανση.
- v. Αφαίρεση των επιφανειακών $\text{M}-\text{OH}$ ομάδων μέσω έψησης σε υψηλές θερμοκρασίες έως και 800°C (όπου απαιτείται).

Η διαδικασία sol-gel είναι απλή και δεν απαιτεί ακριβό εξοπλισμό. Τα νανοσωματίδια που δημιουργούνται με την μέθοδο αυτή είναι σταθερά και έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (εκατοντάδες m^2/g). Ακόμα, η σύνθεση χρησιμοποιεί χαμηλές θερμοκρασίες, με εξαίρεση την

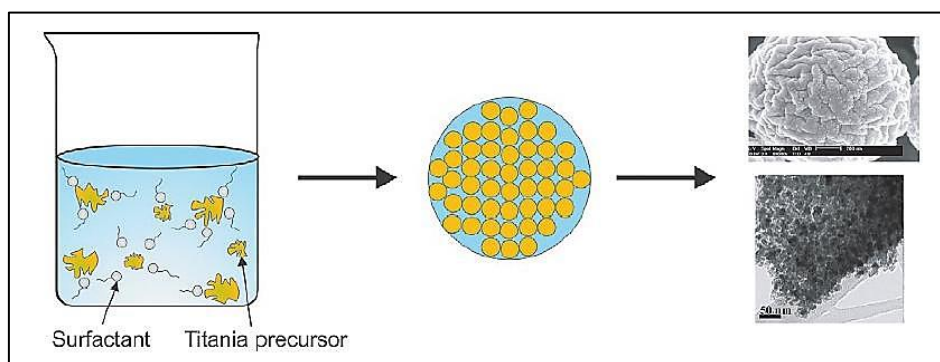
έψηση. Και αυτή η μέθοδος επιτρέπει τον αποτελεσματικό έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και άλλων ιδιοτήτων των σωματιδίων. Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα σχεδιασμού της δομής και των ιδιοτήτων του υλικού μέσω της επιλογής των κατάλληλων πρόδρομων ουσιών για το sol-gel και άλλων δομικών μονάδων [10].

1.2.4. Διαδικασία αυτοσυναρμολόγησης μέσω εξάτμισης (EISA)

Η διαδικασία αυτοσυναρμολόγησης μέσω εξάτμισης (EISA), που παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 1.2, παρουσιάστηκε από την ομάδα Stucky ως μια επαρκής εναλλακτική προσέγγιση για την παραγωγή μεσοπορωδών οξειδίων μεταβατικών μετάλλων [12]. Κατά την διάρκεια της αργής αλκοολικής εξάτμισης, αρχίζει ελεγχόμενα να δημιουργείται ένα ανόργανο δίκτυο από νανο-κρυσταλλικούς τομείς γύρω από τα κενά της υγρο-κρυσταλλικής φάσης. Σύμφωνα με τους Grosso et al, η EISA μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα στάδια:

- i. Γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη.
- ii. Το περιεχόμενο νερό φτάνει σε ισορροπία με την ατμοσφαιρική υγρασία.
- iii. Σχηματισμός και σταθεροποίηση της υβριδικής μεσοφάσης.
- iv. Ενίσχυση του δικτύου με περαιτέρω συμπύκνωση.

Αυτά τα τέσσερα στάδια καθορίζονται είτε θερμοδυναμικά (π.χ. ii και iii) είτε κινητικά (π.χ. i και iv). Δεν είναι απαραίτητο ότι συμβαίνουν με την παραπάνω σειρά, αλλά μπορεί να επικαλύπτονται με την εναπόθεση του υμενίου.



Εικόνα 1.2. Σχηματική απεικόνιση EISA [13].

1.2.5. Θέρμανση σε μικροκύματα

Η μέθοδος σύνθεσης με μικροκύματα υποβοηθούμενα από ακτινοβολία περιλαμβάνει θέρμανση των διηλεκτρικών υλικών, κυρίως μέσω μοριακής κίνησης και ιοντικής αγωγιμότητας υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με συχνότητες από 300 MHz ως 300 GHz. Ένα χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου είναι η θέρμανση απευθείας μέσα στο δείγμα, λόγω της ογκομετρικής φύσης της απαγωγής ενέργειας σε ένα διηλεκτρικό, γεγονός που οδηγεί σε πιο ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας στο υπό αντίδραση μίγμα. Κατά την θέρμανση με μικροκύματα του κλειστού συστήματος αντίδρασης, μπορούν να επιτευχθούν

η στιγμιαία αύξηση θερμοκρασίας και πίεσης, αλλά και η υψηλής ομοιογένειας θέρμανση. Στην εν λόγω διεργασία, η ακτινοβολία από τα μικροκύματα αλληλεπιδρά με τα πολικά μόρια, που έχουν διπολική ροπή και τα επαναπροσανατολίζει μέσω της περιστροφής τους. Πολλά από τα μόρια που προσπαθούν να προσανατολιστούν συγκρούονται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την παραγωγή θερμότητας, έτσι λοιπόν μετατρέπεται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε θερμική ενέργεια. Το ηλεκτρικό στοιχείο ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου θερμαίνει τα υλικά με δύο βασικούς μηχανισμούς: πόλωση σε δίπολο και επαγωγή. Ο μηχανισμός πόλωσης απαιτεί η θερμαινόμενη ουσία να επέλθει σε στιγμιαίο δίπολο, όπως το μόριο του νερού. Τα μόρια στην προσπάθειά τους να ακολουθήσουν το πεδίο, συγκρούονται μεταξύ τους και έτσι θερμαίνεται το δείγμα. Από την άλλη, ο μηχανισμός επαγωγής είναι μία πολύ ισχυρότερη αλληλεπίδραση σε ό,τι έχει να κάνει με την δυνατότητα παραγωγής θερμότητας. Σε αυτή την περίπτωση, κάθε κινούμενο φορτισμένο σωματίδιο (ηλεκτρόνια, ιόντα, κτλ.) μπορεί να κινηθεί σχετικά εύκολα μέσα στο υλικό υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου των μικροκυμάτων. Αυτά τα επαγόμενα ρεύματα θα προκαλέσουν την θέρμανση στο δείγμα λόγω ηλεκτρικής αντίστασης [14].

1.2.6. Ηχοχημική μέθοδος

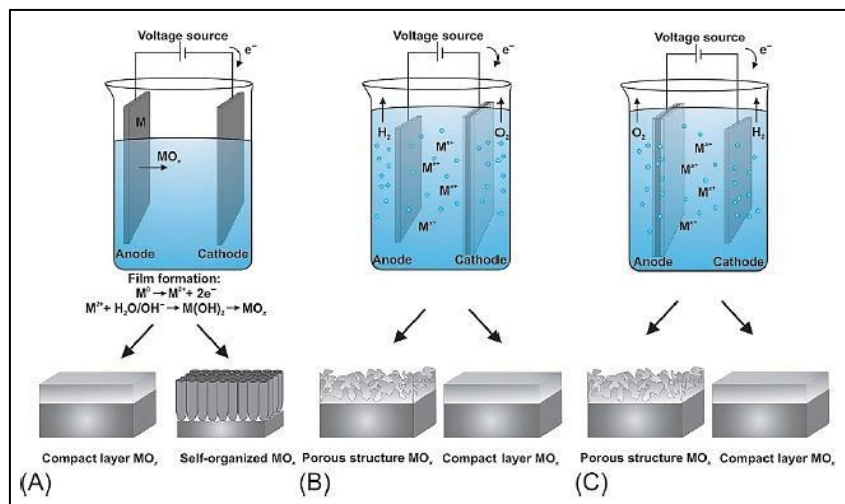
Η ηχοχημική (sonochemical) μέθοδος έχει εφαρμοστεί για την προετοιμασία νανοσωματιδίων με ελεγχόμενες μορφολογίες, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία υπερήχων, συνήθως με εύρος από 20 ως 500 MHz, για την έναρξη ή την αλλαγή της χημικής διεργασίας. Οι υπέρηχοι προκαλούν σπηλαίωση, δηλαδή σχηματισμό, ανάπτυξη και κατάρρευση των φυσαλίδων, στα ακτινοβολούμενα υγρά. Η κατάρρευση των φυσαλίδων κατά τη διάρκεια της σπηλαίωσης προκαλεί έντονη τοπική θέρμανση και υψηλές πιέσεις με πολύ μικρή διάρκεια. Στην σκιά των φυσαλίδων σπηλαίωσης συμβαίνουν μία σειρά από φυσικές και χημικές δράσεις, όπως η ανάπτυξη υψηλής θερμοκρασίας (≈ 5000 K), πίεσης (≈ 1000 atm) και ρυθμών θέρμανσης και ψύξης ($> 10^{10}$ K/s), δημιουργώντας ένα μοναδικό περιβάλλον για την διεξαγωγή χημικών αντιδράσεων. Αυτές οι εντυπωσιακές συνθήκες επιτρέπουν την πρόσβαση σε ένα κατά τα άλλα μη διαθέσιμο πεδίο χημικών αντιδράσεων και έτσι δύναται η σύνθεση μεγάλης ποικιλίας υλικών ασυνήθιστης νανοδομής [15].

Η εν λόγω μέθοδος έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως αυξημένη ταχύτητα αντίδρασης και απόδοση, καθώς και πιο αποτελεσματική χρήση της ενέργειας κ.α. Επιπρόσθετα, αυτή η τεχνική επιτρέπει την χρήση ακατέργαστων αντιδραστηρίων και μπορεί να προκαλέσει την ενεργοποίηση μετάλλων και στερεών. Το βασικό πλεονέκτημα κατά την σύνθεση μετάλλων ή μεταλλικών οξειδίων με την μέθοδο αυτή είναι ότι δεν είναι απαραίτητη η χρήση χημικού επιβραδυντή. Αυτό γιατί η ηχο-χημική ακτινοβολία, τόσο του νερού, όσο και οργανικών διαλυτών, δημιουργεί ρίζες που λειτουργούν ως επιβραδυντές. Ωστόσο, αν και μπορούν να παραχθούν πολύ μικρά νανοσωματίδια με την μέθοδο αυτή, τείνει να παράγει μόνο σφαιρικά

σωματίδια, γεγονός που περιορίζει την χρήση της μεθόδου σε εφαρμογές που απαιτούν ρύθμιση σχήματος.

1.2.7. Ηλεκτροχημική μέθοδος

Σε μια τυπική ηλεκτροχημική σύνθεση, το διαλυμένο στον ηλεκτρολύτη αντιδρών εναποτίθεται ως προϊόν με την μορφή λεπτού στερεού υμενίου ή επικάλυψης πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ακόμα, μία διεπιφάνεια στερεού - υγρού διευκολύνει την ανάπτυξη σύμμορφων επικαλύψεων πάνω σε υποστρώματα αυθαίρετου σχήματος, ειδικά αν χρησιμοποιείται ένα κατάλληλα διαμορφωμένο ηλεκτρόδιο που παρέχει ομοιόμορφη πόλωση. Συνεπώς, η δραστηριότητα του αντιδραστήριου μειώνεται με την πρόοδο της αντίδρασης. Οι δύο σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν την πορεία της αντίδρασης είναι το ρεύμα εναπόθεσης και το δυναμικό του κελιού, ενώ και οι δύο μπορούν να ελέγχονται συναρτησίει του χρόνου κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Στον σχεδιασμό ενός ηλεκτροχημικού πειράματος είναι σημαντικό να δοθεί προσοχή στην επιλογή του ηλεκτροδίου (αδρανές ή αντιδραστικό), του ηλεκτρολύτη (συγκέντρωση και σύσταση του διαλύματος), του κελιού (διαμεμένο ή αδιαίρετο), της θερμοκρασίας και του pH της διεργασίας. Η ηλεκτροσύνθεση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή προϊόντων που είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθούν με τις συνηθισμένες τεχνικές χημικής σύνθεσης. Αυτό οφείλεται στο πολύ υψηλό ηλεκτρικό δυναμικό (10^5 V/cm) γύρω από το ηλεκτρόδιο μέσα στο διπλό ηλεκτρικό στρώμα και του γεγονότος ότι η ηλεκτροχημική σύνθεση λαμβάνει χώρα κοντά σε αυτό το ηλεκτρόδιο. Η σύνθεση του υμενίου μπορεί να ελεγχθεί με εναλλαγές στην σύσταση του διαλύματος. Γενικά, η εν λόγω σύνθεση είναι απλή στην εκτέλεση και ο εξοπλισμός είναι οικονομικός και εύκολα διαθέσιμος. Οι αδυναμίες της μεθόδου αφορούν τα κακώς ταξινομημένα προϊόντα που αδιαμφισβήτητα καθιστούν τον δομικό χαρακτηρισμό δύσκολο (Εικόνα 1.3) [10,16].



Εικόνα 1.3. Σχηματικό διάγραμμα των (A) ανοδική οξείδωση, (B) καθοδική ηλεκτροαπόθεση και (C) ανοδική ηλεκτροαπόθεση [16].

1.2.8. Μέθοδος εμβάπτισης

Η μέθοδος εμβάπτισης (dip-coating) αποτελεί την παλιότερη εμπορική/μαζική διεργασία μεταξύ των διαφόρων υγρών χημικών μεθόδων εναπόθεσης υμενίων. Γενικώς, η διαδικασία dip-coating αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα [17]:

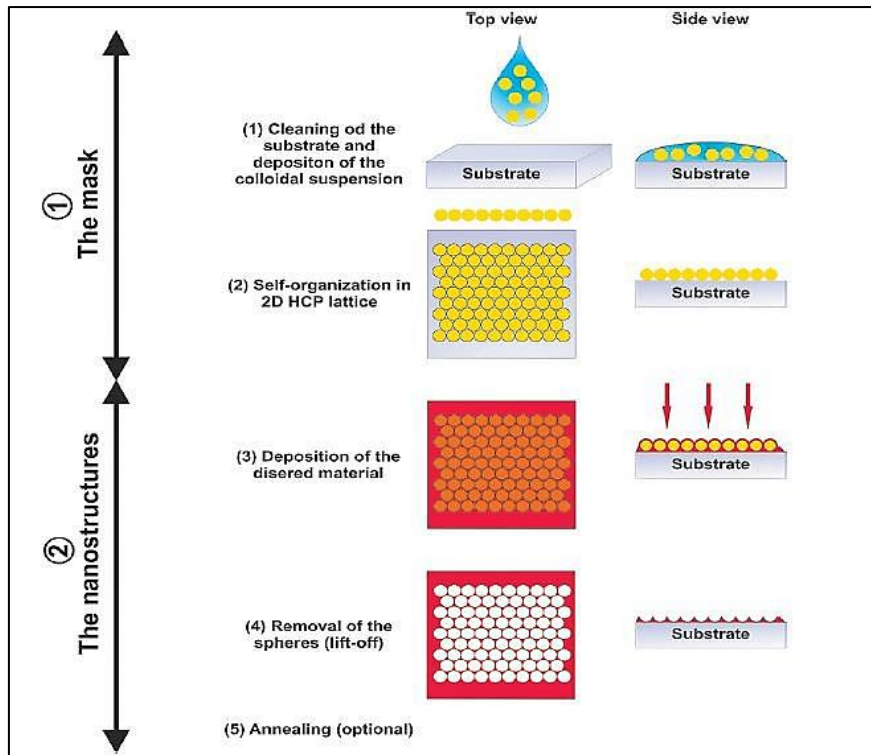
- i. Βύθιση: το υπόστρωμα βυθίζεται στο διάλυμα του υλικού επίστρωσης με σταθερή ταχύτητα (ιδανικά χωρίς διακυμάνσεις).
- ii. Ξεκίνημα: το υπόστρωμα παραμένει στο διάλυμα για κάποιο χρόνο πριν την έναρξη της διαδικασίας αφαίρεσης.
- iii. Εναπόθεση: Ένα λεπτό υμένιο εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα, καθώς το δεύτερο απομακρύνεται από το διάλυμα. Η απομάκρυνση λαμβάνει χώρα με σταθερή ταχύτητα για την αποφυγή διακυμάνσεων. Η ταχύτητα αυτή καθορίζει το πάχος της επίστρωσης.
- iv. Αποστράγγιση: το επιπλέον υγρό αφήνεται να αποστραγγιστεί από την επιφάνεια.
- v. Εξάτμιση: Ο διαλύτης εξατμίζεται από το υγρό αφήνοντας ένα λεπτό στρώμα. Για πτητικούς διαλύτες, όπως οι αλκοόλες, η εξάτμιση ξεκινά ήδη από την εναπόθεση και την αποστράγγιση.

1.2.9. Εναπόθεση υγρής φάσης

Η εναπόθεση υγρής φάσης (LPD) είναι μια μοναδική διεργασία ήπιου διαλύματος και διεξάγεται με πολύ απλές διεργασίες. Αυτή η διεργασία επιτρέπει τον σχηματισμό λεπτών υμενίων μεταλλικών οξειδίων ή υδροξειδίων πάνω στο υπόστρωμα μέσω ανταλλαγής υποκατάστατων (υδρόλυση), δηλαδή μέσω μίας αντίδρασης ισορροπίας του συμπλόκου μετάλλου - φθορίου ($MF_x^{(x-2n)^-}$) και μίας αντίδρασης καταπόλυσης με βορικό οξύ (H_3BO_3 , έναν F καταναλωτή ελευθέρων ριζών).

1.2.10. Νανο-σφαιρική λιθογραφία (NSL)

Η νανο-σφαιρική λιθογραφία είναι μία τεχνική για την δημιουργία μεμονωμένων στρωμάτων με χαρακτηριστικά νανοκλίμακας που είναι στοιβαγμένα σε κοντινή απόσταση σε εξαγωνική ή άλλη παρόμοια δομή. Αυτή η μέθοδος μπορεί να παράξει συνηθισμένες και ομογενείς σειρές από νανοσωματίδια με διαφορετικά μεγέθη και απολύτως ελεγχόμενα σχήματα. Ακόμη, είναι φθηνή και εύκολα εφαρμόσιμη. Η NSL, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.4, αποτελείται από δύο βασικά στάδια: προετοιμασία της μάσκας, που ακολουθείται από την παραγωγή νανοδομών [18].



Εικόνα 1.4. Νανο-σφαιρική λιθογραφία.

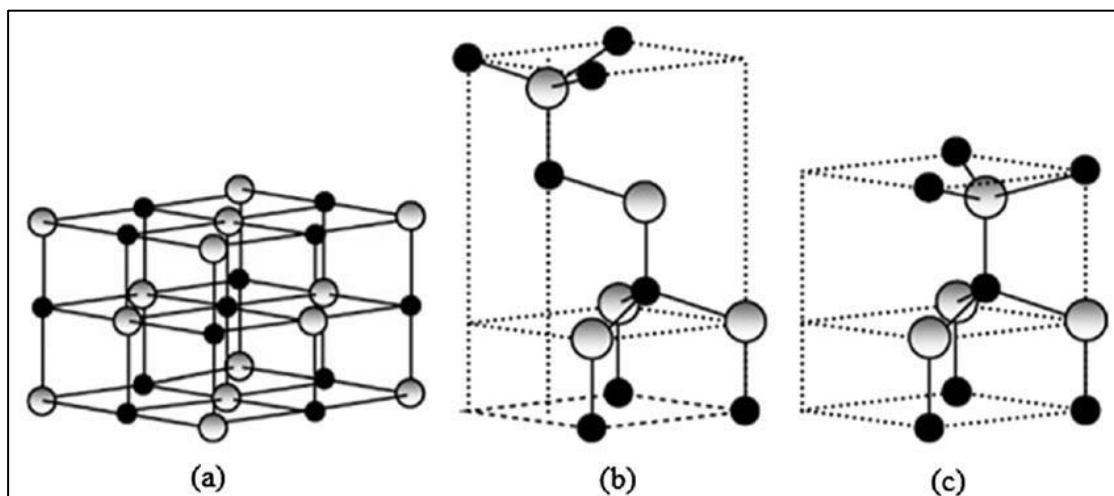
1.3. Ιδιότητες ZnO

Το ZnO είναι ένας ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό διάκενο και μεγάλη δεσμική ενέργεια εξιτονίων στα 60 meV σε θερμοκρασία δωματίου [19]. Οι ηλεκτρικές, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες του ZnO μπορούν να αλλάξουν ή να βελτιωθούν χρησιμοποιώντας το στη νανοκλίμακα [20-21]. Το ZnO είναι ένα φιλικό προς το περιβάλλον υλικό, μιας και είναι συμβατό με τους ζωντανούς οργανισμούς, για αυτό και προσφέρεται για χρήση σε ένα ευρύ πεδίο καθημερινών εφαρμογών χωρίς να αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον [21]. Το ZnO έχει λάβει μεγάλη προσοχή για την χρήση του στην αποδόμηση και την πλήρη ορυκτοποίηση των περιβαλλοντικών ρυπαντών [22-24]. Μιας και το ZnO έχει το ίδιο ενεργειακό διάκενο με το TiO₂ (3.2 eV), η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα αναμένεται να είναι παρόμοια με αυτή του TiO₂. Επιπροσθέτως, το ZnO είναι σχετικά πιο φθινό από το TiO₂ για αυτό και η χρήση του TiO₂ σε μεγάλης κλίμακας εργασίες επεξεργασίας νερού είναι οικονομικά ασύμφορη [25]. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα του ZnO είναι η ικανότητά του να απορροφά ένα μεγάλο εύρος του ηλιακού φάσματος και περισσότερα κβάντα φωτός από ότι κάποιοι ημιαγωγοί άλλων μεταλλικών οξειδίων [26]. Τα μεγάλα μειονεκτήματα του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό κενό και η φωτοδιάβρωση. Η φωτο-απορρόφηση του ZnO είναι περιορισμένη στην περιοχή του ορατού φωτός, λόγω του μεγάλου ενεργειακού διακένου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον γρήγορο ανασυνδυασμό των φωτο-παραγόμενων φορτίων και έτσι προκαλείται χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα [27].

1.3.1. Δομή του ZnO

Το ZnO έχει καλά καθορισμένες κρυσταλλικές δομές, που μπορεί να είναι η κυβική δομή ορυκτού αλάτος, η εξαγωνική δομή βουρτσιτή ή η κυβική δομή σφαλερίτη (Εικόνα 1.5). Η δομή ZnO ορυκτού αλάτος μπορεί να επιτευχθεί κάτω από υψηλή πίεση, έτσι αυτή η δομή είναι αρκετά σπάνια. Η βουρτσιτική δομή του ZnO έχει την μεγαλύτερη θερμοδυναμική σταθερότητα και από τις τρεις δομές και είναι η πιο κοινή δομή του ZnO [28]. Το ZnO έχει εξαγωνική βουρτσιτική δομή σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, με δύο πλεγματικές παραμέτρους, a και c , με τιμές 0.3296 nm και 0.52065 nm αντίστοιχα [28-29]. Αυτή η εξαγωνική βουρτσιτική δομή ανήκει στο $P6_3mc$ space group και επιδεικνύει μια μη εδροκεντρομένη δομή, που αναγκάζει το ZnO να είναι πιεζοηλεκτρικό και πυροηλεκτρικό [30]. Η μη εδροκεντρομένη δομή του ZnO είναι η κατάσταση στην οποία οι κενοί χώροι δεν έχουν κέντρο αναστροφής [31]. Η Εικόνα 1.5 δείχνει τις μοναδιαίες κυψελίδες σε δομές ορυκτού αλάτος, σφαλερίτη και βουρτσιτή του ZnO [32].

Φαίνεται πως η βουρτσιτική δομή του ZnO αποτελείται από άτομα που σχηματίζουν εξαγωνικά κοντά στοιβαγμένα δευτερεύοντα πλέγματα, που θα στοιβαχτούν εναλλακτικά κατά μήκος του άξονα c [33]. Σε αυτή την περίπτωση, κάθε Zn^{2+} δευτερεύον πλέγμα περιέχει τέσσερα Zn^{2+} ιόντα που περιβάλλονται από τέσσερα O^{2-} ανιόντα και αντίστροφα, τα οποία τοποθετούνται στις άκρες ενός τετραέδρου [34]. Αυτή η τετραεδρική συναρμογή θα σχηματίσει μια πολική συμμετρία κατά μήκος του εξαγωνικού άξονα, με αποτέλεσμα την μείωση της πιεζοηλεκτρικής επίδρασης και της αυθόρμητης πόλωσης στην βουρτσιτική κρυσταλλική δομή του ZnO [35-36]. Η επίδραση της πόλωσης είναι ένας από τους βασικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική ανάπτυξη κατά την σύνθεση νανοδομών ZnO [37]. Η Εικόνα 1.5 παρουσιάζει τις σκιασμένες γκρι και μαύρες σφαίρες που δηλώνουν τα άτομα Zn και O αντίστοιχα.



Εικόνα 1.5. (a) ορυκτό αλάτι (rocksalt)-κυβική δομή, (b) σφαλερίτης-κυβική δομή, (c) βουρτσιτική δομή του ZnO-εξαγωνικός κρύσταλλος [28].

1.3.2. Μηχανικές ιδιότητες ZnO

Τυπικά, το ZnO έχει μία σχετικά χαμηλή σκληρότητα εύρους 4-5 GPa [38-39]. Αυτή η τιμή πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν κατά την επεξεργασία και τον σχεδιασμό συσκευών από ZnO. Οι εσοχές στην δομή του ZnO οδηγούν σε σημαντική απόσβεση της διεγερτικής φωταύγειας [40]. Ο προσανατολισμός του κρυστάλλου του ZnO, όπως έχει προαναφερθεί, οδηγεί επίσης σε διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες. Το χύδην ZnO προσανατολισμένο στον a άξονα έχει χαμηλότερη σκληρότητα, ίση με 2 GPa, συγκριτικά με ένα c προσανατολισμένο ZnO [40-41]. Από την άποψη του επιταξιακού ZnO, μελέτες έχουν δείξει ότι το επιταξιακό ZnO που αναπτύσσεται πάνω σε ζαφείρι έχει μεγαλύτερη σκληρότητα από το χύδην ZnO [42]. Η σκληρότητα είναι 5.75 GPa για τα επιταξιακά στρώματα του c-άξονα [43].

1.3.3. Ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες ZnO

Το ZnO έχει ενεργειακό διάκενο της τάξης των 3.37 eV και μία μεγάλη δεσμική ενέργεια εξιτονίων της τάξης των 60 meV σε θερμοκρασία δωματίου έχει επίσης καλές ηλεκτρο-οπτικές ιδιότητες και υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα [44-45]. Το ZnO είναι πολύ σταθερό χημικά, θερμικά, ακόμα και υπό την επίρεια ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας [44-47]. Ο ημιαγωγός ZnO n-τύπου έχει ευρύ ενεργειακό χάσμα, υψηλότερη κινητικότητα ηλεκτρονίων, υψηλές τάσεις διάσπασης και υψηλότερη δύναμη πεδίου διάσπασης [46-48]. Οι οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός βουρτσιτικού κρυστάλλου παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1 [34]. Λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρικών ιδιοτήτων του, το ZnO έχει χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρονικές συσκευές υψηλής ισχύος, όπως οι συσκευές εκπομπής πεδίου. Επιπροσθέτως, το ZnO έχει χρησιμοποιηθεί και σε διαφανές αγώγιμο ηλεκτρόδιο για αρκετούς τύπους οπτικο-ηλεκτρονικών συσκευών. Ο ανασυνδυασμός των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στο ZnO παράγει υπεριώδες/μπλε φως [47-48]. Έτσι, το ZnO έχει χρησιμοποιηθεί για μικρού μήκους κύματος οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως εφαρμογές εκπομπής υπεριώδους/μπλε φωτός [44].

1.3.4. Φωταύγεια και πλεγματικές ιδιότητες ZnO

Οι ιδιότητες φωταύγειας του ZnO μπορούν να χαρακτηριστούν χρησιμοποιώντας φωτοφωταύγεια (PL). Ένα τυπικό PL φάσμα από νανοδομή αποτελείται από δύο περιοχές, οι οποίες είναι η περιοχή εκπομπής υπεριώδους φωτός και η μια ευρεία περιοχή εκπομπής ορατού φωτός [49-50]. Σε αυτή την περίπτωση, η εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας, που ονομάζεται επίσης και εκπομπή βαθέως επιπέδου οφείλεται στον ανασυνδυασμό των εξιτονίων (ανασυνδυασμός ζευγών ηλεκτρονίων-οπών ή ανασυνδυασμός διακένου-διακένου) [20,51]. Στην περίπτωση που το ZnO είναι πολύ κρυσταλλικό, τότε η εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας θα είναι πολύ υψηλή [51]. Η προέλευση της πράσινης ζώνης στην περιοχή του ορατού αποδίδεται σε

ακαθαρσίες και ελαττώματα [32]. Η εκπομπή ορατής ακτινοβολίας μπορεί να συσχετιστεί με τον ανασυνδυασμό των ηλεκτρονίων με τις κενές θέσεις οξυγόνου και τις φωτοδιεγερμένες οπές στην ζώνη σθένους, ως εκ τούτου η αύξηση της έντασής του μπορεί να αποδοθεί στην μεγάλη συγκέντρωση ελαττωμάτων [52].

Η δυναμική του πλέγματος ενός βουρτσιτικού κρυστάλλου ZnO μπορεί να μετρηθεί με την χρήση φασματοσκοπίας Raman. Σε έναν τέλειο βουρτσιτικό κρυστάλλο ZnO, τα τέσσερα άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα θα αντιστοιχούν σε δώδεκα τρόπους δόνησης φωνονίου (ή κρυσταλλικού πλέγματος (phonon modes)). Οι λειτουργίες αυτές είναι ένας διαμήκης ακουστικός κλάδος (LA), δύο εγκάρσιοι ακουστικοί κλάδοι (TA), τρεις διαμήκεις οπτικοί κλάδοι (LO) και έξι εγκάρσιοι οπτικοί κλάδοι (TO). Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι πιο συνηθισμένες τρόπου δόνησης φωνονίου του Raman, όπως αυτές απεικονίστηκαν από διάφορους συγγραφείς σχετικά με την τιμή που λαμβάνεται από έναν μονοκρυστάλλο ZnO (βουρτσιτή) σε θερμοκρασία δωματίου [34].

Πίνακας 1.1. Οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός βουρτσιτικού μονοκρυστάλλου [34].

Ιδιότητα	Τιμή
Energy band-gap (E_g)	3.2-3.7 eV (direct)
Exciton binding energy	60 meV
Effective electron mass (M^*)	0.24-0.30 m_e
Effective hole mass (m_h^*)	0.45-0.60 m_e
Electron Hall mobility at 300K for n-type (μ_e)	200 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$
Electron Hall mobility at 300K for p-type	5-50 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$
Refractive index (n_w, n_e)	2.008, 2.029
Intrinsic carrier concentration (n)	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$
Background carrier doping	n-type: $\approx 10^{20} \text{ electron cm}^{-3}$ p-type: $\approx 10^{19} \text{ holes cm}^{-3}$
Optical transmission T (1/a)	80-95%

Πίνακας 1.2. Παρατηρούμενες συχνότητες δόνησης του βουρτσιτικού ZnO σε θερμοκρασία δωματίου [34].

Phonon mode	Τιμή (cm^{-1}): μονοκρυστάλλος
E_2^{low}	101
E_2^{high}	437
TO (A1)	380
LO (A1)	574
TO (E1)	591

1.3.5. Θερμικές ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες του ZnO περιλαμβάνουν τον συντελεστή θερμικής διαστολής, την θερμική αγωγιμότητα και την ειδική θερμότητα [34]. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής ενός

υλικού είναι η παραμόρφωση του πλέγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το ZnO έχει συντελεστές θερμικής διαστολής στον a άξονα ίσο με $a=4.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ και στον c άξονα ίσο με $a=2.49 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ στους 300 K [32]. Η θερμική αγωγιμότητα ορίζεται ως η ικανότητα ενός υλικού να μεταφέρει θερμότητα. Είναι ιδιότητα ζωτικής σημασίας ειδικά όταν πρόκειται για συσκευές που θα χρησιμοποιηθούν υπό συνθήκες υψηλής ισχύος και θερμοκρασίας. Οι τυπικές τιμές θερμικής αγωγιμότητας κυμαίνονται από $0.6 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ως $1 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Η ειδική θερμότητα είναι η θερμική χωρητικότητα ανά μονάδα μάζας υλικού. Η ειδική θερμότητα ενός υλικού επηρεάζεται από πλεγματικές δονήσεις, τους ελεύθερους φορείς και τον αριθμό των ατελειών που υπάρχουν στο υλικό. Η ειδική θερμότητα του ZnO υπό σταθερή πίεση μετριέται ως $C_p=40.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ [53].

1.4. Τοξικότητα ZnO

Δεδομένου ότι το ZnO δεν έχει εμφανίσει καμία τοξικότητα στα ανθρώπινα κύτταρα, έχει χρησιμοποιηθεί σε καλλυντικά και αντιηλιακά σκευάσματα με την μορφή νανοσωματιδίων [54]. Τα σωματίδια σε νανοκλίμακα βελτιώνουν την διατήρηση του δέρματος και τις ιδιότητες εξασθένισης της υπεριώδους ακτινοβολίας, σε σύγκριση με τα μη νανοδομημένα υλικά [55]. Έχει αποδειχθεί ότι το ZnO μπορεί να υποστεί φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, ενώ εκτίθεται σε υπεριώδες φως και δημιουργεί αρκετά ROS (O_2^\bullet , H_2O_2 και HO^\bullet) [56], τα οποία μπορούν να προκαλέσουν κυτταρική βλάβη και περιβαλλοντική τοξικότητα. Για πολλά είδη, συμπεριλαμβανομένων των ψαριών [57] και των φυκιών [58], το νανοδομημένο ZnO είναι εξαιρετικά τοξικό [54]. Το ZnO έχει παρόμοια τοξικότητα με το TiO_2 , το οποίο χρησιμοποιείται επίσης ως συστατικό για αντηλιακές λοσιόν. Η τοξικότητα οφείλεται σε δύο παραμέτρους: το οξειδωτικό στρες λόγω του ROS που δημιουργείται και την απελευθέρωση ιόντων Zn^{2+} [59-60]. Ωστόσο, το νανοδομημένο ZnO είναι γνωστό για την αντιβακτηριακή του δράση σε πολλά είδη βακτηρίων [59]. Οι τοξικές ιδιότητες ZnO μελετώνται, τόσο σε χύδην συνθέσεις, όσο και στη νανοκλίμακα. Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι οι αντιμικροβιακές ιδιότητες βελτιώνονται, καθώς το μέγεθος μειώνεται έως το εύρος των νανομέτρων, καθώς το νανοδομημένο ZnO μπορεί να αλληλεπιδράσει τόσο με το εξωτερικό όσο και με το εσωτερικό των κυττάρων [61].

Αυτή η συγκεκριμένη ιδιότητα, ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψη, επειδή η απελευθέρωσή της στο περιβάλλον μπορεί να επηρεάσει τον μικροβιακό πληθυσμό σε συστήματα νερού και εδάφους. Οι μικροβιακές αποικίες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο περιβάλλον μέσω της βιοαποδόμησης διαφόρων τύπων οργανικής ύλης [62] και ενεργούν ως σταθεροποιητές αζώτου για τα φυτά. Σε αυτήν την περίπτωση, αποτελεί προτεραιότητα ο έλεγχος της απελευθέρωσής του στο περιβάλλον ή η μείωση της τοξικότητας των νανοδομών με κάποιο τρόπο.

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1^ο)

- [1]. Ray, S.K., Gogurla, N., Rakshit, T., 2016. Size- and shape-controlled ZnO nanostructures for multifunctional devices. *Semiconductor Nanocrystals and Metal Nanoparticles: Physical Properties and Device Applications*, 63, 39.
- [2]. Xie, J., Deng, H., Xu, Z.Q., Li, Y., Huang, J., 2006. Growth of ZnO photonic crystals by self-assembly. *Journal of Crystal Growth*, 292 (2), 227-229. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.007>
- [3]. Law, M., Greene, L., Johnson, J. et al., 2005. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Mater.*, 4, 455-459. <https://doi.org/10.1038/nmat1387>
- [4]. Wei, Z.P., Lu, Y.M., Shen, D.Z., Zhang, Z.Z., Yao, B., Li, B.H., Zhang, J.Y., Zhao, D.X., Fan, X.W., Tang, Z.K., 2007. Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 90 (4), 042113. <https://doi.org/10.1063/1.2435699>
- [5]. Rainey, K., Chess, J., Eixenberger, J., Tenne, D.A., Hanna, C.B., Punnoose, A., 2014. Defect induced ferromagnetism in undoped ZnO nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 115 (17), 17D727. <https://doi.org/10.1063/1.4867596>
- [6]. Jiang, J., Pi, J., Cai, J., 2018. The advancing of zinc oxide nanoparticles for biomedical applications. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018, 1062562. <https://doi.org/10.1155/2018/1062562>
- [7]. Siddiqi, K.S., ur Rahman, A., Tajuddin et al., 2018. Properties of zinc oxide nanoparticles and their activity against microbes. *Nanoscale Res. Lett.*, 13, 141. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2532-3>
- [8]. Pasquet, J., Chevalier, Y., Pelletier, J., Couval, E., Bouvier, D., Bolzinger, M.-A., 2014. The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 263-274. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.057>
- [9]. Theerthagiri, J., Salla, S., Senthil, R.A., Nithyadharseni, P., Madankumar, A., Arunachalam, P., Maiyalagan, T., Kim, H.S., 2019. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications. *Nanotechnology*, 30 (39), 392001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab268a>
- [10]. Zaleska-Medynska, A., 2018. Metal oxide-based photocatalysis: fundamentals and prospects for application, pp. 51-64. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01872-7>
- [11]. Capek, I., 2004. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (W/O) microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110, 149-74. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.02.003>

- [12]. Yang, P., Zhao, D., Margolese, D.I., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., 1998. Generalized syntheses of large- pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature*, 396, 152. <https://doi.org/10.1038/24132>
- [13]. Liu, S.-H., Syu, H.-R., 2013. High visible-light photocatalytic hydrogen evolution of C, N-codoped mesoporous TiO₂ nanoparticles prepared via an ionic- liquid- template approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 13856-13865. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.094>
- [14]. Lidström, P., Tiemey, J., Wathey, B., Westman J., 2001. Microwave assisted organic synthesis-a review. *Tetrahedron*, 57, 9225-9283. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00906-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00906-1)
- [15]. Suslick, S., Bang, H., 2010. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Adv. Mater.* 22, 1039-1059. <https://doi.org/10.1002/adma.200904093>
- [16]. Macak, J.M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., Schmuki, P., 2007. TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties, and applications. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 11, 3-18. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004>
- [17]. Sabapathy, M., Christdoss Pushpam, S.D., Basavaraj, M.G., Mani, E., 2015. Synthesis of single and multipatch particles by dip- coating method and self-assembly thereof. *Langmuir* 31, 1255-1261. <https://doi.org/10.1021/la503531a>
- [18]. Colson, P., Henrist, C., Cloots, R., 2013. Nanosphere lithography: a powerful method for the controlled manufacturing of nanomaterials, *J. Nanomater.*, 2013, 948510. <https://doi.org/10.1155/2013/948510>
- [19]. Peng, W.Q., Qu, S.C., Cong, G.W., Wang, Z.G., 2006. Synthesis and temperature-dependent near- band-edge emission of chain-like Mg-doped ZnO nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 88 (10), 101902. <https://doi.org/10.1063/1.2182010>
- [20]. Sharma, B.K., Khare, N., Haranath, D., 2010. Photoluminescence lifetime of Al-doped ZnO films in visible region. *Solid State Commun.* 150 (47-48), 2341-2345. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.002>
- [21]. Schmidt- Mende, L., MacManus-Driscoll, J.L., 2007. ZnO nanostructures, defects, and devices. *Mater. Today*, 10 (5), 40-48. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70078-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70078-0)
- [22]. Anandan, S., Ohashi, N., Miyauchi, M., 2010. ZnO-based visible- light photocatalyst: band-gap engineering and multi-electron reduction by co-catalyst. *Appl. Catal. B Environ.*, 100 (3-4), 502-509. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.029>

- [23]. Hasnat, M.A., Uddin, M.M., Samed, A.J.F., Alam, S.S., Hossain, S., 2007. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces. *J. Hazard. Mater.*, 147 (1-2), 471-477. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.040>
- [24]. Peternel, I.T., Koprivanac, N., Bozic, A.M.I., Kusic, H.M., 2007. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 148 (1-2), 477-484. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.072>
- [25]. Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R., 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 162 (2-3), 317-322. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00378-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00378-2)
- [26]. Behnajady, M.A., Modirhahla, N., Hamzavi, R., 2006. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J. Hazard. Mater.*, 133 (1-3), 226-232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.022>
- [27]. Gomez-Solis, C., Ballesteros, J.C., Torres-Martinez, L.M., Juarez-Ramirez, I., Torres, L.A.D., Zarazua-Morin, M.E., Lee, S.W., 2015. Rapid synthesis of ZnO nanorods from Nitral solution and its application in the photodegradation of methyl orange. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 298, 49-54. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.10.012>
- [28]. Dubbaka, S., 2008. Branched zinc oxide nanostructures: synthesis and photo catalysis study for application in dye sensitized solar cells, UMI Microform. ProQuest LLC, USA.
- [29]. Baruah, S., Dutta, J., 2009. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10 (1), 013001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/013001>
- [30]. Moore, D., Wang, Z.L., 2006. Growth of anisotropic one-dimensional ZnS nanostructures. *J. Mater. Chem.*, 16 (40), 3898-3905. <https://doi.org/10.1039/B607902B>
- [31]. Maggard, P.A., Stern, S.L., Poepelmeier, K.R., 2001. Understanding the role of helical chains in the formation of noncentrosymmetric solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (31), 7742-7743. <https://doi.org/10.1021/ja016055y>
- [32]. Morkoç, H., Özgür, Ü., 2009. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. First ed. Wiley- VCH, UK.
- [33]. Erhart, P., Albe, K., 2006. Diffusion of zinc vacancies and interstitials in zinc oxide. *Appl. Phys. Lett.*, 88, 201918. <https://doi.org/10.1063/1.2206559>

- [34]. Jagadish, C., Pearnton, S., 2006. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, first e. Elsevier Science, Gainesville USA.
- [35]. Kong, X.Y., Wang, Z.L., 2003. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings and nanorings of piezoelectric nanobelts. *Nanno Lett.*, 3 (12), 1625-1631. <https://doi.org/10.1021/nl034463p>
- [36]. Hughes, W.L., Wang, Z.L., 2004. Formation of piezoelectric single-crystal nanorings and nanobows. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (21), 6703-6709. <https://doi.org/10.1021/ja049266m>
- [37]. Wang, Z.L., 2004. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys. Condens. Matter.*, 16 (25), R829-R858. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>
- [38]. Fang, T.-H., Chang, W.-J., Lin, C.-M., 2007. Nanoindentation characterization of ZnO thin films. *Mater. Sci. Eng. A*, 452-453, 715-720. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.008>
- [39]. Kucheyev, S.O., Bradby, J.E., Williams, J.S., Jagadish, C., 2002. Mechanical deformation of single-crystal ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 80 (6), 956-958. <https://doi.org/10.1063/1.1448175>
- [40]. Zhang, X., Qin, J., Xue, Y., Yu, P., Zhang, B., Wang, L., Liu, R., 2014. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. *Sci. Rep.*, 4, 4596. <https://doi.org/10.1038/srep04596>
- [41]. Jian, S.R., Teng, I.-J., Yang, P.-F., Lai, Y.-S., Lu, J.-M., Chang, J.-G., Ju, S.-P., 2008. Surface morphological and nanomechanical properties of PLD-derived ZnO thin films. *Nanoscale Res. Lett.* 3 (5), 186-193. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9134-4>
- [42]. Hwang, D.K., Oh, M.S., Lim, J.-H., Park, S.-J., 2007. ZnO thin films and light-emitting diodes. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 40 (22), R387-R412. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/22/R01>
- [43]. Coleman, V.A., Bradby, J.E., Jagadish, C., 2005. Mechanical properties of ZnO epitaxial layers grown on a- and c-axis sapphire. *Appl. Phys. Lett.*, 86 (20), 203105. <https://doi.org/10.1063/1.1929874>
- [44]. Lu, J.G., Ye, Z.Z., Huang, J.Y., Zhu, L.P., Zhao, B.H., 2006. ZnO quantum dots synthesized by a vapor phase transport process. *Appl. Phys. Lett.*, 88, 063110. <https://doi.org/10.1063/1.2172154>
- [45]. Tan, S.T., Chen, B.J., Sun, X.W., Fan, W.J., 2005. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition. *J. App. Phys.*, 98 (1), 013505. <https://doi.org/10.1063/1.1940137>

- [46]. Liu, K., Sakurai, M., Aono, M., 2010. ZnO-based ultraviolet photodetectors. *Sensors*, 10 (9), 8604-8634. <https://doi.org/10.3390/s100908604>
- [47]. Rodnyi, P.A., Khodyuk, I.V., 2011. Optical and luminescence properties of zinc oxide. *Opt. Spectrosc.*, 111 (5), 776-785. <https://doi.org/10.1134/S0030400X11120216>
- [48]. Umar, A., 2009. Growth of comb-like ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells applications. *Nanoscale Res. Lett.*, 4 (9), 1004-1008. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9353-3>
- [49]. Wang, H.Q., Wang, C.Z., Jia, L.C., Tang, C.J., Li, G.H., 2007. Polychromatic visible photoluminescence in porous ZnO nanotubes. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 40 (21), 6549-6553. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/21/014>
- [50]. Hong, W.-K., Jo, G., Kwon, S.-S., Song, S., Lee, T., 2008. Electrical properties of surface-tailored ZnO nanowire field-effect transistors. *IEEE Trans. Electron Devices* 55 (11), 3020-3029. <https://doi.org/10.1109/TED.2008.2005156>
- [51]. Hullavarad, S., Hullavarad, N., Look, D., Claflin, B., 2009. Persistent photoconductivity studies in nanostructured ZnO UV sensors. *Nanoscale Res. Lett.*, 4 (12), 1421-1427. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9414-7>
- [52]. Kurbanov, S., Yang, W.C., Kang, T.W., 2011. Kelvin probe force microscopy of defects in ZnI nanocrystals associated with emission at 3.31 eV. *App. Phys. Express*, 4 (2), 021101. <https://doi.org/10.1143/APEX.4.021101>
- [53]. Sun, X.W., Liu, Z.J., Chen, Q.C., Lu, W.H., Song, T., Wang, C.W., 2006. Heat capacity of ZnO with cubic structure at high temperature. *Solid State Commun.*, 140 (5), 219-224. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.08.024>
- [54]. Juliano, C., Magrini, G.A., 2017. Cosmetic ingredients as emerging pollutants of environmental and health concern: A mini review. *Cosmetics*, 4, 11. <https://doi.org/10.3390/cosmetics4020011>
- [55]. Sherpone, N., Dondi, D., Albini, A., 2007. Inorganic and organic UV filters: their role and efficacy in sunscreens and sun care products. *Inorg. Chim. Acta*, 360, 794-802. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.12.057>
- [56]. Lewicka, Z.A., Yu, W.W., Oliva, B.L., Contreras, E.Q., Colvin, V.L., 2013. Photochemical behavior of nanoscale TiO₂ and ZnO sunscreen ingredients. *J. Photoch. Photoc. A*, 263, 24-33. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.04.019>
- [57]. Chen, T.H., Lin, C.C., Meng, P.J., 2014. Zinc oxide nanoparticles alter hatching and larval locomotor activity in zebrafish (*Danio rerio*). *J. Hazard Mater.*, 277, 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.030>

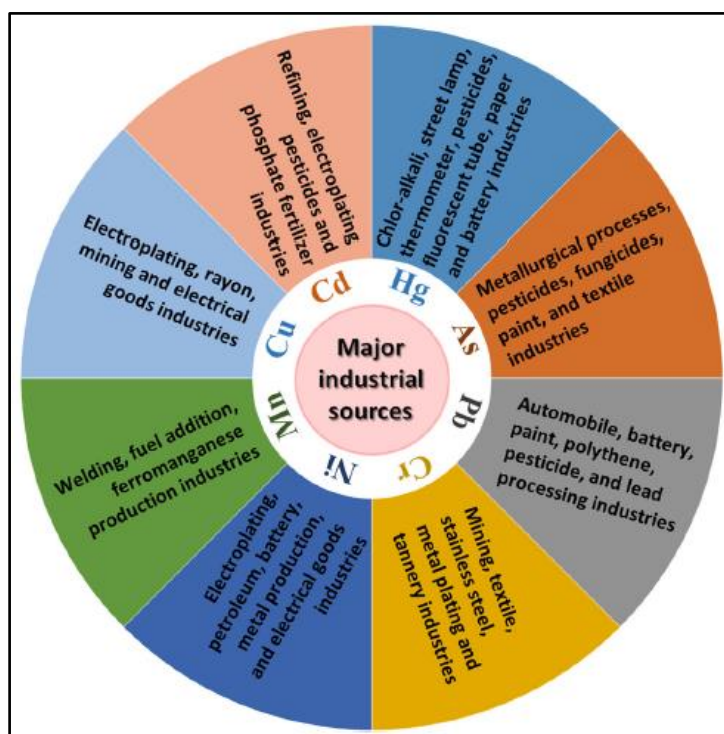
- [58]. Ma, H., Wallis, L.K., Diamond, S., Li, S., Canas-Carrell, J. et al, 2014. Impact of solar UV radiation on toxicity of ZnO nanoparticles through photocatalytic reactive oxygen species (ROS) generation and photo-induced dissolution. *Environ. Pollut.*, 193, 165-172. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.027>
- [59]. Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Mohamad, N.H.M., Ann, L.C., et al., 2015. Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Lett.*, 7, 219-242. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>
- [60]. Jones, N., Ray, B., Ranjit, K.T., Manna, A.C., 2008. Antibacterial activity of suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiol. Lett.*, 279, 71-76. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x>
- [61]. Seil, J.T., Webster, T.J., 2012. Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature. *Int. J. Nanomed.*, 7, 2767-2781. <https://doi.org/10.2147/IJN.S24805>
- [62]. Barra Caracciolo A., Topp, E., Grenni, P., 2018. Pharmaceuticals in the environment: biodegradation and effects on natural microbial communities: A review. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 106, 25-36. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.11.040>

Κεφάλαιο 2^ο:

Η προσρόφηση ως μέθοδος απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων

2.1. Εισαγωγή

Το νερό αποτελεί αναπόσπαστο μέρος διαφόρων δραστηριοτήτων διαβίωσης. Ως εκ τούτου, η διαθεσιμότητα καθαρού νερού είναι αναγκαία για την ανάπτυξη και την επιβίωση των ζωντανών οργανισμών. Ωστόσο, η ποιότητα του νερού εξακολουθεί να αποτελεί σοβαρή ανησυχία, λόγω της ραγδαίας εκβιομηχάνισης [1]. Τα επιβλαβή χημικά, τα βαρέα μέταλλα, τα ανόργανα απόβλητα και η οργανική ύλη που παράγονται σε πολλές βιομηχανίες απορρίπτονται σε ποτάμια ή άλλα υδατικά συστήματα, γεγονός που υποβαθμίζει την ποιότητα του νερού και ως εκ τούτου περιορίζει τη διαθεσιμότητα γλυκού νερού. Σύμφωνα με την έκθεση της Οργάνωσης του ΟΗΕ για την Εκπαίδευση, την Επιστήμη και τον Πολιτισμό (UNESCO) πάνω από το 80% των λυμάτων παγκοσμίως, που παράγονται από διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες, απελευθερώνονται στο περιβάλλον χωρίς καμία επαρκή επεξεργασία [2]. Η αυξανόμενη χρήση μιας μεγάλης ποικιλίας μετάλλων σε διάφορες βιομηχανίες και η πρακτική της απόρριψης μη επεξεργασμένων αποβλήτων στα υδάτινα οικοσυστήματα, έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της παρουσίας βαρέων μετάλλων στους υδάτινους πόρους [3]. Μερικές από τις βιομηχανικές πηγές βαρέων μετάλλων, οι οποίες μολύνουν δραστικά τους υδάτινους πόρους δίνονται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1. Κύριες βιομηχανικές πηγές τοξικών βαρέων μετάλλων [4-5].

Τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και η έκθεση σε αυτά μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως μεταλλαξογένεση, καρκινογένεση, νευρολογικές διαταραχές και πολυοργανική ανεπάρκεια, σε διάφορους ζωντανούς οργανισμούς. Ορισμένες φορές, ακόμη και μια έμμεση έκθεση σε μολυσμένες πηγές νερού με βαρέα μέταλλα, προκαλεί σοβαρή βλάβη στα οικοσυστήματα, λόγω της τάσης τους να συσσωρεύονται βιολογικά, γεγονός που προκαλεί τη βιομεγέθυνσή τους στην τροφική αλυσίδα [6]. Τα βαρέα μέταλλα προκαλούν διάφορα προβλήματα υγείας, όπως πονοκεφάλους, έμετο, ανορεξία, ηπατίτιδα, δυσκοιλιότητα, αϋπνία, αναιμία, νεφρική βλάβη, αποβολές, εγκεφαλοπάθεια, καρκίνο, νεφρικό σύνδρομο, κλπ. [7-8].

Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα έχει καταστεί μείζον πρόβλημα και η επεξεργασία των λυμάτων για την απομάκρυνσή τους αποτελεί θέμα ιδιαίτερης ανησυχίας. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να αναζητηθούν προηγμένες και αποτελεσματικές μέθοδοι για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα βιομηχανικά λύματα για τη βελτίωση των περιβαλλοντικών συνθηκών. Η σημασία της έρευνας σε αυτόν τον τομέα μπορεί να γίνει καλά κατανοητή από τις πολυάριθμες υπάρχουσες επιστημονικές μελέτες για τον καθαρισμό του νερού και την επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων [9-12]. Μια ποικιλία μεθόδων, όπως η χημική καθίζηση [12-13], η χημική πήξη [14], η προσρόφηση [15], η επίπλευση [16], η διήθηση μεμβράνης [17], η ιοντοεναλλαγή [18], η αντίστροφη όσμωση [19], η ηλεκτροχημική οξειδωση [20-21], κλπ., έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση των επιβλαβών βαρέων μετάλλων από το υδάτινο περιβάλλον. Η προσρόφηση θεωρείται ως μια από τις καλύτερες μεθόδους, λόγω του απλού σχεδιασμού, της οικονομικής και φιλικής προς το περιβάλλον φύσης και της υψηλής απόδοσης για την απομάκρυνση ακόμη και ιχνών ιόντων βαρέων μετάλλων [22]. Στη διαδικασία προσρόφησης, η διαλυμένη ουσία (προσροφώμενη ουσία) που υπάρχει στο υδατικό διάλυμα προσδένεται στην επιφάνεια της στερεής ουσίας (προσροφητικού υλικού), που προστίθεται σε αυτό το διάλυμα.

Σύμφωνα με τους Bailey et al. [23], ένα προσροφητικό υλικό θεωρείται ως βέλτιστο και χαμηλού κόστους εάν έχει υψηλή αφθονία στη φύση και προέρχεται είτε από απόβλητα είτε από παρα-προϊόντα που χρειάζονται ελάχιστη επεξεργασία. Στην αναζήτηση για υψηλής απόδοσης προσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους, έχουν δημοσιευτεί πολλές έρευνες που εστιάζουν στη χρήση διαφορετικών υλικών, όπως το γραφένιο, τα οξειδία μετάλλων, τα πολυμερή, οι γεωργικές πρώτες ύλες, κλπ., για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα [24-30]. Σήμερα, τα νανοπροσροφητικά έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων, λόγω της υψηλής αναλογίας επιφάνειας προς όγκο, η οποία παρέχει έναν τεράστιο αριθμό δραστικών θέσεων για την πρόσφυση των βαρέων μετάλλων, σε σύγκριση με το αντίστοιχο bulk υλικό [31-32]. Αυτό καθιστά τα νανοϋλικά ως εξαιρετικά προσροφητικά υλικά βαρέων μετάλλων, που εντοπίζονται στα απόβλητα.

Μεταξύ των υπαρχόντων προσροφητικών υλικών, τα νανοδομημένα οξειδία μετάλλων, όπως τα ZnO, MgO, MnO₂, TiO₂, CeO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃ είναι αρκετά ελπιδοφόρα για εφαρμογές απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων [33-35]. Επιπλέον, ορισμένες μελέτες υποδηλώνουν ότι οι νανοδομές ZnO εμφανίζουν καλύτερη απομάκρυνση ορισμένων ιόντων βαρέων μετάλλων, σε σύγκριση με άλλα νανοϋλικά οξειδίων μετάλλων. Για παράδειγμα, συγκρίνοντας την προσρόφηση Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ και Pb²⁺ από υδατικά διαλύματα παρουσία νανοσωματιδίων ZnO, Fe₃O₄ και CuO, οι Mahdavi et al. [36] ανέφεραν τα νανοσωματίδια ZnO ως το πιο πολλά υποσχόμενο προσροφητικό υλικό, λόγω της σημαντικά υψηλότερης προσροφητικής τους ικανότητας (360.6 mg/g) σε πολυστοιχειακό διάλυμα μεταλλικών ιόντων, σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια Fe₃O₄ (114.5 mg/g) και CuO (73 mg/g). Επιπλέον, οι Kumar et al. [37] ανέφεραν απόδοση απομάκρυνσης Cr⁶⁺ ίση με έως και 95% για νανοσωματίδια ZnO και 87% για τα νανοσωματίδια SnO₂. Οι Lee et al. [38] παρατήρησαν επίσης καλύτερη απομάκρυνση ιόντων Cu²⁺ χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια ZnO, σε σύγκριση με αυτή που επετεύχθη χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια TiO₂ (P25) και νανοσωματίδια TiO₂, που συντέθηκαν μέσω μεθόδου καθίζησης. Η ενισχυμένη ικανότητα φωτοαναγωγής των νανοσωματιδίων ZnO αποδόθηκε στην εξαιρετική τους ικανότητα να απορροφούν UV ακτινοβολία. Επιπλέον, η άφθονη διαθεσιμότητα, το χαμηλό κόστος, η μη τοξική συμπεριφορά και η βιοσυμβατότητα καθιστούν τα ZnO νανοπροσροφητικά υλικά κατάλληλα για εφαρμογή σε διαδικασίες περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Επιπλέον, τα ZnO προσροφητικά που χαρακτηρίζονται από την παρουσία πορωδών μικροδομών ή νανοδομών παρέχουν μεγάλη επιφάνεια για την προσκόλληση των ιόντων βαρέων μετάλλων και επομένως εμφανίζουν υψηλή προσροφητική ικανότητα.

2.2. Ανάγκη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν φυσικά στοιχεία με ειδική πυκνότητα >5 g/cm³ και έχουν επίσης υψηλό ατομικό βάρος [39]. Ο όρος «βαρύ μέταλλο» αντιστοιχεί σε μια ομάδα μετάλλων, όπως βανάδιο (V), χρώμιο (Cr), μαγγάνιο (Mn), σίδηρος (Fe), κοβάλτιο (Co), νικέλιο (Ni), χαλκό (Cu), ψευδάργυρος (Zn), γάλλιο (Ga), αρσενικό (As), άργυρος (Ag), κάδμιο (Cd), κασσίτερος (Sn), αντιμόνιο (Sb), τελλούριο (Te), δημήτριο (Ce), πλατίνα (Pt), χρυσός (Au), υδράργυρος (Hg), θάλλιο (Tl), μόλυβδος (Pb), βισμούθιο (Bi), ουράνιο (U), κλπ. [40]. Μερικά από τα βαρέα μέταλλα, όπως τα Fe, Zn, Co, Cu, Mn, Mg, Cr, Ni, κλπ. αποτελούν απαραίτητα ιχνοστοιχεία για τους ζωντανούς οργανισμούς και διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στις μεταβολικές τους δραστηριότητες. Η απαιτούμενη ημερήσια πρόσληψη αυτών των βαρέων μετάλλων είναι γενικά πολύ χαμηλότερη από 100 mg/ημέρα, ωστόσο τόσο η ανεπάρκεια όσο και η υπερβολική πρόσληψη αυτών των μετάλλων μπορεί να προκαλέσει διάφορα προβλήματα υγείας [41]. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι ποσότητες των

απαραίτητων για τον άνθρωπο βαρέων μετάλλων, καθώς και τα προβλήματα υγείας που προκαλούνται από την υπερέκθεση σε αυτά. Άλλη ομάδα βαρέων μετάλλων, όπως ο Hg, το As, το Cd και ο Pb είναι εξαιρετικά δηλητηριώδη και ακόμη και ιχνοποσότητες αυτών των βαρέων μετάλλων είναι εξαιρετικά επικίνδυνες για τους ζωντανούς οργανισμούς. Πιο συγκεκριμένα, αυτά τα βαρέα μέταλλα δεν είναι σημαντικά σε καμία μεταβολική δραστηριότητα, αντίθετα πολύ μικρή πρόσληψη αυτών μπορεί να διακόψει διάφορες μεταβολικές διεργασίες. Η διακοπή των μεταβολικών διεργασιών επιτυγχάνεται με δύο τρόπους [41]. Στην πρώτη περίπτωση, τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται σε όργανα του ανθρώπινου σώματος και καταστρέφουν τις φυσιολογικές βιολογικές τους λειτουργίες, ενώ στη δεύτερη περίπτωση, τα βαρέα μέταλλα εκτοπίζουν τα ζωτικά θρεπτικά μέταλλα από την αρχική τους θέση προκαλώντας σημαντικές αλλαγές σε διάφορες βιολογικές διεργασίες.

Πίνακας 2.1. Μέση ποσότητα παρούσα σε ενήλικα άνθρωπο βάρους 70 kg, μέση ημερήσια απαίτηση και διαταραχές, που προκαλούνται από την ανεπάρκεια και την υπερβολική πρόσληψη ορισμένων βασικών βαρέων μετάλλων [40,42-44].

Είδος βαρέος μετάλλου	Μέση ποσότητα στο ανθρώπινο σώμα (g)	Μέση ημερήσια απαίτηση (mg/ημέρα)	Διαταραχές	
			Λόγω έλλειψης	Λόγω υπερβολικής πρόσληψης
Fe	3-5	1-2	Αναιμία, κόπωση, αχλωρυδρία, σύνδρομο Plummer-vinson, ατροφία του επιθηλίου, μειωμένη προσοχή, ευερεθιστότητα και μειωμένη μνήμη	Ηπατική ανεπάρκεια, διαβήτης, αρθρίτιδα, αιμοχρωμάτωση, περιφερική νευροπάθεια, μυοκαρδιοπάθεια και υπερμελαγγχρωση
Zn	2-3	15-20	Καθυστέρηση ανάπτυξης, δερματίτιδα, αλωπεκία, συγγενείς δυσπλασίες και αδυναμία ανάπτυξης	Μειωμένη απορρόφηση χαλκού, πυρετός, γαστρίτιδα, σιδηροβλαστική αναιμία, πυρετός καπνού μετάλλων, έμετος, ναυτία
Co	1.1	0.0001	Συμφορητική καρδιακή ανεπάρκεια, διόγκωση θυρεοειδούς, περικαρδιακή συλλογή, κόπωση, πολυκυτταραιμία, νευρομυϊκά προβλήματα και πεπτικές διαταραχές	Υπερθυρεοειδισμός, μυοκαρδιοπάθεια, βρογχοκήλη, αλλεργική δερματίτιδα, βήχας, πνευμονική ίνωση, δύσπνοια και μειωμένη πρόσληψη ιωδίου
Cu	0.1	2-5	Αναιμία, καθυστέρηση ανάπτυξης, νοητική υστέρηση, υποθερμία, εκφυλιστικές αλλαγές στην ελαστίνη της αορτής, εύκολο σπάσιμο των οστών και σύνδρομο ινιακών κεράτων	Ναυτία, έμετος, άφθονη εφίδρωση, νεφρική δυσλειτουργία, νόσος Wilson και ιδιοπαθής πνευμονική ίνωση
Mn	0.015	2-5	Διαταραχή ανάπτυξης, ανεπαρκής σχηματισμός οστών, μη φυσιολογική ανοχή στη γλυκόζη και αλλοιωμένος μεταβολισμός λιπιδίων και υδατανθράκων	Ανορεξία, απάθεια, πονοκέφαλος, κράμπες στα πόδια, διαταραχές ομιλίας, εγκεφαλίτιδα και παρκινσονισμός

Cr	0.006	0.005	Μειωμένη απόκριση στη γλυκόζη (σάκχαρο) που υπάρχει στο αίμα και συνεπώς αυξημένος κίνδυνος διαβήτη	Ερεθισμός της αναπνευστικής οδού, πλακώδες καρκίνωμα, όγκοι δέρματος και καρκίνοι στο αναπαραγωγικό σύστημα, στο κεντρικό νευρικό σύστημα και στον πνεύμονα.
-----------	-------	-------	---	--

Τα τοξικά βαρέα μέταλλα εντοπίζονται στον φλοιό της Γης και τα πετρώματα με τη μορφή οξειδίων, υδροξειδίων, καθώς επίσης και θεικών, σουλφιδικών, πυριτικών και φωσφορικών αλάτων, ενώ οι φυσικές διεργασίες, όπως η διάβρωση των πετρωμάτων και του εδάφους, οι ηφαιστειακές εκρήξεις, κλπ., προκαλούν τη μεταφορά τους στο περιβάλλον. Έτσι, δεν είναι δυνατό να υπάρχει μέρος του περιβάλλοντος που να είναι εντελώς απαλλαγμένο από οποιοδήποτε βαρύ μέταλλο [45]. Εκτός από τα φυσικά αίτια, η ταχεία εκβιομηχάνιση και η αστικοποίηση αύξησε περαιτέρω τις ανθρωπογενείς πηγές, που συμβάλλουν σημαντικά στην αύξηση της συγκέντρωσής τους στο περιβάλλον. Ως εκ τούτου, η μόλυνση του περιβάλλοντος λόγω των βαρέων μετάλλων έχει φτάσει σε αξιοσημείωτα ύψη.

Η απόρριψη βαρέων μετάλλων σε λίμνες, ποτάμια και ωκεανούς λόγω διαφόρων ανθρωπογενών διεργασιών, όπως η διάβρωση των πετρωμάτων, η ηφαιστειακή διάβρωση, η καύση ορυκτών καυσίμων, η εξόρυξη και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες, έχει αυξήσει το επίπεδό τους σε πηγές νερού, γεγονός που αποτελεί ύψιστη απειλή για τον ανθρώπινο πολιτισμό και τη βιοποικιλότητα [46]. Η κατανάλωση νερού που περιέχει μια ορισμένη ποσότητα βαρέων μετάλλων μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικές οξείες και χρόνιες επιπτώσεις και αποτελεί μια από τις πιο σοβαρές ανησυχίες για τη δημόσια υγεία. Λόγω της σοβαρότητας των προβλημάτων που προκαλούνται από τα τοξικά βαρέα μέταλλα, έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες παγκοσμίως, προκειμένου να διερευνηθούν οι επιπτώσεις στην έκθεσή τους μέσω του πόσιμου νερού. Τα προβλήματα υγείας που προκαλούνται από την κατανάλωση ορισμένων τοξικών βαρέων μετάλλων που πιθανά περιέχονται στο νερό μαζί με τα μέγιστα επιτρεπτά όρια τους στο πόσιμο νερό που παρέχονται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Π.Ο.Υ.) παρατίθενται στον Πίνακα 2.2. Σύμφωνα με τον Π.Ο.Υ., ένας σημαντικός αριθμός ασθενειών θα μπορούσε να προληφθεί παγκοσμίως μόνο μέσω της αποκατάστασης του νερού. Περίπου 485.000 θάνατοι καταγράφονται ετησίως, λόγω της κατανάλωσης μολυσμένου νερού [47]. Ως εκ τούτου, η εύρεση καθαρού πόσιμου νερού απουσία βαρέων μετάλλων και άλλους τοξικούς ρύπους είναι ένα από τα πιο ανησυχητικά ζητήματα παγκοσμίως. Ωστόσο, η ρύπανση των υδάτων και οι επιπτώσεις της αυξάνονται παγκοσμίως. Σύμφωνα με τον Π.Ο.Υ., οι συγκεντρώσεις μολυβδαινίου σε πηγές νερού κοντά σε ορυχεία έχουν αναφερθεί ότι είναι 200 μg/L, γεγονός που προκαλεί μεγάλη ανησυχία, καθώς αυτή η τιμή είναι σημαντικά υψηλότερη από το ασφαλές όριο του μολυβδαινίου στο πόσιμο νερό που έχει δηλώσει ο Π.Ο.Υ., δηλαδή 0.01 mg/L [48]. Σε αντίθεση με τη μείωση των καθαρών υδάτινων πόρων εξαιτίας της ρύπανσης, η ζήτηση για καθαρό νερό αυξάνεται καθημερινά, λόγω του συνεχώς αυξανόμενου

πληθυσμού. Ως εκ τούτου, η πίεση σε αυτούς τους υδάτινους πόρους αυξάνεται σημαντικά. Ο Π.Ο.Υ. έχει προβλέψει ότι μέχρι το έτος 2025, περίπου το 50% του συνολικού πληθυσμού του πλανήτη θα ζει σε περιοχές με υδάτινη πίεση. Ως εκ τούτου, η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα βιομηχανικά λύματα πριν από την απόρριψή τους στο περιβάλλον είναι ένα θέμα μεγάλης σημασίας.

Πίνακας 2.2. Επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης ορισμένων πιθανών τοξικών βαρέων μετάλλων στο πόσιμο νερό σύμφωνα με τις οδηγίες του Π.Ο.Υ. [48] και ασθένειες που προκαλούνται από την υπερβολική κατανάλωσή τους [7-8].

Είδος βαρέος μετάλλου	Επιτρεπόμενο όριο από τον Π.Ο.Υ. (mg/L)	Συμπτώματα και ασθένειες που προκαλούνται από την κατανάλωση μολυσμένου νερού με βαρέα μέταλλα
Cd	0.003	Αύξηση αρτηριακής πίεσης, χρόνια νεφρική δυσλειτουργία, ελαττώματα οστών, καρκίνος μυελού των οστών, γαστρεντερικές διαταραχές, νεφρικές βλάβες, κίνδυνοι θνησιγένειας, βλάβες στο DNA, θάνατος
Hg	0.006	Δερματικά εξανθήματα, έμετος, μικρές ψυχολογικές αλλαγές, ναυτία, υψηλή αρτηριακή πίεση, ουλίτιδα, ακροδυνία, βλάβες στο νευρικό σύστημα και στο DNA, συσσώρευση σε μύες, ήπαρ και πνεύμονες, θάνατος
As	0.01	Βλάβες στο δέρμα και στο ήπαρ, περιφερική νευροπάθεια, καρκίνοι της ουροδόχου κύστης και του πνεύμονα, γάγγραινα, σακχαρώδης διαβήτης, υπέρταση, ισχαιμική καρδιοπάθεια, βλάβη στο DNA, αλλοίωση γονιδιακής έκφρασης, περιφερική αποφρακτική αρτηριοπάθεια, θάνατος
Pb	0.01	Επιδράσεις στον εγκέφαλο και το νευρικό σύστημα, νοητική υστέρηση στα παιδιά, κόπωση, απώλεια όρεξης, αϋπνία, νεφρική δυσλειτουργία, κοιλιακό άλγος, αναπτυξιακή υστέρηση, συγγενής παράλυση, υπέρταση, αρθρίτιδα, γενετικές ανωμαλίες, βλάβες σε ήπαρ, νεφρά, εγκέφαλο και γαστρεντερικό σωλήνα, κόμα, θάνατος
Cr	0.05	Καρδιαγγειακά νοσήματα, νευρολογικές διαταραχές, βλάβες στο αιματολογικό, ηπατικό, νεφρικό, αναπνευστικό και γαστρεντερικό σύστημα, καρκίνος του στομάχου, θάνατος
Ni	0.07	Αλλεργική δερματίτιδα, αλλεργίες/καρκίνος λαιμού, στομάχου και αναπαραγωγικού συστήματος, συσσώρευση σε μύες, ήπαρ και πνεύμονες
Mn	0.1	Παρκινσονισμός, γνωστική δυσλειτουργία, ηπατικές νόσοι, νευροτοξικότητα και βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα

2.3. Μέθοδος προσρόφησης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Διάφορες μέθοδοι, όπως η χημική καθίζηση, η πήξη, η προσρόφηση, η επίπλευση, η διήθηση μεμβράνης, η ιοντοεναλλαγή, η αντίστροφη όσμωση, η ηλεκτροχημική οξειδωση, κλπ., έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση των τοξικών βαρέων μετάλλων από το υδάτινο περιβάλλον [12,49]. Η μέθοδος της προσρόφησης θεωρείται μια από τις καλύτερες μεθόδους για την απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων ακόμη και σε ίχνη. Είναι ένα πολύπλοκο

φαινόμενο και εξαρτάται κυρίως από τη φύση ή την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, τον τύπο του προσροφητικού υλικού και τις συνθήκες λειτουργίας, όπως το pH, η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής, κλπ. [50]. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου της προσρόφησης είναι η αναστρέψιμη φύση της, που σημαίνει ότι τα προσροφητικά υλικά μπορούν να ανακτηθούν μέσω της διαδικασίας της εκρόφησης και το αναγεννημένο προσροφητικό υλικό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Στη διαδικασία της προσρόφησης, η προσκόλληση των μεταλλικών ιόντων στις εντοπισμένες θέσεις που υπάρχουν στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού λαμβάνει χώρα είτε φυσικά (φυσιορόφηση) είτε χημικά (χημειορόφηση). Η φυσιορόφηση προκύπτει λόγω των ασθενών δυνάμεων van der Waals, ενώ η χημειορόφηση προκύπτει από ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητικού μέσου με τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Η διαδικασία της προσρόφησης πραγματοποιείται είτε μέσω στατικών πειραμάτων είτε μέσω δυναμικών πειραμάτων [51]. Στην προσρόφηση στην περίπτωση μελέτης μέσω στατικών πειραμάτων, μια ορισμένη ποσότητα προσροφητικού υλικού προστίθεται σε συγκεκριμένο όγκο διαλύματος μεταλλικών ιόντων υπό συνεχή ανάδευση για ορισμένη χρονική περίοδο. Το προσροφητικό υλικό μαζί με τα ιόντα βαρέων μετάλλων που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνειά του, διαχωρίζεται στη συνέχεια με διήθηση, φυγοκέντρωση ή απόχυση. Παράμετροι, όπως το pH, η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής, κτλ. που αντιστοιχούν στη μέγιστη προσρόφηση βελτιστοποιούνται με συστηματική επανάληψη της διαδικασίας για διαφορετικές παραμέτρους μία προς μία [52]. Ο όρος προσροφητική ικανότητα (q_e) χρησιμοποιείται για να ποσοτικοποιήσει την ποσότητα των μεταλλικών ιόντων που προσροφώνται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού σε κατάσταση ισορροπίας και υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση (Εξίσωση 2.1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (2.1)$$

όπου C_0 και C_e είναι η αρχική συγκέντρωση και η συγκέντρωση ισορροπίας των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα αντίστοιχα, V είναι ο αρχικός όγκος του διαλύματος των μεταλλικών ιόντων και M είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται.

Επιπλέον, το ποσοστό της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης (removal efficiency-RE, %) εκφράζεται ως εξής (Εξίσωση 2.2):

$$RE (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Στην περίπτωση μελέτης της διαδικασίας της προσρόφισης μέσω δυναμικών πειραμάτων με τη βοήθεια στηλών, τυπικά το διάλυμα βαρέων μετάλλων αφήνεται να ρέει συνεχώς με καθορισμένο ρυθμό, μέσω μιας σταθερής κλίνης προσρόφισης. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, τα μεταλλικά ιόντα προσροφώνται στην επιφάνεια της κλίνης και ως εκ τούτου λαμβάνει χώρα η απομάκρυνσή τους από το διάλυμα. Το κύριο πλεονέκτημα αυτού του συστήματος είναι ότι μεγάλοι όγκοι βιομηχανικών λυμάτων μπορούν να υποστούν επεξεργασία [53].

2.3.1. Κινητική προσρόφισης

Η κινητική της προσρόφισης περιγράφει τις οδούς αντίδρασης, καθώς και τον ρυθμό με τον οποίο λαμβάνει χώρα η προσρόφιση των μεταλλικών ιόντων από ένα υδάτινο περιβάλλον στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού για συγκεκριμένη δόση προσροφητικού υλικού, pH και θερμοκρασία [54]. Επηρεάζεται από τις επιφανειακές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού και τη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων. Τα μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης, Elovich και ενδοσωματιδιακής διάχυσης αποτελούν μερικά από τα πλέον διαδεδομένα κινητικά μοντέλα, που χρησιμοποιούνται ευρέως για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων προσροφητικού υλικού-προσροφόμενου μέσου.

2.3.1.1. Κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης (PFO)

Το κινητικό μοντέλο PFO περιγράφει τη φυσιορόφιση μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, χρησιμοποιώντας έναν μηχανισμό πρώτης τάξης [54]. Ο Lagergren πρότεινε ότι ο ρυθμός στην περίπτωση αυτού του μοντέλου δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση (Εξίσωση 2.3):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.3)$$

όπου q_t και q_e αντιπροσωπεύουν την ικανότητα προσρόφισης τη χρονική στιγμή t και στην κατάσταση ισορροπίας αντίστοιχα, και k_1 είναι η σταθερά ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης. Η ολοκλήρωση της ανωτέρω εξίσωσης με οριακούς περιορισμούς $t = 0, q = 0$ και $t = t, q = q_t$ δίνει (Εξίσωση 2.4):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.4)$$

Η ανωτέρω εξίσωση (Εξίσωση 2.4) περιγράφει ένα διάγραμμα $\ln(q_e - q_t)$ σε συνάρτηση με το χρόνο για την αντίδραση PFO, όπου η κλίση της ευθείας ισούται με το k_1 .

2.3.1.2. Κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (PSO)

Το κινητικό μοντέλο PSO περιγράφει τη χημειορόφηση μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Οι Ho και McKay ανέπτυξαν το κινητικό μοντέλο PSO το 1998, το οποίο εκφράζεται με την ακόλουθη εξίσωση ρυθμού (Εξίσωση 2.5):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.5)$$

όπου το q_t και το q_e αντιπροσωπεύουν την προσροφητική ικανότητα τη χρονική στιγμή t και στην κατάσταση ισορροπίας αντίστοιχα, t είναι ο χρόνος και k_2 είναι η σταθερά ρυθμού PSO [54]. Η γραμμική μορφή της εξίσωσης 2.5 δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση (Εξίσωση 2.6):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.6)$$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει ένα διάγραμμα ευθείας γραμμής t/q_t σε συνάρτηση με το χρόνο για την αντίδραση ψευδο-δεύτερης τάξης με κλίση $1/q_e$ και τομή $1/k_2 q_e^2$.

2.3.1.3. Κινητικό μοντέλο Elovich

Στην περίπτωση του μοντέλου Elovich, ο ρυθμός προσρόφησης θεωρείται ότι μειώνεται εκθετικά, καθώς η συσσώρευση μεταλλικών ιόντων αυξάνεται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού [54-55]. Μαθηματικά, το μοντέλο αυτό περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση (Εξίσωση 2.7):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.7)$$

όπου α είναι ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης (καθώς $q_t \rightarrow 0$ τότε $dq_t/dt \rightarrow \alpha$), και β είναι η σταθερά εκρόφησης. Η γραμμική μορφή του μοντέλου Elovich δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση (Εξίσωση 2.8):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \left(t + \frac{1}{\alpha\beta} \right) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad (2.8)$$

Για ένα σύστημα που πλησιάζει στην ισορροπία, ισχύει ότι $t \gg 1/\alpha\beta$, επομένως η ανωτέρω εξίσωση γίνεται (Εξίσωση 2.9):

$$q_t = \frac{1}{\beta} [\ln(\alpha\beta) + \ln(t)] \quad (2.9)$$

Η γραφική παράσταση του q_t συναρτήσει του $\ln(t)$ βοηθά στο να επιβεβαιωθεί εάν η προσκόλληση των μεταλλικών ιόντων στην ετερογενή επιφάνεια του προσροφητικού υλικού πραγματοποιείται μέσω χημειορόφησης ή όχι.

2.3.1.4. Μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης (IPD)

Η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού ακολουθείται από μια σειρά διεργασιών διάχυσης. Αρχικά, παρατηρείται μεταφορά μάζας ιόντων μετάλλων από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, που είναι γνωστή ως διάχυση υμενίου. Μετά από αυτό, η διάχυση σωματιδίων λαμβάνει χώρα με τη μορφή επιφανειακής διάχυσης και διάχυσης στο εσωτερικό των πόρων στο προσροφητικό υλικό [54]. Επομένως, ο μηχανισμός της διαδικασίας της προσρόφησης βρέθηκε ότι ελέγχεται είτε από τη διάχυση υμενίου είτε από τη διάχυση σωματιδίων [56]. Το μοντέλο IPD, που αναπτύχθηκε από τους Weber και Morris, εφαρμόζεται ευρέως για την ανάλυση της κινητικής της προσρόφησης και εκφράζεται μέσω της ακόλουθης εξίσωσης (Εξίσωση 2.10):

$$q_t = K_p \sqrt{t} + C \quad (2.10)$$

όπου K_p είναι η σταθερά ρυθμού και ο όρος C σχετίζεται με το πάχος του οριακού στρώματος, που σχηματίζεται από την προσρόφηση μεταλλικών ιόντων.

Εάν το γράφημα μεταξύ q_t και \sqrt{t} είναι γραμμικό, τότε η προσρόφηση ελέγχεται μόνο από το μοντέλο IPD [57]. Επιπλέον, εάν το γράφημα παρουσιάζει πολλαπλές γραμμικές καμπύλες, τότε η διαδικασία της προσρόφησης ελέγχεται από περισσότερα από ένα βήματα, όπως διάχυση υμενίου, επιφανειακή διάχυση ή διάχυση εντός των πόρων.

2.3.2. Ισόθερμες προσρόφησης ή ισορροπίας

Η ισόθερμη προσρόφησης δίνει πληροφορίες σχετικά με την κατανομή των μεταλλικών ιόντων μεταξύ της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού και του υδατικού διαλύματος στην κατάσταση ισορροπίας σε ένα πείραμα προσρόφησης [58]. Λαμβάνεται σχεδιάζοντας μια σχέση μεταξύ της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητικού υλικού και της συγκέντρωσης του διαλύματος των μεταλλικών ιόντων, τα οποία υπολογίζονται πειραματικά μέσω μιας σειράς πειραμάτων προσρόφησης, τα οποία διεξάγονται υπό σταθερή θερμοκρασία. Ένας μεγάλος αριθμός ισοθερμικών μοντέλων έχει προταθεί από διάφορους ερευνητές. Ορισμένες από τις πλέον καθιερωμένες ισόθερμες προσρόφησης, που εφαρμόζονται για την κατανόηση της προσρόφησης των ιόντων βαρέων μετάλλων είναι οι Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin-Kaganer-Radushkevich, Temkin και Elovich.

2.3.2.1. Μοντέλο Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir θεωρεί ότι η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες θέσεις, οι οποίες κατανέμονται ομοιογενώς στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού [51,59]. Η θερμότητα προσρόφησης θεωρείται ότι δεν ποικίλλει ανάλογα με την κάλυψη αυτών των θέσεων. Η μαθηματική εξίσωση για το μοντέλο Langmuir περιγράφεται ως ακολούθως (Εξίσωση 2.11):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.11)$$

όπου το q_m αντιπροσωπεύει τη μέγιστη τιμή προσροφητικής ικανότητας και K_L είναι η σταθερά ισορροπίας της ισόθερμης Langmuir.

2.3.2.2. Μοντέλο Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαδικασία προσρόφησης που λαμβάνει χώρα σε ετερογενείς επιφάνειες [51,58]. Αυτή η ισόθερμη υποθέτει ότι οι ενεργές θέσεις και η ενέργειά τους ακολουθούν μια εκθετική κατανομή. Η μη γραμμική εξίσωση της ισόθερμης Freundlich είναι (Εξίσωση 2.12):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.12)$$

όπου n και K_F είναι οι συντελεστές Freundlich, που σχετίζονται με την ένταση της προσρόφησης και την προσροφητική ικανότητα, αντίστοιχα. Η προσρόφηση θεωρείται πολλά υποσχόμενη εάν η τιμή της προσροφητικής ικανότητας (K_F) βρίσκεται στην περιοχή 1-20. Ομοίως, η ένταση προσρόφησης (n) δείχνει την καταλληλότητα του μοντέλου, που είναι ευνοϊκή για $n > 1$.

2.3.2.3. Μοντέλο Redlich-Peterson (RP)

Η ισόθερμη Redlich-Peterson περιλαμβάνει χαρακτηριστικά τόσο της ισόθερμης Freundlich όσο και της ισόθερμης Langmuir [51,58]. Αυτό το μοντέλο χρησιμοποιείται για να περιγράψει την προσρόφηση τόσο σε ομοιογενή όσο και σε ετερογενή συστήματα. Το μοντέλο RP δίνεται από την Εξίσωση (2.13):

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (2.13)$$

όπου K_{RP} και α_{RP} είναι οι συντελεστές προσρόφησης RP. Η τιμή του εκθέτη β βρίσκεται μεταξύ 0 και 1. Για $\beta = 0$, η ανωτέρω εξίσωση μετατρέπεται στην εξίσωση του Henry, ενώ για $\beta = 1$

ανάγεται στην ισόθερμη Langmuir. Περαιτέρω, η εξίσωση RP μετατρέπεται στην εξίσωση Freundlich σε υψηλή συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων.

2.3.2.4. Μοντέλο Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR)

Το μοντέλο DKR βασίζεται στον μηχανισμό πλήρωσης των πόρων κατά τη διαδικασία της προσρόφησης [52,58]. Αυτό το μοντέλο είναι πιο γενικό από τα μοντέλα Langmuir και Freundlich, επειδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει την προσρόφηση σε ομοιογενή, καθώς και ετερογενή συστήματα. Περαιτέρω, η ενέργεια της προσρόφησης μπορεί επίσης να αξιολογηθεί χρησιμοποιώντας την ισόθερμη DKR. Η μη γραμμική έκφραση του μοντέλου DKR δίνεται από την Εξίσωση (2.14):

$$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (2.14)$$

όπου q_m είναι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα, β είναι ο συντελεστής δραστηριότητας, που συνδέεται με τη μέση ενέργεια προσρόφησης (E) σύμφωνα με την Εξίσωση (2.15), και ε είναι το δυναμικό Polanyi, που εκφράζεται από την Εξίσωση (2.16):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.15)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.16)$$

όπου R (8.314 J/mol·K) είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων.

2.3.2.5. Μοντέλο Elovich

Το μοντέλο Elovich χρησιμοποιείται για την περιγραφή της πολυστρωματικής προσρόφησης. Υποθέτει ότι οι ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού αυξάνονται εκθετικά, καθώς η διαδικασία της προσρόφησης συνεχίζεται [51,58]. Το μοντέλο Elovich εκφράζεται ως εξής (Εξίσωση 2.17):

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e e^{-\left(\frac{q_e}{q_m}\right)} \quad (2.17)$$

όπου το q_m αντιπροσωπεύει τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα και K_E είναι η σταθερά Elovich.

2.3.3. Θερμοδυναμικές παράμετροι

Οι θερμοδυναμικές παράμετροι, δηλαδή η αλλαγή ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG°), η αλλαγή ενθαλπίας (ΔH°) και η αλλαγή εντροπίας (ΔS°) είναι σημαντικές για την κατανόηση της φύσης της προσρόφησης [52]. Για παράδειγμα, εάν τα ΔH° και ΔS° είναι θετικά ($\Delta H^\circ > 0$ και $\Delta S^\circ > 0$) κατά τη διαδικασία της προσρόφησης, τότε η διαδικασία θα είναι ενδόθερμη και η τυχαιότητα θα αυξηθεί στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού μετά την προσρόφηση. Ωστόσο, για $\Delta H^\circ < 0$ και $\Delta S^\circ < 0$, η προσρόφηση θα είναι εξώθερμη και η μείωση της τυχαιότητας της διεπαφής στερεού/διαλυμένης ουσίας θα συμβεί κατά την προσρόφηση. Οι θερμοδυναμικές παράμετροι μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις (Εξισώσεις 2.18-2.20):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{ad} \quad (2.18)$$

$$\Delta H^\circ = R \frac{d \ln K_{ad}}{d(1/T)} \quad (2.19)$$

$$\Delta S^\circ = \left(-\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) - \left(-\frac{\Delta H^\circ}{T} \right) \quad (2.20)$$

όπου K_{ad} είναι η σταθερά ισορροπίας της προσρόφησης, που προκύπτει από την αναλογία της ποσότητας που προσροφάται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού προς τη συγκέντρωση του διαλύματος των μεταλλικών ιόντων [60].

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2^ο)

- [1]. Arcipowski, E., Schwartz, J., Davenport, L., Hayes, M., Nolan, T., 2017. Clean water, clean life: promoting healthier, accessible water in rural appalachia. *J. Contemp. Water. Res. Educ.*, 161, 1-18. <https://doi.org/10.1111/j.1936-704X.2017.3248.x>
- [2]. UNESCO, 2017. UN World Water Development Report, Wastewater, The Untapped Resource, 2017. <http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/2017-wastewater-the-untapped-resource>
- [3]. Sankpal, S.T., Naikwade, P.V., 2012. Heavy metal concentration in effluent discharge of pharmaceutical industries. *Sci. Res. Rep.*, 2, 88-90.
- [4]. Paul, D., 2017. Research on heavy metal pollution of river ganga: a review. *Ann. Agrar. Sci.*, 15 (2), 278-286. <https://doi.org/10.1016/j.aasci.2017.04.001>
- [5]. Gautam, P.K., Gautam, R.K., Banerjee, S., Chattopadhyaya, M.C., Pandey, J.D., 2016. Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies. Nova Science Publishers, pp. 101-130.
- [6]. Ali, H., Khan, E., 2019. Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of nonessential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs-concepts and implications for wildlife and human health. *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 25, 1353-1376. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1469398>
- [7]. Engwa, G.A., Ferdinand, P.U., Nwalo, F.N., Unachukwu, M.N. 2019. Mechanism and health effects of heavy metal toxicity in humans, in: O. Karcioglu, B. Arslan (Eds.), *Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog?*, IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82511>
- [8]. Luqueño, F.F., Valdez, F.L., Melo, P.G., Suarez, S.L., Gonzalez, E.N.A., Martínez, A.I., et al., 2013. Heavy metal pollution in drinking water - a global risk for human health: a review. *Afr. J. Environ. Sci. Tech.*, 7, 567-584. <https://doi.org/10.5897/AJEST12.197>
- [9]. Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., Ansarpour, M., 2017. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. *ChemBioEng Rev.*, 4, 37-59. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>
- [10]. Bolisetty, S., Peydayesh, M., Mezzenga, R., 2019. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. *Chem. Soc. Rev.*, 48, 463-487. <https://doi.org/10.1039/C8CS00493E>
- [11]. Zhang, W., Duo, H., Li, S., An, Y., et al., 2020. An overview of the recent advances in functionalization biomass adsorbents for toxic metals removal. *Colloid Interface Sci. Commun.*, 38. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100308>

- [12]. Agarwal, M., Singh, R.K., 2017. Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. *Interdiscip. Environ. Rev.*, 18, 124-142. <https://doi.org/10.1504/IER.2017.087915>
- [13]. Brbooti, M.M., Abid, B.A., Najah, A., 2011. Removal of heavy metals using chemicals precipitation. *Eng. Tech. J.*, 29 (3), 595-611.
- [14]. Tang, X., Zheng, H., Teng, H., Sun, Y., Guo, J., Xie, W., Yang, Q., Chen, W., 2014. Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: a review. *Desalin. Water Treat.*, 54 (4), 1733-1748. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.977959>
- [15]. Agarwal, R.M., Singh, K., 2017. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Desalin. Water Treat.*, 7 (4), 387-419. <https://doi.org/10.2166/wrd.2016.104>
- [16]. Polat, H., Erdogan, D., 2007. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *J. Hazard. Mater.*, 148, 267-273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.013>
- [17]. Blocher, C., Dorda, J., Mavrov, V., Chmiel, H., Lazaridis, N.K., Matis, K.A., 2003. Hybrid flotation-membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater. *Water Res.*, 37 (16), 4018-4026. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00314-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00314-2)
- [18]. Al-Enezi, G., Hamoda, M.F., Fawzi, N., 2004. Ion exchange extraction of heavy metals from wastewater sludges. *J. Environ. Sci. Health A*, 39 (2), 455-464. <https://doi.org/10.1081/ese-120027536>
- [19]. Bakalar, T., Búgel, M., Gajdosova, V., 2009. Heavy metal removal using reverse osmosis. *Acta Montan. Slovaca*, 14 (3), 250-253.
- [20]. Liu, C., Wu, T., Hsu, P.C., et al., 2019. Direct/alternating current electrochemical method for removing and recovering heavy metal from water using graphene oxide electrode. *ACS Nano*, 13 (6), 6431-6437. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09301>
- [21]. Du, J., Zhang, B., Li, J., Lai, B., 2020. Decontamination of heavy metal complexes by advanced oxidation processes: a review. *Chin. Chem. Lett.*, 31 (10), 2575-2582. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.07.050>
- [22]. Buergisser, C.S., Cernik, M., Borkovec, M., Sticher, H., 1993. Determination of nonlinear adsorption isotherms from column experiments: an alternative to batch studies. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 943-948. <https://doi.org/10.1021/es00042a018>
- [23]. Bailey, S.E., Olin, T.J., Brick, R.M., Adrian, D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.*, 33, 2469-2479. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00475-8)

- [24]. Joseph, L., Jun, B.M., Flora, J.R.V., Park, C.M., Yoon, Y., 2019. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: a review. *Chemosphere*, 229, 142-159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
- [25]. Wadhawan, S., Jain, A., Nayyar, J., Mehta, S.K., 2020. Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from wastewater: a review. *J Water Process. Eng.*, 33, 101038. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101038>
- [26]. Pradhan, S.S., Konwar, K., Ghosh, T.N., Mondal, B., Sarkar, S.K., Deb, P., 2020. Multifunctional iron oxide embedded reduced graphene oxide as a versatile adsorbent candidate for effectual arsenic and dye removal. *Colloid Interface Sci. Commun.*, 39, 100319. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100319>
- [27]. Rahmati, N., Rahimnejad, M., Pournali, M., Muallah, S.K., 2021. Effective removal of nickel ions from aqueous solution using multi-wall carbon nanotube functionalized by glycerol-based deep eutectic solvent. *Colloid Interface Sci. Commun.*, 40, 100347. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100347>
- [28]. Oulguidoum, A., Bouyarmane, H., Laghzizil, A., Nunzi, J.M., Saoiabi, A., 2019. Development of sulfonate-functionalized hydroxyapatite nanoparticles for cadmium removal from aqueous solutions. *Colloid Interface Sci. Commun.*, 30, 100178. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2019.100178>.
- [29]. Zou, B., Zhang, S., Sun, P., Ye, Z., Zhao, Q., Zhang, W., Zhou, L., 2020. Preparation of a novel poly-chloromethyl styrene chelating resin containing heterofluorenone pendant groups for the removal of Cu (II), Pb (II), and Ni (II) from wastewaters. *Colloid Interface Sci. Commun.*, 40, 100349. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100349>
- [30]. He, Z., Qiang Huang, Q., Mao, L., Huang, H., et al., 2020. Direct surface modification of nanodiamonds with ionic copolymers for fast adsorptive removal of copper ions with high efficiency. *Colloid Interface Sci. Commun.*, 37, 100278. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100278>
- [31]. Ali, M.E., Hoque, M.E., Hossain, S.K.S., Biswas, M.C., 2020. Nanoadsorbents for wastewater treatment: next generation biotechnological solution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 17, 4095-4132. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02755-4>
- [32]. Kyzas, G.Z., Matis, K.A., 2015. Nanoadsorbents for pollutants removal: a review. *J. Mol. Liq.*, 203, 159-168. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.004>
- [33]. Benschoten, J.E.V., Reed, B.E., Matsumoto, M.R., McGarvey, P.J., 1994. Metal removal by soil washing for an iron-oxide coated sandy soil. *Water Environ. Res.*, 66, 168-174. <https://doi.org/10.2175/WER.66.2.11>

- [34]. Coston, J.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., 1995. Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum-bearing and iron-bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3535-3547. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00231-N](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00231-N)
- [35]. Agrawal, A., Sahu, K.K., 2006. Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue. *J. Hazard. Mater.*, 137, 915-924. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.039>
- [36]. Mahdavi, S., Jalali, M., Afkhami, A., 2012. Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe₃O₄, ZnO, and CuO nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, 14, 846-863. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0846-0>
- [37]. Kumar, K.Y., Muralidhara, H.B., Nayaka, Y.A., Balasubramanyam, J., Hanumanthappa, H., 2013. Low-cost synthesis of metal oxide nanoparticles and their application in adsorption of commercial dye and heavy metal ion in aqueous solution. *Powder Technol.*, 246, 125-136. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.05.017>
- [38]. Lee, J.C., Kim, H.S., Lee, J.H., Park, S., 2008. Photocatalytic removal of Cu ions from aqueous Cu-EDTA solution using solution combusted zinc oxide nanopowder. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (10), 5284-5287. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.1093>
- [39]. Duffus, J.H., 2002. "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, 74, 793-807. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>
- [40]. Rashanth, L., Kattapagari, K.K., Chitturi, R.T., Baddam, V.R., Prasad, L.K., 2015. A review on role of essential trace elements in health and disease. *J. Dr NTR Univ. Health Sci.*, 4, 75-85. <https://doi.org/10.4103/2277-8632.158577>
- [41]. Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., Gupta, R., 2011. Heavy metals and living systems: an overview. *Indian J. Pharm.*, 43, 246. <https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505>
- [42]. Dietary reference intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc, Institute of Medicine (US) Panel on Micronutrients, National Academies Press (US), Washington (DC), 2001.
- [43]. Aschner, M., Erikson, K., 2017. Manganese. *Adv. Nutr.*, 8, 520-521. <https://doi.org/10.3945/an.117.015305>
- [44]. Abdourahman, A., Edwards, J.G., 2008. Chromium supplementation improves glucose tolerance in diabetic Goto-Kakizaki rats. *IUBMB Life*, 60, 541-548. <https://doi.org/10.1002/iub.84>
- [45]. Masindi, V., Muedi, K.L., 2018. Environmental contamination by heavy metals, in: Saleh HEM, R.F. Aglan (Eds.), *Heavy Metals*, IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76082>

- [46]. Igwe, P.U., Chukwudi, C.C., Ifenatuorah, F.C., Fagbeja, I.F., Okeke, C.A.A., 2017. Review of environmental effects of surface water pollution. *Int. J. Adv. Eng. Res. Sci.*, 4, 128-137. <https://doi.org/10.22161/ijaers.4.12.21>
- [47]. World Health Organization, Drinking-Water. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>; 2019.
- [48]. World Health Organization Publication, Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed., 2017.
- [49]. Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manag.*, 92, 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- [50]. Dabrowski, A., 2001. Adsorption-from theory to practice. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 93, 135-224.
- [51]. Hanbali, M., Holail, H., Hammud, H., 2014. Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies. *Green Chem. Lett. Rev.*, 7, 342-358. <https://doi.org/10.1080/17518253.2014.955062>
- [52]. Al-Anbar, M.A., 2011. Thermodynamics approach in the adsorption of heavy metals, in: J.C. Moreno-Pirajan (Ed.), *Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases*, IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/21326>
- [53]. Malik, D.S., Jain, C.K., Yadav, A.K., 2018. Heavy metal removal by fixed-bed column-a review. *ChemBioEng Rev.*, 5, 1-8. <https://doi.org/10.1002/cben.201700018>
- [54]. Kajjumba, G.W., Emik, S., Ongen, A., Ozcan, H.K., Aydm, S., 2018. Modelling of adsorption kinetic processes-errors, theory and application, in: S. Edebali (Ed.), *Advanced Sorption Process Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80495>
- [55]. Zhang, J., Stanforth, R., 2005. Slow adsorption reaction between arsenic species and goethite (r-FeOOH): diffusion or heterogeneous surface reaction control. *Langmuir*, 21, 2895-2901. <https://doi.org/10.1021/la047636e>
- [56]. Igwe, J.C., Mbonu, O.F., Abia, A.A., 2007. Sorption kinetics, intraparticle diffusion and equilibrium partitioning of azo dyes on great millet (*Andropogon sordhum*) waste biomass. *J. Appl. Sci.*, 7, 2840-2847. <https://doi.org/10.3923/jas.2007.2840.2847>
- [57]. Zhu, W., Liu, J., Li, M., 2014. Fundamental studies of novel zwitterionic hybrid membranes: kinetic model and mechanism insights into strontium removal. *Sci. World J.*, 2014, 1-7. <https://doi.org/10.1155/2014/485820>
- [58]. Ayawei, N., Ebelegi, A.N., Wankasi, D., 2017. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *J. Chemother.*, 2017, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

- [59]. Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- [60]. Liu, X., Lee, D.J., 2013. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. *Bioresour. Technol.*, 160, 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.053>

Κεφάλαιο 3^ο:

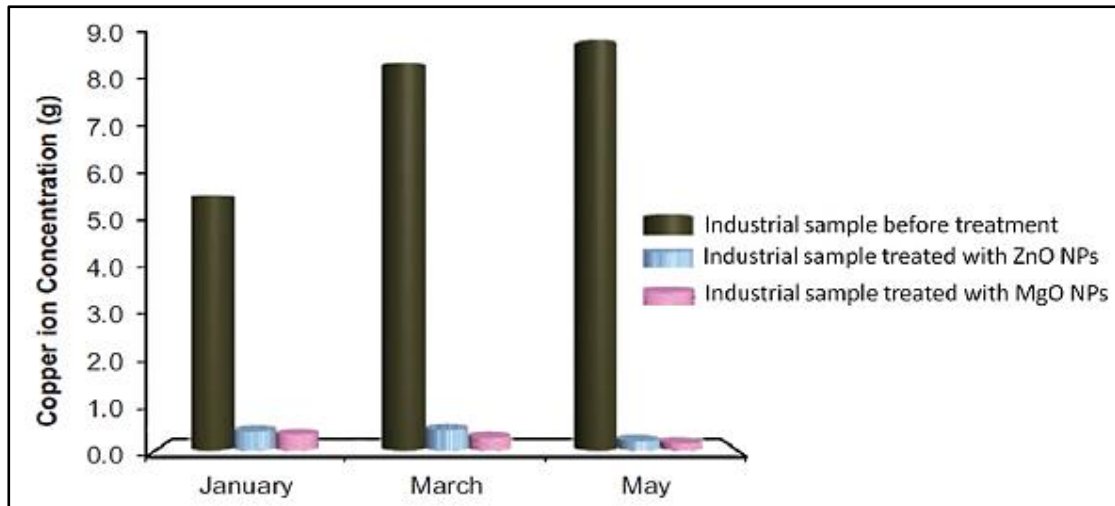
Εφαρμογές νανο-ZnO προσροφητικών υλικών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων-Μελέτες περιπτώσεων (Case studies)

3.1. Απομάκρυνση χαλκού (Cu)

Ο χαλκός (Cu) είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο που εμπλέκεται σε πολυάριθμες βιολογικές δραστηριότητες, όπως η σύνθεση ενζύμων και νευροπεπτιδίων, η λειτουργία του ανοσοποιητικού, η αντιοξειδωτική άμυνα, η ανάπτυξη ιστών και οστών στον άνθρωπο [1]. Ωστόσο, οι υψηλές δόσεις χαλκού επιφέρουν δυσμενείς επιπτώσεις σε πολλές βιολογικές διεργασίες, προκαλώντας διάφορα προβλήματα υγείας, όπως οξείδωση βάσεων και θραύσεις κλώνων DNA λόγω της συμμετοχής του στη δημιουργία δραστικών ειδών οξυγόνου [2-3]. Το επιτρεπόμενο όριο ιόντων χαλκού στα βιομηχανικά λύματα αναφέρεται από την USEPA ότι είναι 1.3 mg/L [4]. Ο Π.Ο.Υ. περιορίζει επίσης τη μέγιστη ποσότητα Cu στο πόσιμο νερό στα 2 mg/L [5]. Επομένως, τα λύματα που έχουν μολυνθεί με Cu πρέπει να υποβάλλονται σε επεξεργασία πριν από την απόρριψή τους στο περιβάλλον. Μια ποικιλία νανο-προσροφητικών υλικών με βάση το ZnO έχει διερευνηθεί για την ικανότητα απομάκρυνσης του χαλκού από το νερό.

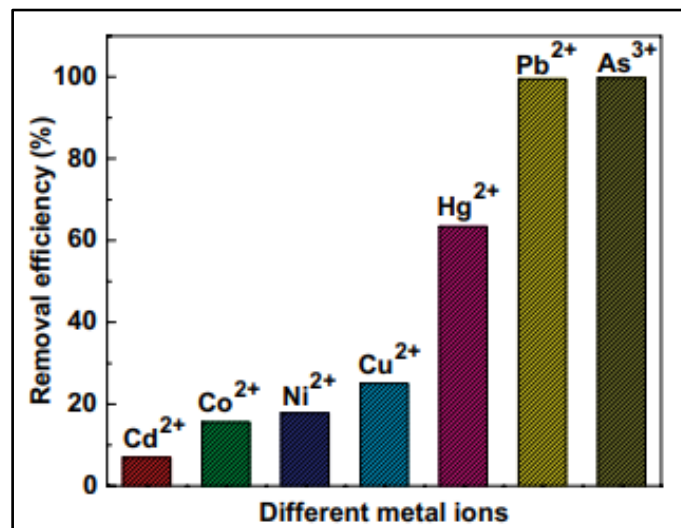
Χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια ZnO οι Nalwa et al. [6], ανέφεραν ποσοστό απομάκρυνσης Cu^{2+} ίσο με 98.71% σε pH=5 για αρχική συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων ίση με 300 mg/L και δόση προσροφητικού υλικού 105 mg/10 mL. Παρατήρησαν ότι ο χρόνος για την επίτευξη ισορροπίας ήταν περίπου 90 min σε pH=2, που μειώθηκε γρήγορα (εντός 20 min) για τιμές pH στο εύρος 3 έως 5. Τα δεδομένα προσρόφησης έδειξαν καλή προσαρμογή στο μοντέλο ισόθερμης Freundlich και ρυθμού ψευδο-δεύτερης τάξης.

Οι Rafiq et al. [7] ερεύνησαν νανοπροσροφητικά υλικά ZnO και MgO για την απομάκρυνση ιόντων Cu από βιομηχανικά απόβλητα. Και τα δύο νανο-προσροφητικά έδειξαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης για τον Cu όταν 50 mL βιομηχανικών εκροών από βιομηχανία ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με 0.1 g του εκάστοτε προσροφητικού υλικού. Τα νανοσωματίδια ZnO και MgO παρουσίασαν ποσοστά απομάκρυνσης ίσα με 92.4-97.6% και 93.7-98.21%, αντίστοιχα. Η συγκέντρωση χαλκού στα βιομηχανικά απόβλητα πριν και μετά την επεξεργασία με νανοσωματίδια ZnO και MgO φαίνεται στην Εικόνα 3.1. Περαιτέρω, βρέθηκε ότι αρχικά υπήρξε ταχεία προσρόφηση έως 456 mg/g, που αυξήθηκε αργά στα 586 mg/g.



Εικόνα 3.1. Συγκέντρωση χαλκού πριν και μετά την επεξεργασία με νανοσωματίδια MgO και ZnO σε βιομηχανικά απόβλητα που συλλέχθηκαν από βιομηχανία ηλεκτρολογικής επιμετάλλωσης χαλκού κατά τη διάρκεια διαφορετικών μηνών [7].

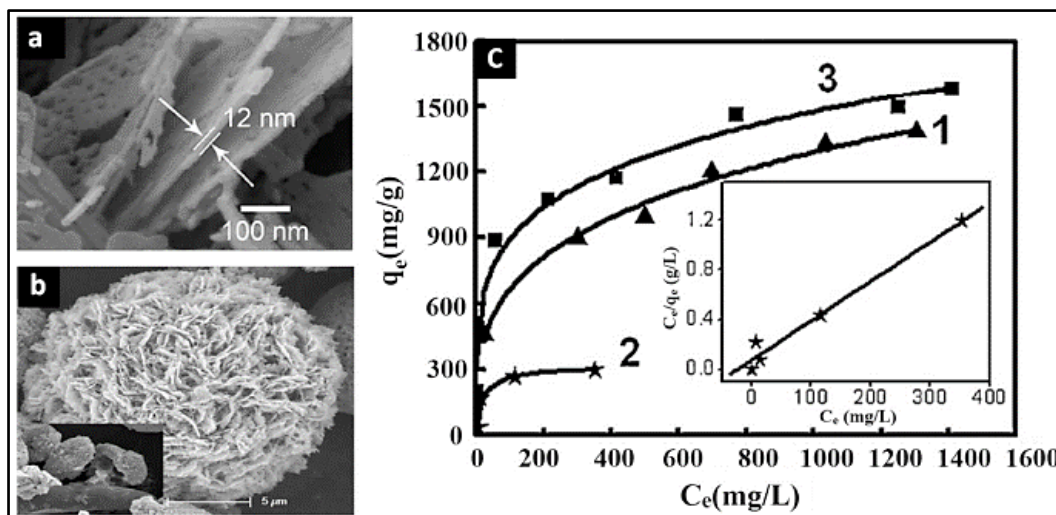
Οι Singh et al. [8] χρησιμοποίησαν σφαιρικά μεσοπορώδη νανο-ZnO σωματίδια για την ταυτόχρονη απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων, όπως Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} και Co^{2+} από λύματα που ελήφθησαν με ανάμιξη 47.16 mg/L Hg^{2+} , 42.0 mg/L Pb^{2+} , 47.8 mg/L Cd^{2+} , 19.6 mg/L As^{3+} , 28.83 mg/L Cu^{2+} , 25.13 mg/L Ni^{2+} και 15.75 mg/L Co^{2+} . Ανέφεραν ποσοστό απομάκρυνσης ίσο με 25% στην περίπτωση των ιόντων Cu^{2+} κατά την επεξεργασία 40 mL παρασκευασμένων λυμάτων παρουσία 200 mg νανο-ZnO σωματιδίων (Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2. Ποσοστά απομάκρυνσης διαφορετικών τοξικών μεταλλικών ιόντων από νανοσωματίδια ZnO [8].

Οι Wang et al. [9-10] μελέτησαν την ικανότητα απομάκρυνσης Cu^{2+} πορωδών νανοπλακών ZnO (Εικόνα 3.3a) και κοίλων μικροσφαιρών ZnO με νανοφύλλα στην επιφάνεια (Εικόνα 3.3b). Οι πορώδεις ZnO δομές έδειξαν υψηλή προσροφητική ικανότητα Cu^{2+} (>1600 mg/g). Η

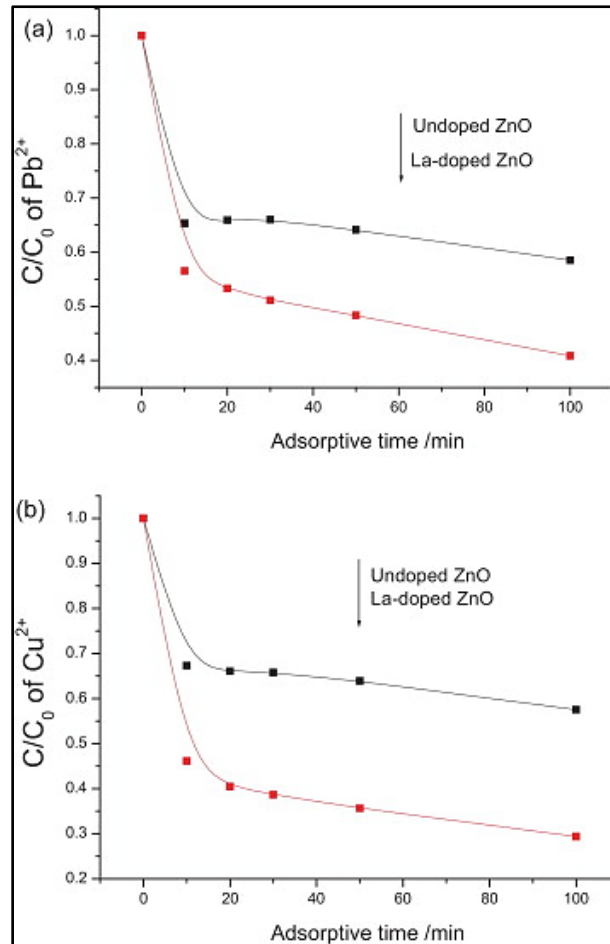
προσρόφιση των ιόντων Cu^{2+} στις πορώδεις ZnO νανοδομές ακολούθησε την ισόθερμη Freundlich. Επιπλέον, διαπίστωσαν ότι η ικανότητα προσρόφισης κορέστηκε στην περίπτωση εμπορικών νανοσωματιδίων ZnO για διάλυμα με συγκέντρωση Cu^{2+} μεγαλύτερη από 200 mg/L, αλλά στην περίπτωση των πορωδών ZnO νανοδομών, η προσρόφιση δεν κορέστηκε ακόμη και για συγκέντρωση Cu^{2+} ίση με 2200 mg/L (Εικόνα 3.3c).



Εικόνα 3.3. Εικόνες FESEM (α) νανοπλακών ZnO και (β) κοίλων μικροσφαιρών ZnO μετά την ανόπτηση. (γ) Ισόθερμες προσρόφισης (25°C) για Cu^{2+} χρησιμοποιώντας τις πορώδεις μικροσφαίρες ZnO με νανοφύλλα στην επιφάνεια (καμπύλη 1), νανοσκόνη ZnO (καμπύλη 2) και πορώδεις νανοπλάκες ZnO (καμπύλη 3). Το ένθετο είναι το γράφημα C_e/q_e συναρτήσεως του C_e για τη νανοσκόνη ZnO [9-10].

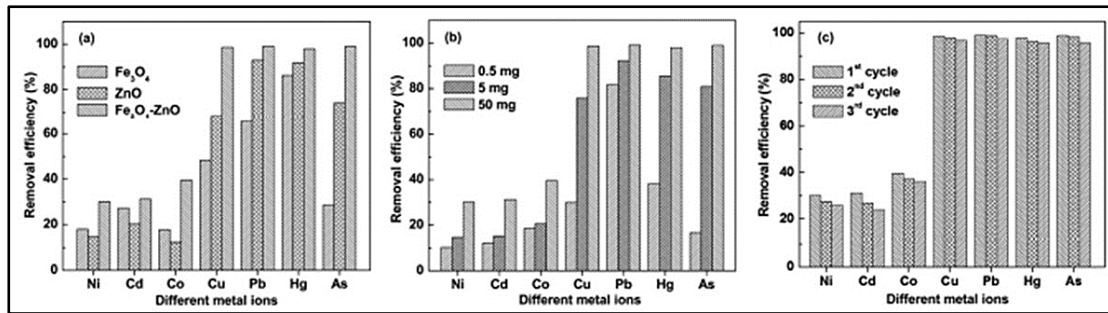
Οι Wu et al. [11] ανέφεραν ότι η προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων ZnO αυξήθηκε από 10.6 σε 17.7 mg/g με την πρόσμιξη με La. Για αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα ίση με 10 mg/L σε θερμοκρασία δωματίου, δόση προσροφητικού υλικού ίση με 20 mg/50 mL διαλύματος, αύξησε το ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων Cu^{2+} από 43% σε 70% στο δείγμα με πρόσμιξη La (Εικόνα 3.4).

Εκτός από τα νανοσωματίδια ZnO με πρόσμιξη μετάλλου, τα νανοςύνθετα ZnO με ενσωματωμένα οξείδια μετάλλου έχουν επίσης διερευνηθεί για την ικανότητά τους να απορροφούν Cu^{2+} . Οι El-Dafrawy et al. [12] διερεύνησαν την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης Cu^{2+} με τη χρήση νανοσωματιδίων $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ με διαφορετικές συγκεντρώσεις SnO_2 ($[\text{Sn}]/[\text{Zn}] = 0.00, 0.01, 0.02, 0.04$ και 0.05). Αποτελεσματικότητα προσρόφισης ίση με 99.18% υπολογίστηκε για το δείγμα με $[\text{Sn}]/[\text{Zn}] = 0.04$, η οποία ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη σε σύγκριση με τις άλλες συγκεντρώσεις, που βρέθηκαν ίσα με 97.39%, 97.42%, 97.64% και 99.10% για τα δείγματα με $[\text{Sn}]/[\text{Zn}] = 0.00, 0.01, 0.02$ and 0.05 , αντίστοιχα.



Εικόνα 3.4. Μεταβολές συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων (α) Pb²⁺ και (β) Cu²⁺ ως συνάρτηση του χρόνου προσρόφησης υπό την παρουσία νανοσωματιδίων ZnO και La-ZnO [12].

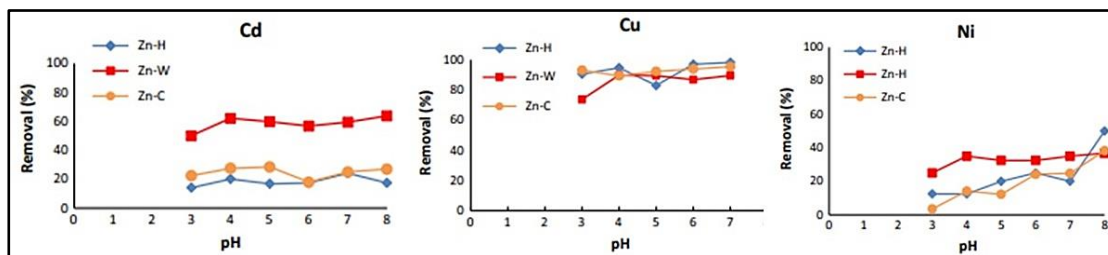
Οι Singh et al. [13] ερεύνησαν την αποτελεσματικότητα μαγνητικών νανოსύνθετων ημιαγωγών ZnO με Fe₃O₄ στην ταυτόχρονη απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από λύματα που παρασκευάστηκαν με ανάμιξη 45.06 mg/L Hg²⁺, 36.22 mg/L Pb²⁺, 40.11 mg/L Cd²⁺, 22.55 mg/L As³⁺, 23.83 mg/L Cu²⁺, 15.81 mg/L Ni²⁺ και 15.75 mg/L Co²⁺. Τα νανοςύνθετα Fe₃O₄-ZnO έδειξαν υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης για τα μεταλλικά ιόντα, σε σύγκριση με τα καθαρά νανοςωματίδια Fe₃O₄ και ZnO. Προσθέτοντας 50 mg νανοςύνθετων Fe₃O₄-ZnO σε 40 mL λυμάτων με ανακίνηση για 24 h σε pH=6 και 303 K, το ποσοστό απομάκρυνσης των Cu²⁺ παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων βρέθηκε να είναι 100%. Περαιτέρω, διαπίστωσαν ότι τα νανοςύνθετα Fe₃O₄-ZnO έδειξαν εξαιρετική ικανότητα ανακύκλωσης, μέσω επεξεργασίας των χρησιμοποιημένων νανοςύνθετων (50 mg) με 0.01 M HCl (10 mL) για 12 h στους 303 K και στη συνέχεια έκπλυση με απιονισμένο νερό. Η αναγέννηση είχε ως αποτέλεσμα μόνο μια πολύ μικρή μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης (≈ 3%) μετά τον τρίτο κύκλο (Εικόνα 3.5).



Εικόνα 3.5. Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης τοξικών μεταλλικών ιόντων με (α) 50 mg διαφορετικών νανοπροσροφητών, (β) διαφορετικές ποσότητες νανοσωματιδίων Fe_3O_4-ZnO και (γ) ικανότητα ανακύκλωσης νανοσωματιδίων Fe_3O_4-ZnO για τη δέσμευση μεταλλικών ιόντων (pH=6) [13].

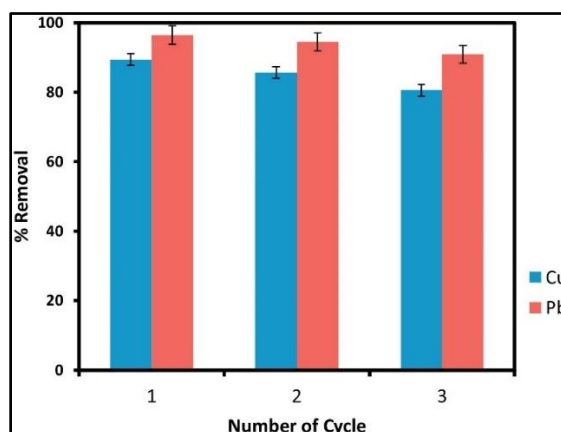
Η επίδραση τροποποιητών, όπως το χουμικό οξύ, το εκχύλισμα κελύφους καρυδιάς, το 1,5-διφαινυλ καρβαζόνιο και το αντιδραστήριο Fenton διερευνήθηκαν επίσης στην ικανότητα προσρόφησης των Cu^{2+} από τα νανοσωματίδια ZnO. Η ικανότητα προσρόφησης Cu^{2+} των νανοσωματιδίων ZnO μειώθηκε από 5.037 mg/g σε 4.960 mg/g παρουσία του αντιδραστηρίου Fenton [14].

Οι Mahdavi et al. [15] τροποποίησαν νανοσωματίδια ZnO με 1,5-διφαινυλοκαρβαζόνιο, εκχύλισμα κελύφους καρυδιάς και χουμικό οξύ. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα Cu^{2+} (416 mg/g) παρατηρήθηκε στην περίπτωση των νανοσωματιδίων ZnO τροποποιημένων με χουμικό οξύ, η οποία ήταν πολύ υψηλότερη, σε σύγκριση με τους άλλους τροποποιητές (333 mg/g για 1,5-διφαινυλοκαρβαζόνιο και 100 mg/g για το εκχύλισμα κελύφους καρυδιάς). Επιπλέον, η μέση προσροφητική ικανότητα Cu^{2+} και για τους τρεις τύπους τροποποιημένων νανοσωματιδίων ZnO σε απλό διάλυμα ήταν 311 mg/g που ήταν πολύ υψηλότερη σε σύγκριση με άλλα μεταλλικά ιόντα που δοκιμάστηκαν, δηλαδή 233.3 mg/g για Cd^{2+} και 128.3 mg/g για Ni^{2+} . Το μοντέλο Langmuir έδειξε καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, σε σύγκριση με το μοντέλο Freundlich (Εικόνα 3.6).



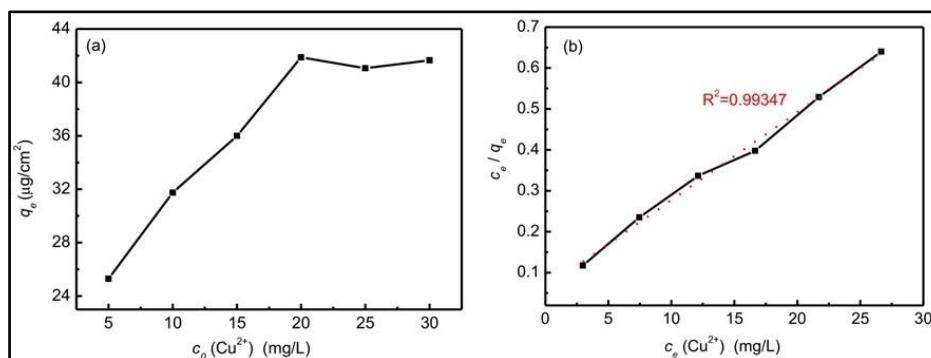
Εικόνα 3.6. Επίδραση pH στην εκατοστιαία απομάκρυνση Cd^{2+} , Cu^{2+} και Ni^{2+} υπό την επίδραση διαφορετικά τροποποιημένων νανο-ZnO σωματιδίων (αρχική συγκέντρωση = 50 mg/L, ποσότητα προσροφητικού υλικού = 1 g/L) [15].

Οι Sani et al. [16] ανέφεραν ότι τα νανοςύνθετα ZnO/MMT παρουσίασαν ποσοστό απομάκρυνσης ίσο με 89.5% στην περίπτωση διαλύματος ιόντων Cu^{2+} με συγκέντρωση 100 mg/L και δόση 0.08 g/25 mL σε pH=4 και χρόνο επαφής 75 min, που ήταν πολύ υψηλότερο σε σύγκριση σε καθαρά MMT (40.7%). Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} στα νανοςύνθετα ZnO/MMT προσαρμόστηκαν καλά από την ισόθερμη Langmuir και το κινητικό μοντέλο PSO. Περαιτέρω, τα αναγεννημένα νανοςύνθετα ZnO/MMT με έκπλυση με αραιωμένο HNO_3 και απιονισμένο νερό έδειξαν ελαφρά μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης από 89.5 σε 80% μετά τον τρίτο κύκλο αναγέννησης (Εικόνα 3.7).



Εικόνα 3.7. Αναγέννηση νανοςύνθετων ZnO/MMT [16].

Οι Zhang et al. [17] χρησιμοποίησαν δύο διαφορετικές τεχνικές για τη σύνθεση νανοςύνθετων ZnO/PVDF. Στην πρώτη περίπτωση, οι προεπεξεργασμένες μεμβράνες PVDF βυθίστηκαν στο εναιώρημα νανοδοματιδίων ZnO, ενώ στην άλλη περίπτωση τα νανοδοματίδια ZnO αναμίχθηκαν με PVDF και στη συνέχεια σχηματίστηκε μεμβράνη. Η δεύτερη τεχνική είχε ως αποτέλεσμα μια πιο ομοιόμορφη ενσωμάτωση νανοδοματιδίων ZnO στη μεμβράνη PVDF. Η μεμβράνη ZnO/PVDF μεγέθους 20×20 mm παρουσίασε προσροφητική ικανότητα ίση με 87.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ για διάλυμα ιόντων Cu^{2+} με συγκέντρωση 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ και αυτή η προσροφητική ικανότητα ήταν πολύ υψηλότερη σε σύγκριση με την καθαρή μεμβράνη PVDF (9.83 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) (Εικόνα 3.8).



Εικόνα 3.8. (α) Προσροφητική ικανότητα Cu^{2+} σε υβριδικές μεμβράνες PVDF/ZnO για διαφορετική αρχική συγκέντρωση Cu^{2+} . (β) Διάγραμμα c_e/q_e συναρτήσει της c_e [17].

3.2. Απομάκρυνση καδμίου (Cd)

Το κάδμιο αποτελεί ένα από τα εξαιρετικά τοξικά βαρέα μέταλλα [18]. Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο στο πόσιμο νερό (0.003 μg/L), όπως ορίζεται από τον Π.Ο.Υ. είναι το χαμηλότερο μεταξύ όλων των βαρέων μετάλλων. Η κατανάλωση νερού που περιέχει κάδμιο πάνω από αυτό το όριο μπορεί να αποτελέσει απειλή για τους ζωντανούς οργανισμούς, δημιουργώντας προβλήματα, όπως αύξηση της αρτηριακής πίεσης, προβλήματα στο στομάχι, χρόνια νεφρική δυσλειτουργία, ελαττώματα στα οστά, καρκίνο του μυελού των οστών, γαστρεντερικές διαταραχές, βλάβες στα νεφρά, κίνδυνο θνησιγένειας, βλάβες στο DNA και τις κυτταρικές μεμβράνες και μερικές φορές ακόμα και θάνατο [18]. Ωστόσο, η εκτεταμένη βιομηχανική χρήση του καδμίου, όπως στην κατασκευή μπαταριών Ni-Cd, στην παραγωγή χρωμάτων, φωσφορικών λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, καθώς και ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων και κραμάτων, αυξάνει τη συγκέντρωση του καδμίου στις υδάτινες πηγές, και συνεπώς καθιστά αναγκαία την ανακάλυψη αποδοτικών και οικονομικών τεχνολογιών για την απομάκρυνση του Cd από τα βιομηχανικά απόβλητα.

Οι Mahdavi et al. [19] διερεύνησαν την απομάκρυνση των ιόντων Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} και Pb^{2+} από υδατικά διαλύματα με χρήση νανοσωματιδίων ZnO, Fe_3O_4 και CuO, με στόχο να συγκρίνουν την προσρόφησή τους σε μονοστοιχειακά και πολυστοιχειακά συστήματα. Η προσροφητική ικανότητα σε πολυστοιχειακό διάλυμα που περιείχε ιόντα Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} και Pb^{2+} , ήταν πολύ υψηλότερη για το ZnO (360.6 mg/g), σε σύγκριση με την προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 (114.5 mg/g) και CuO (73 mg/g). Επιπλέον, στην περίπτωση των μονοστοιχειακών διαλυμάτων, η ικανότητα απομάκρυνσης ακολούθησε την εξής σειρά: $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$, ενώ για τα πολυστοιχειακά διαλύματα, η σειρά τροποποιήθηκε ως ακολούθως: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης για το Cd^{2+} στην περίπτωση των μονοστοιχειακών διαλυμάτων ήταν ίση με 119.1 mg/g και επετεύχθη από τα νανοσωματίδια ZnO.

Χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια ZnO, οι Somu et al. [20] παρατήρησαν υψηλή ικανότητα προσρόφησης Cd^{2+} της τάξης των 156.74 mg/g στους 303 K, ενώ μια μικρότερη ικανότητα προσρόφησης ίση με 90.64 mg/g και 119.75 mg/g αναφέρθηκε από τους Sheela et al. [21] και Khezami et al. [22], αντίστοιχα. Τα δεδομένα προσρόφησης προσαρμόστηκαν ικανοποιητικά στην ισόθερμη Langmuir, γεγονός που αποδεικνύει τη μονοστρωματική προσρόφηση των ιόντων καδμίου στα νανοσωματίδια ZnO. Επιπλέον, η διαδικασία προσρόφησης βρέθηκε να ακολουθεί το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, με υψηλό συντελεστή συσχέτισης [20-22]. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι ο ρυθμός καθώς και το εύρος της προσρόφησης εξαρτώνταν άμεσα από τη θερμοκρασία, ενώ η προσρόφηση των Cd^{2+} στα νανοσωματίδια ZnO ήταν ενδόθερμη. Ωστόσο, οι Somu et al. [20] ανέφεραν ότι τα νανοσωματίδια ZnO που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας καζεΐνη ως βιογενή αναγωγικό παράγοντα, παρουσίασαν εξώθερμη

προσρόφηση των ιόντων Cd^{2+} , γεγονός που μπορεί να οφείλεται στις επιφανειακές τροποποιήσεις των νανοδομημάτων ZnO , που προκλήθηκαν από την χρησιμοποιούμενη «πράσινη» συνθετική μέθοδο. Όταν χρησιμοποιήθηκε ανακτημένος ροφητής, οι Khezami et al. [22] ανέφεραν ποσοστά απομάκρυνσης των ιόντων Cd^{2+} ίσα με 90%, 85% και 79% μετά τον πρώτο, δεύτερο και τρίτο κύκλο αναγέννησης, αντίστοιχα. Αυτή η υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης μετά την αναγέννηση επικυρώθηκε επίσης από τους Somu et al. [20], οι οποίοι ανέφεραν μόλις 13% μείωση στην αποδοτικότητα απομάκρυνσης μετά από πέντε επαναλαμβανόμενους κύκλους απορρόφησης και απόρριψης.

Δεδομένου ότι η προσρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ειδική επιφάνεια των ροφητών, οι μορφολογικές μεταβολές δύναται επίσης να επηρεάσει την προσροφητική ικανότητα των νανοροφητών. Τα νανοφύλλα ZnO που παρασκευάστηκαν από τους Khan et al. [23] παρουσίασαν προσροφητική ικανότητα της τάξης των 97.36 mg/g για ιόντα Cd^{2+} από υδατικό διάλυμα. Τα νανοφύλλα ZnO παρουσίασαν επιλεκτική προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} όταν δοκιμάστηκαν ταυτόχρονα για τα ιόντα Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , La^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pd^{2+} και Y^{2+} .

Οι Singh et al. [24] χρησιμοποίησαν σφαιρικά μεσοπορώδη νανο- ZnO σωματιδίων για ταυτόχρονη απομάκρυνση ιόντων Hg^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} και Ni^{2+} από τα απόβλητα που παρασκευάστηκαν αναμειγνύοντας 47.16 mg/L Hg^{2+} , 42.0 mg/L Pb^{2+} , 19.6 mg/L As^{3+} , 47.8 mg/L Cd^{2+} , 28.83 mg/L Cu^{2+} , 25.13 mg/L Ni^{2+} και 15.75 mg/L Co^{2+} . Διαπίστωσαν ότι η αποδοτικότητα των νανο- ZnO σωματιδίων ως προς την απομάκρυνση των εξεταζόμενων ιόντων βαρέων μετάλλων εξαρτιόταν σε μεγάλο βαθμό από την ηλεκτραρνητικότητα του εκάστοτε μεταλλικού ιόντος. Συγκεκριμένα, τα 200 mg των νανο- ZnO σωματιδίων σε 40 mL προετοιμασμένων αποβλήτων έδειξαν αποδοτικότητα απομάκρυνσης της τάξης του 7.0% για τα ιόντα Cd^{2+} , 15.5% για τα Ni^{2+} , 17.8% για τα Co^{2+} , 25.0% για τα Cu^{2+} , 63.5% για τα Hg^{2+} και 100% για τα Pb^{2+} και As^{3+} .

Οι El-Dafrawy et al. [25] διερεύνησαν την αποδοτικότητα απομάκρυνσης των ιόντων Cd^{2+} από σύνθετα νανοδομημένα ZnO-SnO_2 με διαφορετικές συγκεντρώσεις του SnO_2 ως προς το ZnO ($[\text{Sn}]/[\text{Zn}] = 0.00, 0.01, 0.02, 0.04$ και 0.05). πιο συγκεκριμένα, παρατήρησαν ότι αποδοτικότητα προσρόφησης της τάξης του 99.63% επετεύχθη από το δείγμα με ατομική αναλογία $[\text{Sn}]/[\text{Zn}]=0.04$, η οποία ήταν ελαφρώς υψηλότερη σε σύγκριση με τις λοιπές εξεταζόμενες αναλογίες, δηλαδή 99.03%, 99.20%, 99.46% και 99.01% για δείγματα με $[\text{Sn}]/[\text{Zn}]=0.00, 0.01, 0.02$ και 0.05 , αντίστοιχα.

Οι Singh et al. [26] διερεύνησαν την αποδοτικότητα μαγνητικών νανοδομημάτων $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}$ στην ταυτόχρονη απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από απόβλητα που παρασκευάστηκαν αναμειγνύοντας 45.06 mg/L Hg^{2+} , 36.22 mg/L Pb^{2+} , 40.11 mg/L Cd^{2+} , 22.55 mg/L As^{3+} , 23.83 mg/L Cu^{2+} , 15.81 mg/L Ni^{2+} και 15.75 mg/L Co^{2+} . Το νανοδομημένο $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}$ παρουσίασε υψηλή αποδοτικότητα απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων, σε σύγκριση με τα καθαρά νανοδομημένα Fe_3O_4 και ZnO . Προσθέτοντας 50 mg νανοδομημένου

Fe₃O₄@ZnO σε 40 mL αποβλήτων υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και pH=6, η αποδοτικότητα απομάκρυνσης των ιόντων Cd²⁺ παρουσία άλλων ιόντων μετάλλων βρέθηκε να είναι 30%. Επιπλέον, μετά την αναγέννηση, παρατηρήθηκε μόνο 6% μείωση στην αποδοτικότητα απομάκρυνσης μετά τον τρίτο κύκλο.

Τέλος, οι Haddad et al. [27] μελέτησαν την επίδραση της ενσωμάτωσης διαφορετικών ποσοτήτων νανοσωματιδίων ZnO (0.5, 1.0, 2.0 και 5.0 wt.%) σε νανοϊνες πολυακρυλονιτριλίου (PAN) στην απομάκρυνση των ιόντων Cd²⁺ από υδατικά διαλύματα. Παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στην ικανότητα απορρόφησης των ιόντων Cd²⁺ με την προσθήκη 2 wt.% νανοσωματιδίων ZnO σε νανοϊνες PAN. Τα δεδομένα προσρόφησης περιγράφηκαν καλά χρησιμοποιώντας την ισόθερμη Langmuir και το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, που υπέδειξε μονοστρωματική χημειορρόφηση.

3.3. Απομάκρυνση μολύβδου (Pb)

Ο μολύβδος είναι ένα εξαιρετικά τοξικό μέταλλο, που δεν εμπλέκεται σε καμία μεταβολική δραστηριότητα. Αντίθετα, η έκθεση σε μολύβδο αποτελεί θέμα δημόσιας υγείας, λόγω της ικανότητάς του να προκαλεί διάφορες ανεπιθύμητες επιπτώσεις στην υγεία, όπως νευρολογικές, αιματολογικές, γαστρεντερικές, καρδιαγγειακές και νεφρικές διαταραχές [28]. Έχει διαπιστωθεί ότι ακόμη και μια πολύ μικρή ποσότητα μολύβδου μπορεί να προκαλέσει σημαντική βλάβη στο αναπτυσσόμενο νευρικό σύστημα των παιδιών. Τα πρότυπα για την εκροή αποβλήτων που έχουν θεσπιστεί από τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) περιορίζουν το μέγιστο όριο μολύβδου στα βιομηχανικά απόβλητα σε 0.05 mg/L [29]. Επιπλέον, ο Π.Ο.Υ. έχει συμπεριλάβει τον μολύβδο στη λίστα των χημικών ουσιών με τη μεγαλύτερη ανησυχία για τη δημόσια υγεία και το μέγιστο όριο του μολύβδου στο πόσιμο νερό έχει οριστεί στα 0.01 mg/L [30]. Επομένως, για να διατηρηθεί η ποιότητα του περιβάλλοντος είναι απαραίτητο να μειωθεί η ποσότητα του Pb που υπάρχει στα βιομηχανικά απόβλητα σε αποδεκτό επίπεδο.

Ο Venkatesham et al. [31] παρασκεύασαν νανοσωματίδια ZnO, χρησιμοποιώντας μια μέθοδο καύσης και ανέφεραν αποδοτικότητα απομάκρυνσης άνω του 95% με 0.2 g/50 mL των νανοσωματιδίων ZnO σε διάλυμα με συγκέντρωση ιόντων Pb²⁺ ίση με 50 mg/L και pH=4 εντός 3 ωρών.

Οι Somu et al. [20] διερεύνησαν επίσης την αποδοτικότητα απομάκρυνσης των ιόντων Pb²⁺ με χρήση νανοσωματιδίων ZnO, που παρασκευάστηκαν μέσω μιας «πράσινης» τεχνικής, χρησιμοποιώντας καζεΐνη ως βιογενή αναγωγικό παράγοντα. Η μέγιστη αποδοτικότητα προσρόφησης για αρχική συγκέντρωση μετάλλου ίση με 100 ppm και δόση ροφητικού ίση με 0.2 g/100 mL ήταν 95.35% εντός 120 λεπτών σε pH=8 και 30°C. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο Langmuir βρήκαν τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα (194.93 mg/g), που ήταν σημαντικά

υψηλότερη, σε σύγκριση με την προσροφητική ικανότητα (26.109 mg/g) που ανέφεραν οι Venkatesham et al. [31]. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μόνο 13% μείωση στην αποδοτικότητα απομάκρυνσης ακόμη και μετά από τον πέμπτο κύκλο αναγέννησης [24].

Οι Krasovska et al. [33] συνέκριναν την αποδοτικότητα απομάκρυνσης των ιόντων Pb^{2+} από νανοσωλήνες και νανοράβδους ZnO. Διαπίστωσαν ότι οι κοίλες νανοδομές επέδειξαν πιο αποδοτική προσρόφηση σε σχέση με τις συμπαγείς νανοδομές, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους. Στην πραγματικότητα, παρατηρήθηκε διπλάσια αύξηση της προσροφητικής ικανότητας (611 mg/g) για τους νανοσωλήνες ZnO, σε σύγκριση με τις νανοράβδους ZnO (256 mg/g).

Οι πορώδεις μικροσφαίρες ZnO που κατασκευάστηκαν από πορώδη νανοφύλλα έδειξαν πολύ υψηλότερη προσροφητική ικανότητα για τα ιόντα Pb^{2+} (158 mg/g), σε σύγκριση με τις εμπορικές νανοσκόνες ZnO (33 mg/g), λόγω του αυξημένου αριθμού θέσεων προσρόφησης που προέκυψαν από τη μεγάλη ειδική επιφάνεια και την πορώδη φύση [34].

Τα νανοσωματίδια ZnO με πρόσμιξη μετάλλων, όπως Al, Ca, Ga και La έχουν επίσης διερευνηθεί για την απομάκρυνση του Pb. Οι Jawed et al. [35] διαπίστωσαν ότι η πρόσμιξη με Al αύξησε την ειδική επιφάνεια (28.16 m²/g) των νανοσωματιδίων Al-ZnO κατά τέσσερις φορές, σε σύγκριση με τα καθαρά νανοσωματίδια ZnO (8.69 m²/g), γεγονός που οδήγησε σε βελτίωση της προσροφητικής τους ικανότητας. Η διαδικασία προσρόφησης βρέθηκε να πραγματοποιείται σε δύο στάδια, δηλαδή μια ταχύτερη προσρόφηση κατά τα πρώτα 60 λεπτά χρόνου επαφής, ακολουθούμενη από μια βραδύτερη προσρόφηση μέχρι τα 300 λεπτά. Τα νανοσωματίδια Al-ZnO παρουσίασαν προσροφητική ικανότητα ίση με 56 mg/g και εξαιρετική ικανότητα αναγέννησης, με αποδοτικότητα απομάκρυνσης της τάξης του 86% μετά τον τρίτο κύκλο αναγέννησης. Επιπλέον, χρησιμοποίησαν τα νανοσωματίδια Al-ZnO για την επεξεργασία πραγματικού βιομηχανικού αποβλήτου. Το απόβλητο, με συγκέντρωση μολύβδου ίση με 0.15 ± 0.02 mg/L, μετά την επεξεργασία με τα νανοσωματίδια Al-ZnO, είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του μολύβδου από το απόβλητο σε συγκέντρωση 0.08 ± 0.01 mg/L, που είναι πολύ χαμηλότερη σε σύγκριση με το επιτρεπόμενο όριο του μολύβδου στο πόσιμο νερό (0.1 mg/L).

Ακολούθως, οι Khan et al. [36] διερεύνησαν την ικανότητα ταυτόχρονης απομάκρυνσης των ιόντων Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , La^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Pd^{2+} και Y^{2+} από υδατικό διάλυμα μέσω χρήσης νανοσωματιδίων ZnO με πρόσμιξη Ca. Διαπίστωσαν ότι τα νανοσωματίδια Ca-ZnO είναι πολύ επιλεκτικά για την προσρόφηση των ιόντων Pb^{2+} , και παρατηρήθηκε 100% αποδοτικότητα απομάκρυνσης για διάλυμα ιόντων Pb^{2+} συγκέντρωσης 20 mg/L, χρησιμοποιώντας 25 mg νανοσωματιδίων Ca-ZnO. Η προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων Ca-ZnO για τα ιόντα Pd^{2+} βρέθηκε ίση με 84.66 mg/g.

Επιπλέον, οι Wu et al. [37] ανέφεραν ότι τα νανοσωματίδια ZnO έδειξαν αύξηση της προσροφητικής ικανότητας από 10.4 mg/g σε 14.8 mg/g με την πρόσμιξη με La. Για αρχική

συγκέντρωση μετάλλου ίση με 10 mg/L σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μια δόση ροφητικού της τάξης των 20 mg/50 mL έδειξε αύξηση της αποδοτικότητας απομάκρυνσης των ιόντων Pb^{2+} από 42% σε 59% με την παρουσία της πρόσμιξης με La.

Εκτός από τα νανοσωματίδια ZnO με πρόσμιξη μετάλλων, έχουν επίσης διερευνηθεί νανოსύνθετα ZnO με άλλα οξείδια, όπως το Co_3O_4 , το SnO_2 και το TiO_2 , για την προσροφητική τους ικανότητα ως προς τα ιόντα Pb^{2+} . Οι Sheikhshoai et al. [38] εξέτασαν την αποδοτικότητα απομάκρυνσης νανოსύνθετου Co_3O_4 -ZnO με διαφορετική αναλογία (5:5, 8:2, 7:3 και 9:1). Διαπίστωσαν ότι το καθαρό Co_3O_4 δεν απομακρύνει τον μόλυβδο από το διάλυμα. Ωστόσο, παρατηρήθηκε βελτίωση της αποδοτικότητας προσρόφησης με την αύξηση της ποσότητας του ZnO στο Co_3O_4 . Τα νανοςύνθετα με αναλογία Co_3O_4 :ZnO=5:5 έδειξαν τα καλύτερα αποτελέσματα για την απομάκρυνση των ιόντων Pb^{2+} , με προσροφητική ικανότητα ίση με 185.2 mg/g. Για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 0.5 M, παρατηρήθηκε αποδοτικότητα προσρόφησης της τάξης του 77.17% σε 3 ώρες με δόση ροφητικού 0.125 g/15 mL.

3.4. Απομάκρυνση χρωμίου (Cr)

Το χρώμιο είναι το εικοστό πρώτο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της Γης [39]. Διαθέτει πολλαπλές οξειδωτικές καταστάσεις, αλλά οι πιο συχνά εμφανιζόμενες είναι το τρισθενές χρώμιο [Cr(III)] και το εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)]. Οι χημικές ιδιότητες και η τοξικότητα του Cr(III) και του Cr(VI) διαφέρουν σημαντικά. Στην πραγματικότητα, το Cr(III) είναι ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό, που παίζει ρόλο στον μεταβολισμό των λιπιδίων και της γλυκόζης, ενώ το Cr(VI) είναι τοξικό και έχει διάφορες αρνητικές επιπτώσεις στα κύτταρα, όπως επιγενετικές αλλοιώσεις, βλάβες στο DNA και χρωμοσωμικές διαταραχές [40]. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι το Cr(VI) σπάνια απαντάται στη φύση και γενικά απελευθερώνεται από βιομηχανικές διαδικασίες [41]. Ορισμένες από τις κοινές βιομηχανικές διαδικασίες που παράγουν Cr(VI) είναι η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η συγκόλληση υλικών που περιέχουν χρώμιο, η κατασκευή κραμάτων, όπως ανοξειδωτοι χάλυβες και χάλυβες υψηλού χρωμίου, η βιομηχανία φυτοφαρμάκων, χρωμάτων και καταλυτών [42]. Έτσι, κρίνεται απαραίτητη η απομάκρυνση του χρωμίου από τα βιομηχανικά απόβλητα πριν διατεθούν στο περιβάλλον.

Οι Pandey et al. [43] διερεύνησαν την αποδοτικότητα απομάκρυνσης των νανοσωματιδίων ZnO για το εξασθενές χρώμιο (Cr^{6+}) σε υδατικό διάλυμα. Τα νανοσωματίδια ZnO έδειξαν προσροφητική ικανότητα ίση με 26.7 mg/g για διάλυμα με αρχική συγκέντρωση χρωμίου 30 mg/L. Επιπλέον, σημειώθηκε ποσοστό απομάκρυνσης ίσο με 100% για διάλυμα με συγκέντρωση χρωμίου ίση με 9 mg/L, χρησιμοποιώντας δόση νανοσωματιδίων ZnO ίση με 4 g/L εντός 90 min. Η αποδοτικότητα απομάκρυνσης μειώθηκε απότομα με την αύξηση του pH και παρατηρήθηκε μόλις 55% απομάκρυνση σε pH=10. Αυτό υποδηλώνει ότι σε όξινο pH λαμβάνει χώρα πρωτονίωση της επιφάνειας του ροφητή, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη χημική

έλξη των ιόντων Cr^{6+} με διαφορετικές ανιονικές μορφές (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) όταν είναι παρόντα σε διάλυμα. Ωστόσο, η αποπρωτονίωση σε αλκαλικές συνθήκες μειώνει την προσρόφηση του Cr^{6+} .

Οι Ahmed et al. [44] βρήκαν ότι η ικανότητα προσρόφησης των ιόντων Cr^{6+} από τα νανοσωματίδια ZnO που επεξεργάστηκαν με πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) επίσης αυξάνεται με τη μείωση του pH και η μέγιστη αποδοτικότητα απομάκρυνσης (96.10%) αναφέρθηκε σε $\text{pH}=2.5$ εντός 210 λεπτών. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι η αποδοτικότητα απομάκρυνσης του Cr^{6+} χρησιμοποιώντας τα νανοσωματίδια ZnO αυξάνεται από 53.10% σε 58.98%, αυξάνοντας τη θερμοκρασία από 25 σε 60°C, αλλά η αύξηση της θερμοκρασίας από 80 σε 100°C μειώνει την αποδοτικότητα απομάκρυνσης από 58.98% σε 56.70%.

Τέλος, οι Ghiloufi et al. [45] μελέτησαν το ρόλο της συγκέντρωσης ινδίου (1%-5% των $[\text{In}]/[\text{Zn}]$) στην προσροφητική ικανότητα με πρόσμιξη In για το Cr^{6+} και ανέφεραν αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των νανοσωματιδίων ZnO παρουσία της πρόσμιξης. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα βρέθηκε στην περίπτωση των νανοσωματιδίων ZnO 3 at.% πρόσμιξη σε In, με τιμή ίση με 24.78 mg/g. Αργότερα, διερεύνησαν την επίδραση της πρόσμιξης με ασβέστιο με διαφορετικές ατομικές αναλογίες $[\text{Ca}]/[\text{Zn}]$ (0.00, 0.01, 0.03 και 0.05) [46]. Εδώ, πάλι, η προσροφητική ικανότητα αυξήθηκε με την πρόσμιξη με Ca και ήταν μέγιστη για την αναλογία $[\text{Ca}]/[\text{Zn}]=0.03$, σε σύγκριση με τις άλλες μελετηθείσες συγκεντρώσεις. Η απορροφητική ικανότητα της τάξης των 123.22 mg/g για το Cr^{6+} αναφέρθηκε σε $\text{pH}=3$ και θερμοκρασία 298 K.

3.5. Απομάκρυνση νικελίου (Ni)

Το νικέλιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς, αν και καθίσταται δηλητηριάδες σε υψηλές συγκεντρώσεις [47]. Έχει διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, λόγω σημαντικών χαρακτηριστικών, όπως η καλύτερη αντοχή στη διάβρωση, η μεγαλύτερη ανθεκτικότητα και μια σειρά από ειδικές μαγνητικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Η παγκόσμια κατανάλωση νικελίου εκτιμάται ότι ξεπερνά τα δύο εκατομμύρια τόνους ετησίως [48]. Οι κύριες χρήσεις του νικελίου είναι στις μπαταρίες, στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, ως στοιχείο κράματος σε μη σιδηρούχα κράματα, στους μαγνήτες Alnico, στον ανοξειδωτο χάλυβα και στα υπερκράματα, στις επικαλύψεις και στους καταλύτες. Τα απόβλητα που παράγονται από αυτές τις βιομηχανίες περιέχουν σημαντική ποσότητα νικελίου, που πρέπει να απομακρυνθεί πριν την τελική τους διάθεση στο περιβάλλον.

Οι Singh et al. [24] χρησιμοποίησαν σφαιρικά μεσοπορώδη νανο- ZnO σωματίδια για την ταυτόχρονη απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων, όπως Hg^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} και Ni^{2+} από απόβλητα που παρασκευάστηκαν αναμειγνύοντας 47.16 mg/L Hg^{2+} , 42.0 mg/L Pb^{2+} , 19.6 mg/L As^{3+} , 47.8 mg/L Cd^{2+} , 28.83 mg/L Cu^{2+} , 25.13 mg/L Ni^{2+} και 15.75 mg/L Co^{2+} .

Η αποδοτικότητα απομάκρυνσης των ιόντων Ni^{2+} ήταν 15.5%, χρησιμοποιώντας ποσότητα ίση με 200 mg των νανο-ZnO σωματιδίων σε 40 mL παρασκευασμένων αποβλήτων.

Τέλος, οι Hadadian et al. [49] συνέθεσαν νανوسύνθετα υλικά νανοσωματιδίων ZnO και νανοφύλλων γραφενίου (ZnO-Gr) χρησιμοποιώντας μια υδροθερμική μέθοδο υποβοηθούμενη από μικροκύματα. Τα νανوسύνθετα ZnO-Gr έδειξαν ενισχυμένη προσροφητική ικανότητα ίση με 66.66 mg/g, η οποία βρέθηκε να είναι πολύ υψηλότερη σε σύγκριση με αυτή του καθαρού γραφενίου (3.78 mg/g). Τα δεδομένα προσρόφησης περιεγράφηκαν καλά από το μοντέλο Langmuir. Επιπλέον, τα νανوسύνθετα μπόρεσαν να αναγεννηθούν με υψηλή αποδοτικότητα και η μέγιστη ποσοστιαία απόδοση προσρόφησης βρέθηκε ίση με 90.32%, χρησιμοποιώντας 200 mL KNO_3 (0.01 M).

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3^ο)

- [1]. Bost, M., Houdart, S., Oberli, M., Kalonji, E., Huneau, J.F., Margaritis, I., 2016. Dietary copper and human health: current evidence and unresolved issues. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 35, 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2016.02.006>
- [2]. Brezova, V., Valko, M., Breza, M., Morris, H., Telser, J., Dvoranova, D., et al., 2003. Role of radicals and singlet oxygen in photoactivated DNA cleavage by the anticancer drug camptothecin: an electron paramagnetic resonance study. *J. Phys. Chem. B*, 107, 2415-2425. <https://doi.org/10.1021/jp027743m>
- [3]. Valko, M., Morris, H., Cronin, M.T., 2005. Metals, toxicity and oxidative stress. *Curr. Med. Chem.*, 12, 1161-1208. <https://doi.org/10.2174/0929867053764635>
- [4]. United States Environmental Protection Agency (USEPA), National Primary Drinking Water Regulations. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinkingwater/national-primary-drinking-water-regulations>.
- [5]. World Health Organization Publication, Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed., 2017.
- [6]. Nalwa, K., Thakur, A., Sharma, N., 2017. Synthesis of ZnO nanoparticles and its application in adsorption. *Adv. Mater. Process.*, 2, 697-703. <https://doi.org/10.5185/amp/2017/696>
- [7]. Rafiq, Z., Nazir, R., Shahwar, D., Shah, M.R., Ali, S., 2014. Utilization of magnesium and zinc oxide nano-adsorbents as potential materials for treatment of copper electroplating industry wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2, 642-651. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.004>
- [8]. S. Singh, K.C. Barick, D. Bahadur, Novel and efficient three dimensional mesoporous ZnO nanoassemblies for environmental remediation, *Int. J. Nanosci.* 10 (2011) 1001–1005, <https://doi.org/10.1142/S0219581X11008654>.
- [9]. Wang, X., Cai, W., Liu, S., Wang, G., Wu, Z., Zhao, H., 2013. ZnO hollow microspheres with exposed porous nanosheets surface: structurally enhanced adsorption towards heavy metal ions. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 422, 199-205. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.031>
- [10]. Wang, X., Cai, W., Lin, Y., Wang, G., Liang, C., 2010. Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and selective adsorption performance for environmental remediation. *J. Mater. Chem.*, 20, 8582-8590. <https://doi.org/10.1039/C0JM01024C>
- [11]. Wu, T., Ni, Y., Ma, X., Hong, J., 2013. La-doped ZnO nanoparticles: simple solution combusting preparation and applications in the wastewater treatment. *Mater. Res. Bull.*, 48, 4754-4758. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.018>

- [12]. El-Dafrawy, S.M., Fawzy, S., Hassan, S.M., 2017. Preparation of modified nanoparticles of zinc oxide for removal of organic and inorganic pollutant. *Trends Appl. Sci. Res.*, 12, 1-9. <https://doi.org/10.3923/tasr.2017.1.9>
- [13]. Singh, S., Barick, K.C., Bahadur, D., 2013. Fe₃O₄ embedded ZnO nanocomposites for the removal of toxic metal ions, organic dyes and bacterial pathogens. *J. Mater. Chem. A*, 1, 3325-3333. <https://doi.org/10.1039/c2ta01045c>
- [14]. Anusa, R., Ravichandran, C., Sivakumar, E.K.T., 2017. Removal of heavy metal ions from industrial wastewater by nano-ZnO in presence of electrogenerated Fenton's reagent. *Int. J. ChemTech Res.*, 10, 501-508.
- [15]. Mahdavi, S., Afkhami, A., Merrikhpour, H., 2015. Modified ZnO nanoparticles with new modifiers for the removal of heavy metals in water. *Clean Techn. Environ. Policy*, 17, 1645-1661. <https://doi.org/10.1007/s10098-015-0898-9>
- [16]. Sani, H.A., Ahmad, M.B., Hussein, M.Z., Ibrahim, N.A., Musa, A., Saleh, T.A., 2017. Nanocomposite of ZnO with montmorillonite for removal of lead and copper ions from aqueous solutions. *Process Saf. Environ. Prot.*, 109, 97-105. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.024>
- [17]. Zhang, X., Wang, Y., Liu, Y., Xu, J., Han, Y., Xu, X., 2014. Preparation, performances of PVDF/ZnO hybrid membranes and their applications in the removal of copper ions. *Appl. Surf. Sci.*, 316, 333-340. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.004>
- [18]. F.F. Luqueno, F.L. Valdez, P.G. Melo, S.L. Suarez, E.N.A. Gonzalez, A.I. Martínez, et al., Heavy metal pollution in drinking water - a global risk for human health: a review, *Afr. J. Environ. Sci. Tech.* 7 (2013), 567–584.
- [19]. S. Mahdavi, M. Jalali, A. Afkhami, Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe₃O₄, ZnO, and CuO nanoparticles, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012), 846–863.
- [20]. P. Somu, S. Paul, Casein based biogenic-synthesized zinc oxide nanoparticles simultaneously decontaminates heavy metals, dyes, and pathogenic microbes: a rational strategy for wastewater treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93 (2018), 2962–2976.
- [21]. T. Sheela, Y.A. Nayaka, R. Viswanatha, S. Basavanna, T.G. Venkatesha, Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles, *Powder Technol.* 217 (2012), 163–170.
- [22]. L. Khezami, K.K. Taha, E. Amami, I. Ghiloufi, L. El Mir, Removal of cadmium (II) from aqueous solution by zinc oxide nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies, *Desalin. Water Treat.* 62 (2017), 346–354.

- [23]. S.B. Khan, M.M. Rahman, H.M. Marwani, A.M. Asiri, K.A. Alamry, An assessment of zinc oxide nanosheets as a selective adsorbent for cadmium, *Nanoscale Res. Lett.* 377 (2013), 1–8.
- [24]. S. Singh, K.C. Barick, D. Bahadur, Novel and efficient three-dimensional mesoporous ZnO nanoassemblies for environmental remediation, *Int. J. Nanosci.* 10 (2011), 1001–1005.
- [25]. S.M. El-Dafrawy, S. Fawzy, S.M. Hassan, Preparation of modified nanoparticles of zinc oxide for removal of organic and inorganic pollutant, *Trends Appl. Sci. Res.* 12 (2017), 1–9.
- [26]. S. Singh, K.C. Barick, D. Bahadur, Fe₃O₄ embedded ZnO nanocomposites for the removal of toxic metal ions, organic dyes and bacterial pathogens, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 3325–3333.
- [27]. M.Y. Haddad, H.F. Alharbi, Enhancement of heavy metal ion adsorption using electrospun polyacrylonitrile nanofibers loaded with ZnO nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (47209) (2018), 1–11.
- [28]. A.L. Wani, A. Ara, J.A. Usmani, Lead toxicity: a review, *Interdiscip. Toxicol.* 8 (2015), 55–64.
- [29]. FAO (Food and Agriculture Organization), The Environment Protection. Standards for Effluent Discharge Regulations, General Notice No. 44, 2003.
- [30]. World Health Organization, Ten Chemicals of Major Public Health Concern. https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/en/; 2010.
- [31]. V. Venkatesham, G.M. Madhu, S.V. Satyanarayana, H.S. Preethama, Adsorption of lead on gel combustion derived nano ZnO, *Procedia Eng.* 51 (2013), 308–313.
- [32]. V. Venkatesham, G.M. Madhu, S.V. Satyanarayana, H.S. Preethama, Adsorption of lead on gel combustion derived nano ZnO, *Procedia Eng.* 51 (2013), 308–313.
- [33]. M. Krasovska, V. Gerbreders, E. Tamanis, S. Gerbreders, A. Bulanovs, The study of adsorption process of pb ions using well-aligned arrays of ZnO nanotubes as a sorbent, *Latv. J. Phys. Tech. Sci.* 54 (2017), 41–50.
- [34]. X. Wang, W. Cai, S. Liu, G. Wang, Z. Wu, H. Zhao, ZnO hollow microspheres with exposed porous nanosheets surface: structurally enhanced adsorption towards heavy metal ions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 422 (2013), 199–205.
- [35]. A. Jawed, L.M. Pandey, Application of bimetallic Al-doped ZnO nano-assembly for heavy metal removal and decontamination of wastewater, *Water Sci. Technol.* 80 (2019), 2067–2078.

- [36]. S.B. Khan, H.M. Marwani, A.M. Asiri, E.M. Bakhsh, Exploration of calcium doped zinc oxide nanoparticles as selective adsorbent for extraction of lead ion, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016), 19311–19320.
- [37]. T. Wu, Y. Ni, X. Ma, J. Hong, La-doped ZnO nanoparticles: simple solution combusting preparation and applications in the wastewater treatment, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013), 4754–4758.
- [38]. I. Sheikhshoaie, A. Reza zadeh, S. Ramezanpour, Removal of Pb (II) from aqueous solution by gel combustion derived nano $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$, *Asian J. Nanosci. Mater.* 1 (2018), 271–281.
- [39]. S. Avudainayagam, M. Megharaj, G. Owens, R.S. Kookana, D. Chittleborough, R. Naidu, Chemistry of chromium in soils with emphasis on tannery waste sites, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 178 (2003), 53–91.
- [40]. A. Zhitkovich, Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks, *Chem. Res. Toxicol.* 24 (2011), 1617–1629.
- [41]. H. Sun, J. Brocato, M. Costa, Oral chromium exposure and toxicity, *Curr. Environ. Health Rep.* 2 (2015), 295–303.
- [42]. Occupational Safety and Health Administration (OSHA), Department of Labor, Occupational exposure to hexavalent chromium. Final rule, *Fed. Regist.* 71 (2006), 10099–10385.
- [43]. M. Pandey, B.D. Tripathi, Synthesis, characterization and application of zinc oxide nano particles for removal of hexavalent chromium, *Res. Chem. Intermed.* 43 (2017), 121–140.
- [44]. N.M. Ahmed, N.S. Yousef, Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles for the removal of Cr (VI), *Int. J. Sci. Res. Publ.* 6 (2015), 1235–1243.
- [45]. I. Ghiloufi, A. Imam, M.I. Saud, Effect of indium concentration in zinc oxide nanoparticles on heavy metals adsorption from aqueous solution, *Recent Adv. Circ. Commun. Sig. Process.* (2013), 321–326.
- [46]. I. Ghiloufi, J. El-Ghoul, A. Modwi, L. El-Mir, Preparation and characterization of Ca-doped zinc oxide nanoparticles for heavy metal removal from aqueous solution, *MRS Adv.* (2016).
- [47]. G. Genchi, A. Carocci, G. Lauria, M.S. Sinicropi, A. Catalano, Nickel: human health and environmental toxicology, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17 (2020), 679–700.
- [48]. N. Didenko, Modeling the global nickel market with a triangular simultaneous equations model, *Int. J. Syst. Assur. Eng. Manag.* (2020).

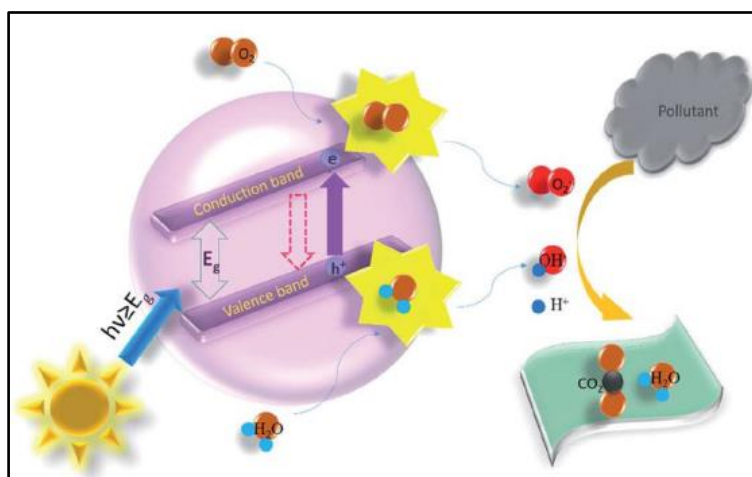
- [49]. M. Hadadian, E.K. Goharshadi, M.M. Fard, H. Ahmadzadeh, Synergistic effect of graphene nanosheets and zinc oxide nanoparticles for effective adsorption of Ni (II) ions from aqueous solutions, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 124 (2018), 239.

Κεφάλαιο 4^ο:

Εφαρμογές νανο-ZnO υλικών για την φωτοκαταλυτική απομάκρυνση βαρέων μετάλλων-Μελέτες περιπτώσεων (Case studies)

4.1. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

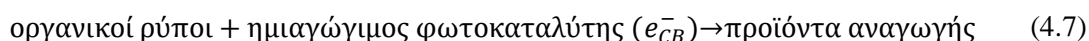
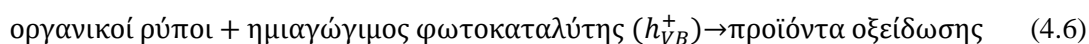
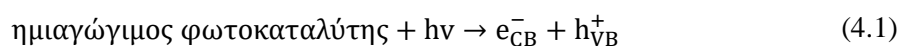
Η διαφορά ενέργειας μεταξύ της ζώνης σθένους (Valence Band-VB) και της ζώνης αγωγιμότητας (Conduction Band-CB) ενός ημιαγωγού ονομάζεται «ενεργειακό διάκενο-energy bandgap». Όταν οι φωτοκαταλύτες ημιαγωγών, όπως TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , και CdSe απορροφούν UV ενέργεια από το ηλιακό φως ή από οποιαδήποτε τεχνητή πηγή φωτός (φθορίζον λαμπτήρα, LED, κλπ.), τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (e_{CB}^-) του εκάστοτε φωτοκαταλύτη διεγείρονται. Οι θετικά φορτισμένες οπές του φωτοκαταλύτη στη ζώνη σθένους (h_{VB}^+) διασπών τα μόρια του νερού σε υδρογόνο και υψηλής ενέργειας ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$). Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το οξυγόνο και παράγουν ανιόντα υπεροξειδίου. Αυτή η κυκλική διεργασία συνεχίζεται όσο υπάρχει διαθέσιμη φωτεινή ενέργεια. Ο δραστηρικός μηχανισμός για ZnO φωτοκαταλύτες εξηγήθηκε από την ομάδα του Sharma [1-2]. Με έναν ημιαγωγό φωτοκαταλύτη που εκτίθεται σε φως, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους εισέρχονται στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας θετικά φορτισμένες οπές στη ζώνη σθένους. Εάν αυτοί οι φωτοκαταλύτες και οι h_{VB}^+ χρειάζονταν περισσότερο χρόνο για να ανασυνδυαστούν, οι φωτοκαταλύτες θα ήταν πιο αποδοτικοί. Τα ηλεκτρόνια e_{CB}^- αντιδρούν με το οξυγόνο και τα H^+ στο υδατικό διάλυμα, παράγοντας H_2O_2 , το οποίο παράγει περαιτέρω ιόντα OH^- και ρίζες $\bullet\text{OH}$. Ομοίως, οι h_{VB}^+ αντιδρούν με το H_2O συμβάλλοντας στη δημιουργία ριζών $\bullet\text{OH}$. Η παραγωγή αυτών των δραστηρών ειδών συμβάλλει στη μείωση του ρυθμού ανασυνδυασμού των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και παρέχει επιπλέον χρόνο για την επεξεργασία οργανικών ρυπαντών. Η Εικόνα 4.1 παρουσιάζει γραφικά τη διεργασία της φωτοκατάλυσης.



Εικόνα 4.1. Σχηματική αναπαράσταση αποδόμησης ρύπων μέσω της ετερογενούς φωτοκατάλυσης [2].

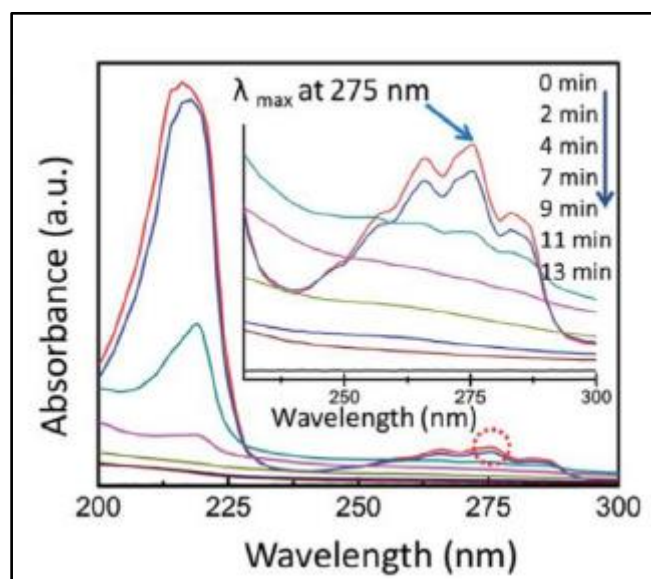
Οι μηχανισμοί για τις άλλες δύο περιπτώσεις είναι: (α) η ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη είναι λιγότερο αρνητική από το δυναμικό αναγωγής O_2/O_2^- και (β) η ζώνη σθένους του φωτοκαταλύτη είναι λιγότερο θετική από το θετικό δυναμικό αναγωγής H_2O/OH^- . Για να επιτευχθεί συνολικά η επεξεργασία λυμάτων, οι ενεργειακές απαιτήσεις δείχνουν ότι ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας θα πρέπει να βρίσκεται σε υψηλότερο αρνητικό δυναμικό από το δυναμικό αναγωγής H^+/H_2 (0 V έναντι κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου (NHE) σε pH=0), ενώ η κορυφή της ζώνης σθένους θα πρέπει να βρίσκεται σε πιο αρνητικό δυναμικό από το δυναμικό οξείδωσης του H_2O/O_2 . Λαμβάνοντας υπόψη αυτή την κορυφαία τιμή, η φωτοκατάλυση είναι δυνατή μόνο όταν το φωτόνιο έχει ενέργεια μεγαλύτερη από 1.23 eV [3]. Αυτή η ποσότητα ενέργειας είναι ίση με την ενέργεια του φωτονίου (μήκος κύματος περίπου 1010 nm), υποδεικνύοντας ότι το ορατό φως έχει αρκετή ενέργεια για την αποδόμηση λυμάτων σε υδατικά μέσα.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση-αναγωγή των οργανικών μορίων υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας μπορεί να περιγραφεί ως ακολούθως (Εξισώσεις 4.1-4.7) [2]:



Ο ρυθμός ανασυνδυασμού των διεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών παράγει αρκετή ενέργεια από τη διέγερση των φορτίων, η οποία απελευθερώνεται ως θερμότητα. Δεδομένου ότι η διαδικασία ανασυνδυασμού είναι ανεπιθύμητη και οδηγεί σε ανεπαρκή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, ο βασικός στόχος της φωτοκατάλυσης είναι να πραγματοποιηθεί η καταλυτική αντίδραση μεταξύ των διεγερμένων ηλεκτρονίων e_{CB}^- και του οξειδωτικού για την παραγωγή του ανηγμένου προϊόντος. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, καθώς παράγονται οπές και ηλεκτρόνια σε αυτήν την αντίδραση. Στην οξειδωτική αντίδραση, η κάθοδος (h_{VB}^+) ανταγωνίζεται την υγρασία στην επιφάνεια του καταλύτη για να δημιουργήσει ρίζες υδροξυλίου. Επιπλέον, αν περισσότερο οξυγόνο παρέχεται στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα από μια εξωτερική πηγή, θα λειτουργήσει ως δέκτης ηλεκτρονίων και μπορεί να διευκολύνει την αποδόμηση των ρύπων καθυστερώντας περαιτέρω τον ρυθμό ανασυνδυασμού [1]. Επιπλέον, ο συνολικός χρόνος για την πλήρη αποδόμηση των ρύπων αυξάνεται με τη μείωση της ποσότητας του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη. Η Εικόνα 4.2 παρουσιάζει την τυπική φωτοκαταλυτική

αποδόμηση του ναφθαλενίου (πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας) σε λύματα, όπου η προοδευτική αποδόμησή του ελέγχεται μέσω της μέτρηση της απορρόφησης του με την πάροδο του χρόνου.



Εικόνα 4.2. Real-time UV-vis φάσματα αποδόμησης υδατικό διάλυμα ναφθαλενίου από νανοϊνες TiO₂ για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Η ένθετη εικόνα αποτελεί μεγέθυνση της περιοχής λ_{max} στα 275 nm [4].

4.1.1. Ετερογενής φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι ο ανεπτυγμένος κλάδος της χημικής κατάλυσης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία νερού και τον καθαρισμό αέρα. Στην περίπτωση της ετερογενούς κατάλυσης, η φάση του καταλύτη είναι διαφορετική από αυτή των αντιδρώντων. Η ετερογενής φωτοκατάλυση περιλαμβάνει διάφορες αντιδράσεις, όπως αφυδρογόνωση, ελαφρά ή πλήρη οξείδωση, μεταφορά υδρογόνου, απόθεση μετάλλων, απομάκρυνση αερίων και υδατικών ρύπων, κλπ. Τα πιο γενικά παραδείγματα ετερογενών φωτοκαταλυτών είναι τα οξειδία μετάλλων μετάπτωσης (transition metal oxides-TMOs) και οι ημιαγωγοί με διακριτές ιδιότητες.

4.1.2. Ομογενής φωτοκατάλυση

Στην ομογενή φωτοκατάλυση, τα αντιδρώντα και ο εκάστοτε φωτοκαταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι ομογενείς φωτοκαταλύτες είναι τα συστήματα οζονόλυσης και φωτο-Fenton. Σύμφωνα με τον Fenton, ο συνδυασμός υπεροξειδίου του υδρογόνου και Fe(II) σε όξινο μέσο χαρακτηρίζεται από πολύ έντονες οξειδωτικές ιδιότητες [3]. Ωστόσο, ο ακριβής μηχανισμός αυτής της αντίδρασης, που τώρα αναγνωρίζεται ως αντίδραση Fenton, παραμένει αντικείμενο «διαμάχης» [5-6]. Γενικά,

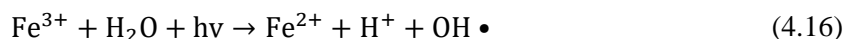
θεωρείται ότι είναι η απαραίτητη χημική πηγή των ριζών υδροξυλίου. Ο κλασικός μηχανισμός μπορεί να περιγραφεί ως μια απλή οξειδοαναγωγική αντίδραση στην οποία το Fe(II) έχει οξειδωθεί σε Fe(III) και το H₂O₂ ανάγεται περαιτέρω σε υδροξυλιόντα και ρίζες υδροξυλίου. Ο μηχανισμός με τον οποίο το όζον παράγει ρίζες υδροξυλίου μπορεί να περιγραφεί μέσω των ακόλουθων διαδρομών (Εξισώσεις 4.8-4.11) [7]:



Με τον ίδιο τρόπο, το σύστημα Fenton παράγει ρίζες υδροξυλίου με τον ακόλουθο τρόπο (Εξισώσεις 4.12-4.14):



Στις φωτο-Fenton διαδικασίες αντίδρασης, επιπλέον ρίζες •OH παράγονται μέσω της φωτοκατάλυσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου και αναγωγής των ιόντων Fe³⁺ παρουσία φωτεινής ενέργειας (Εξισώσεις 4.15 και 4.16):



Οι αντιδράσεις φωτο-Fenton επηρεάζονται από διάφορες λειτουργικές παραμέτρους, όπως το pH του διαλύματος, τη συγκέντρωση H₂O₂ και την ένταση της UV ακτινοβολίας. Το κύριο πλεονέκτημα αυτών των αντιδράσεων είναι η ικανότητα επέκτασης του ηλιακού φάσματος έως 470 nm και η αποφυγή χρήσης δαπανηρής UV και ηλεκτρικής ενέργειας. Η φωτο-Fenton διαδικασία θεωρείται πιο ικανή από άλλες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις. Παρόλα αυτά, το κύριο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι το χαμηλό pH που απαιτείται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, καθώς ο σίδηρος σχηματίζει ιζήματα σε υψηλότερες τιμές pH.

4.2. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ZnO ως προς την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων – Μελέτες περιπτώσεων (Case studies)

Τα νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO NPs) έχουν τεράστιες δυνατότητες ως φωτοκαταλύτες, λόγω της μέγιστης κβαντικής απόδοσής τους, της ενισχυμένης σταθερότητάς

τους, του χαμηλού κόστους και της μη τοξικής φύσης τους [8]. Το ZnO χρησιμοποιείται εντατικά στη φωτοκατάλυση για την αποδόμηση οργανικών ειδών στο νερό [9]. Η φωτοκαταλυτική δράση του ZnO είναι αρκετά ανάλογη με αυτή του TiO₂, για αυτό και τα νανοσωματίδια ZnO έχουν προταθεί ως εναλλακτικό νανοϋλικό έναντι υπαρχόντων (όπως π.χ. του TiO₂) για εφαρμογές καθαρισμού νερού [10]. Για τη διάσπαση των αζωχρωμάτων υπό ηλιακή ακτινοβολία, η φωτοκαταλυτική ικανότητα του ZnO συγκρίθηκε με αυτήν άλλων ημιαγωγών, συμπεριλαμβανομένου του TiO₂ [11].

Η ικανότητα του ZnO να απορροφά ένα υψηλότερο ποσοστό του ηλιακού φάσματος συνδέθηκε με την ανώτερη απόδοσή του ως φωτοκαταλύτης, σε σύγκριση με άλλους εξεταζόμενους ημιαγωγούς. Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση πολλών οργανικών ρυπαντών εξετάστηκε επίσης χρησιμοποιώντας τις ιδιότητες εκπομπής φθορισμού των νανοσωματιδίων ZnO [12]. Η διαδικασία ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων-οπών συνδέεται με την ένταση του φθορισμού στα φάσματα εκπομπής του ZnO. Οι οργανικές ενώσεις στην επιφάνεια του ZnO αποστέλλουν επιτυχώς διεγερμένες οπές (h⁺) και συμβάλλουν στη διαδικασία ανασυνδυασμού φορτίων, που προκαλεί εκπομπή φθορισμού στο ZnO [12].

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ZnO εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH. Οι έντονα όξινες συνθήκες (pH<4), που διεγείρουν τη φωτοδιάβρωση περιορίζουν τις δυνατότητές του σε συνθήκες χαμηλού pH [10]. Η ανώτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του νανοκρυσταλλικού ZnO, σε σχέση με το εμπορικό ZnO έχει αποδοθεί: (α) στο μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών που ενισχύει την ειδική επιφάνεια για τη φωτοκαταλυτική απόκριση και (β) στη μεγάλη συγκέντρωση απομονωμένων νανοσωματιδίων ZnO ανά όγκο σε υδατικό μέσο, που αυξάνει την αποτελεσματικότητα απορρόφησης φωτονίων για υψηλότερη απόδοση [13].

Το σύνθετο ZnO/Na₂S₂O₈ ως φωτοευαίσθητοποιητής/οξειδωτικό χρησιμοποιήθηκε για την επιτάχυνση της αποδόμησης ενός ποικίλου φάσματος παρασίτων υπό την επίδραση φυσικού ηλιακού φωτός. Αυξάνοντας την οξειδωτική αποτελεσματικότητα του ZnO, η προσθήκη του Na₂S₂O₈ μείωσε τον χρόνο που απαιτείται για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των παρασίτων. Η φωτοκαταλυτική απόδοση του ZnO μειώθηκε σταδιακά λόγω της φωτοδιάβρωσης, περιορίζοντας τις δυνατότητές του για μακροπρόθεσμες φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Επιπλέον, η αποδοτικότητα του ZnO επηρεάζεται αρνητικά από τον γρήγορο ανασυνδυασμό των φωτοδιεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών [14]. Πρόσφατα έχουν καταβληθεί αρκετές προσπάθειες για την ανάπτυξη νανοςύνθετων βασισμένων στο ZnO που μπορεί να μειώσουν το ρυθμό ανασυνδυασμού και να ενισχύσουν την ανθεκτικότητα στη φωτοδιάβρωση.

Οι ετερο-νανοϊνες ZnO-SnO₂ παρουσίασαν αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα για την αποδόμηση χρωστικών όπως το μπλε του μεθυλενίου, το πορτοκαλί του μεθυλίου, καθώς και υψηλή ικανότητα ανακύκλωσης. Ο εξαιρετικός διαχωρισμός των διεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και η βελτιωμένη ικανότητα προσρόφησης των ετερο-νανοϊνών ZnO-SnO₂

αποδόθηκαν στη βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Έτσι, το ZnO-SnO₂ αποτελεί ένα σύνθετο που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον αποτελεσματικό καθαρισμό του νερού, λόγω της εύκολης ανάκτησης του αποβληθέντος φωτοκαταλύτη και της καλής ανακυκλωσιμότητάς του [14].

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά νανოსύνθετων ZnO και η φωτοκαταλυτική τους απόδοση μεταβλήθηκαν με τη χρήση διαφορετικών αλάτων ψευδαργύρου ως πρόδρομων ενώσεων [15]. Οι χρωστικές πράσινο του μαλαχίτη και κόκκινο του Κογκό αποδομήθηκαν επιτυχώς από σύνθετα νανοσωματίδια ZnO@πηλού (ZnO@clay). Σε σύγκριση με την ακτινοβολία UV, η φωτοκαταλυτική απόκριση του σύνθετου ZnO@clay ήταν μεγαλύτερη υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως [16].

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση των νανοσωματιδίων ZnO με πρόσμιξη Mn²⁺ και καθαρών νανοσωματιδίων ZnO για την αποδόμηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου μελετήθηκε υπό την επίδραση UV και ορατής ακτινοβολίας. Τα επιφανειακά ελαττώματα που προκλήθηκαν από την πρόσμιξη Mn²⁺ στις νανοδομές ZnO αύξησαν την φωτοκαταλυτική απόκριση υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας [17].

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μικροδομών ZnO επικαλυμμένων με νανοσωματίδια Ag για την αποδόμηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας ενισχύθηκε. Τα νανοσωματίδια Ag λειτουργούσαν ως παγίδες ηλεκτρονίων, παγιδεύοντας τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και παρατείνοντας τη διάρκεια ζωής των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, αυξάνοντας έτσι την αποδοτικότητα αποδόμησης της εξεταζόμενης οργανικής χρωστικής [18].

Ακολούθως, οι Le et al. [19] απέδειξαν ότι η κυρίαρχη διαδικασία απομάκρυνσης των ιόντων Cd²⁺ ήταν η φυσιο-ρόφηση, συγκρίνοντας την αποδοτικότητα απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε απουσία ακτινοβολίας καθώς και υπό ορατή και UV ακτινοβολία. Τα νανοσωματίδια ZnO έδειξαν χαμηλή αποδοτικότητα απομάκρυνσης (<9%) για τα ιόντα Cd²⁺, ανεξάρτητα από τη φύση της πηγής ακτινοβολίας (ορατό ή UV).

Τέλος, με την καθυστέρηση του ανασυνδυασμού των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, νανοράβδοι ZnO με πρόσμιξη Cu χρησιμοποιήθηκαν για την αποδόμηση οργανο-φωσφορικών εντομοκτόνων. Πιο συγκεκριμένα, τα εξεταζόμενα πρόσμικτα νανοσωματίδια πέτυχαν ποσοστό αποδόμησης της τάξης του 96.97% [20].

4.3. Σύγκριση μεθόδων φωτοκατάλυσης και προσρόφησης

Σε σύγκριση με την προσρόφηση, η φωτοκαταλυτική αποδόμηση είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον. Αν και η προσρόφηση αποτελεί μια γρήγορη και οικονομικά αποδοτική τεχνική με δυνατότητα εφαρμογής σε scale-up εφαρμογές, για την εξάλειψη οργανικών ενώσεων, παρουσιάζει το μειονέκτημα της δημιουργίας δευτερογενών αποβλήτων μετά το πέρας

προσρόφησης των εξεταζόμενων ρύπων. Ομοίως, η επαναχρησιμοποίηση των ροφητών, η εκρόφιση των ροφημένων ουσιών και η απόρριψη των ροφητών αποτελούν επίσης σημαντικά περιβαλλοντικά ζητήματα. Από την άλλη πλευρά, η διαδικασία φωτοκαταλυτικής αποδόμησης έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε λιγότερο επικίνδυνες ενώσεις ή ενδιάμεσα παραπροϊόντα, τα οποία στη συνέχεια οδηγούν σε πλήρη ανοργανοποίηση των οργανικών ενώσεων, οδηγώντας στην τελική παραγωγή H_2O και CO_2 . Εκτός το ενεργειακό διάκενο (E_g) και την πηγή ακτινοβολίας, η διαδικασία της φωτοαποδόμησης ορίζεται και από την ικανότητα προσρόφησης των οργανικών ρύπων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Ο φωτοκαταλύτης αυξάνει τον ρυθμό προσρόφησης και προάγει τη διαδικασία της αποδόμησης. Η προσρόφιση βελτιώνει τη φωτοευαισθητοποίηση σχηματίζοντας διεπαφές μεταξύ των μορίων των οργανικών ρύπων και του φωτοκαταλύτη [21]. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι η προσρόφιση των οργανικών ρύπων απαιτείται προκειμένου να επιτευχθεί μια ταχύτερη και πιο αποτελεσματική διαδικασία φωτοαποδόμησης.

Ως αποτέλεσμα, η φωτοκαταλυτική αποδόμηση είναι μια πιο επωφελής στρατηγική από αυτήν της προσρόφησης όσον αφορά την πλήρη διάσπαση των οργανικών ρύπων. Ωστόσο, για να επιτευχθεί υψηλός ρυθμός φωτοαποδόμησης, απαιτείται επίσης η αποτελεσματική επιφανειακή προσρόφιση των οργανικών ρύπων στον φωτοκαταλύτη.

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4^ο)

- [1]. Singh, P., Mondal, K., & Sharma, A. (2013). Reusable electrospun mesoporous ZnO nanofiber mats for photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon dyes in wastewater. *Journal of colloid and interface science*, 394, 208-215.
- [2]. Mondal, K., Bhattacharyya, S., & Sharma, A. (2014). Photocatalytic degradation of naphthalene by electrospun mesoporous carbon-doped anatase TiO₂ nanofiber mats. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (49), 18900-18909.
- [3]. Mondal, K., & Sharma, A. (2016). Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal–metal oxide core–shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process. *RSC advances*, 6 (87), 83589-83612.
- [4]. Ilan, Y. A., Meisel, D., & Czapski, G. (1974). The redox potential of the O₂–O₂⁻ system in aqueous media. *Israel Journal of Chemistry*, 12 (4), 891-895.
- [5]. Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36 (1), 1-84.
- [6]. Bossmann, S. H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L., Straub, M., Wörner, M., Braun, A. M. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102 (28), 5542-5550.
- [7]. Prihod' ko, R. V., & Soboleva, N. M. (2013). Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment. *Journal of Chemistry*, 2013 (1), 168701.
- [8]. Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water research*, 88, 428-448.
- [9]. Maiti, S., Pal, S., & Chattopadhyay, K. K. (2015). Recent advances in low temperature, solution processed morphology tailored ZnO nanoarchitectures for electron emission and photocatalysis applications. *CrystEngComm*, 17 (48), 9264-9295.
- [10]. Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. R. (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 162 (2-3), 317-322.
- [11]. Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2003). Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar energy materials and solar cells*, 77 (1), 65-82.

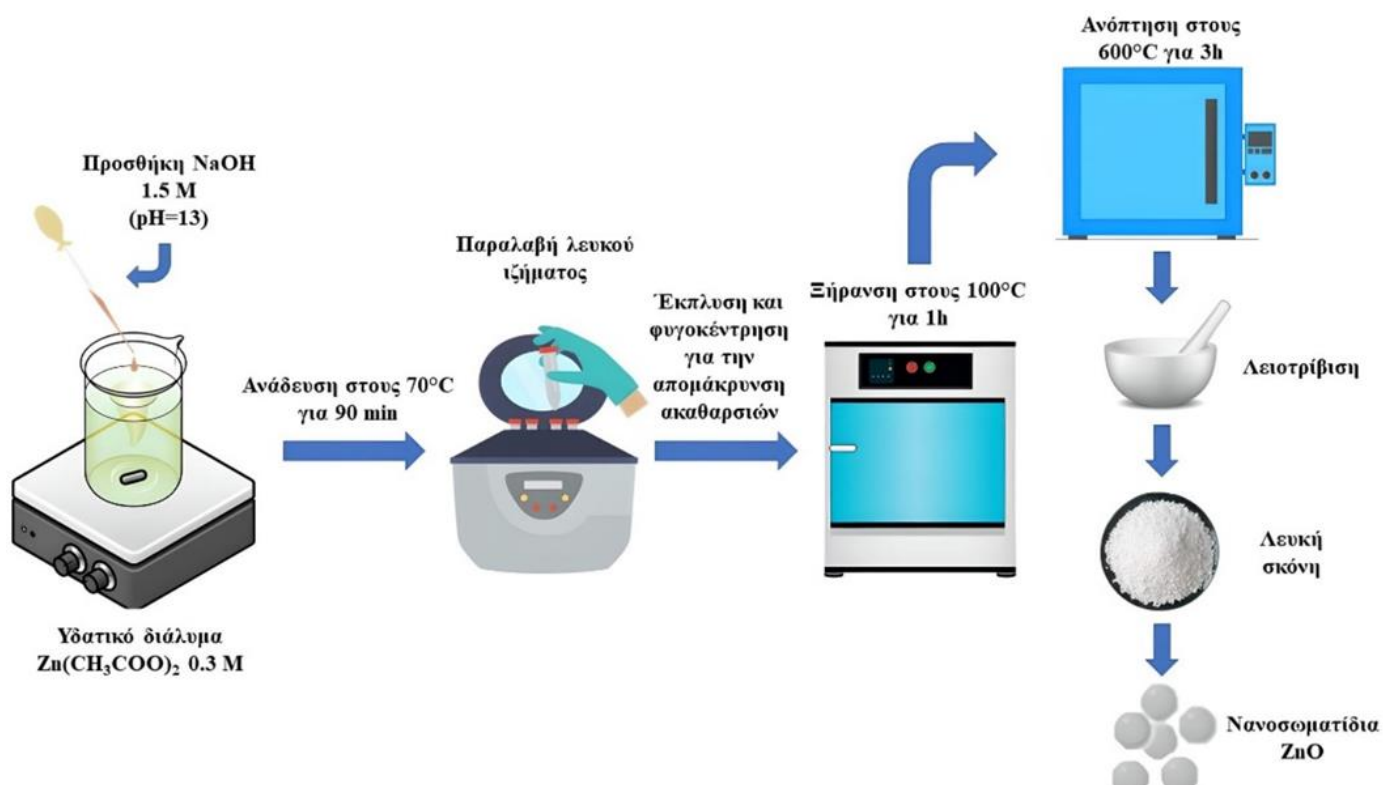
- [12]. Hariharan, C. (2006). Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. *Applied Catalysis A: General*, 304, 55-61.
- [13]. Daneshvar, N., Aber, S., Dorraji, M. S., Khataee, A. R., & Rasoulifard, M. H. (2007). Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Separation and purification Technology*, 58 (1), 91-98.
- [14]. Chen, X., Zhang, F., Wang, Q., Han, X., Li, X., Liu, J., Qu, F. (2015). The synthesis of ZnO/SnO₂ porous nanofibers for dye adsorption and degradation. *Dalton Transactions*, 44 (7), 3034-3042.
- [15]. Kumar, N., Mittal, H., Reddy, L., Nair, P., Ngila, J. C., & Parashar, V. (2015). Morphogenesis of ZnO nanostructures: Role of acetate (COO⁻) and nitrate (NO₃⁻) ligand donors from zinc salt precursors in synthesis and morphology dependent photocatalytic properties. *Rsc Advances*, 5 (48), 38801-38809.
- [16]. Hadjltaief, H. B., Ameer, S. B., Da Costa, P., Zina, M. B., & Galvez, M. E. (2018). Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. *Applied Clay Science*, 152, 148-157.
- [17]. Ullah, R., & Dutta, J. (2008). Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous materials*, 156 (1-3), 194-200.
- [18]. Rafeaie, H. A., Nor, R. M., Azmina, M. S., Ramli, N. I. T., & Mohamed, R. (2017). Decoration of ZnO microstructures with Ag nanoparticles enhanced the catalytic photodegradation of methylene blue dye. *Journal of environmental chemical engineering*, 5 (4), 3963-3972.
- [19]. Le, A. T., Pung, S. Y., Sreekantan, S., & Matsuda, A. (2019). Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles. *Heliyon*, 5 (4).
- [20]. Shirzad-Siboni, M., Jonidi-Jafari, A., Farzadkia, M., Esrafil, A., & Gholami, M. (2017). Enhancement of photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanorods for the degradation of an insecticide: kinetics and reaction pathways. *Journal of environmental management*, 186, 1-11.
- [21]. Tachikawa, T., Fujitsuka, M., & Majima, T. (2007). Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: design of new photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (14), 5259-5275.

Κεφάλαιο 5°:

Πειραματικό μέρος

5.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων ZnO

Αρχικά, παρασκευάστηκε ένα διάλυμα οξικού ψευδαργύρου 0.3 M μέσω της προσθήκης διένυδρου οξικού ψευδαργύρου σε μεθανόλη υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση (700 rpm). Το αρχικό pH του διαλύματος ήταν ίσο με 6.43 ± 0.01 . Στη συνέχεια, υδροξείδιο του νατρίου (1.5 M) προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα, μέχρις ότου το pH του διαλύματος να γίνει ίσο με 13. Μετά από 90 min στους 70°C , το ληφθέν λευκό διάλυμα φυγοκεντρήθηκε, προκειμένου να παραληφθεί το λευκό ίζημα, το οποίο στη συνέχεια λειοτριβήθηκε και καθαρίστηκε μέσω έκπλυσης και επακόλουθης φυγοκέντρωσης, ώστε να εξαλειφθούν πιθανές ακαθαρσίες. Το ίζημα παρέμεινε στους 100°C για 1 h, προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία και τυχόν υπολείμματα διαλυτών, και στη συνέχεια υποβλήθηκε σε ανόπτηση στους 600°C για 3 h, οδηγώντας τελικά στην παραγωγή λευκής σκόνης νανοσωματιδίων ZnO (Εικόνα 5.1). Η αντίδραση που έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της συνθετικής διεργασίας περιγράφεται από την ακόλουθη χημική αντίδραση (Εξίσωση 5.1) [1]:



Εικόνα 5.1. Σχηματική αναπαράσταση πορείας σύνθεσης νανοσωματιδίων ZnO [2].

5.2. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων ZnO

Η μορφολογία των νανοσωματιδίων ZnO αξιολογήθηκε μέσω FESEM (FESEM, JSM-7401F, JEOL, Tokyo, Japan).

Για την ανάλυση XRD και τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής της σύνθετης σκόνης, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων X Brucker D8 Advance, που χρησιμοποιεί ακτινοβολία CuK α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) και λειτουργεί σε συνθήκες τάσης 40 kV και ρεύματος 40 mA. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε γωνία 2 θήτα (2θ), χαρακτηριζόμενη από εύρος μεταξύ 20° και 80° και με βήμα μέτρησης ίσο με 0.01° ανά 1.0 sec.

Η φασματοσκοπία Raman διεξήχθη χρησιμοποιώντας συσκευή micro-Raman (inVia, Renishaw) εξοπλισμένη με πράσινο λέιζερ ($\lambda=532 \text{ nm}$) ως πηγή διέγερσης, που χαρακτηρίζεται από μέση ισχύ εξόδου $\approx 50 \text{ mW}$. Τα φάσματα Raman συλλέχθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ πρωτίστως πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση της τιμής μετατόπισης της συχνότητας με εσωτερικό πρότυπο Si. Ελήφθη αριθμός 3-10 σημείων για τη μελετώμενη σκόνη. Για την καταγραφή των φασμάτων Raman, ορίστηκαν οι ακόλουθες συνθήκες: χρόνος έκθεσης 30 sec, 3 συσσωρεύσεις (accumulations), ισχύς λέιζερ 1%, φασματικό εύρος $150\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$, ενώ η φασματική ανάλυση των μετρήσεων ήταν ίση με 2 cm^{-1} .

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

Η προσρόφηση N $_2$ της παρασκευασμένης σκόνης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια οργάνου ChemBET 3000 (Yumpu), προκειμένου να εξακριβωθεί η ειδική επιφάνεια BET. Πριν από της μετρήσεις, η σκόνη ZnO υποβλήθηκε σε διαδικασία απαέρωσης στους 80°C για 24 h.

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, καθώς και για την εκτίμηση του ζ-δυναμικού. Το προσπίπτον φως διέθετε $\lambda=633 \text{ nm}$, 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 φασματομέτρου υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) (Jasco UV/Vis/NIR V-770), εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης, επιτρέποντας έτσι την καταγραφή μετρήσεων διάχυτης ανάκλασης.

5.3. Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας νανοσωματιδίων ZnO

Η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των νανοσωματιδίων ZnO υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας εξετάστηκε ως προς την αποδόμηση της χρωστικής Ροδαμίνης Β (RhB), χρησιμοποιώντας 0.005 g του νανοϋλικού σε 10 mg/L RhB

(C₂₈H₃₁ClN₂O₃, Unlitedical, Penta-Chemicals) σε υδατικό διάλυμα (250 mL), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και pH ίσο με 6.64±0.01. Πριν από κάθε φωτοκαταλυτικό πείραμα (κύκλο), υπερκάθαρο O₂ (99.999%) διοχετεύεται στο υδατικό διάλυμα RhB για 1 h, προκειμένου να κορεστεί.

Ο φωτοαντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν εφοδιασμένος με τέσσερις παράλληλους λαμπτήρες, σε απόσταση 10 cm πάνω από την επιφάνεια των διαλυμάτων σύνθετης σκόνης και του εκάστοτε μελετώμενου ρύπου [3]. Οι λαμπτήρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν λαμπτήρες blacklight 368 nm και 830 lumens (OSRAM GmbH). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος.

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας φασματόμετρο Thermo Fisher Scientific Evolution 200 (Thermo Fisher Scientific). Η εκτίμηση του λόγου της μετρούμενης απορρόφησης A προς την αρχική απορρόφηση A₀ οδήγησε στην εύρεση του λόγου C/C₀, όπου C είναι η συγκέντρωση της RhB μετά από ορισμένο χρόνο φωτοκατάλυσης και C₀ είναι η αρχική συγκέντρωση της RhB σε μήκος κύματος ίσο με 554 nm, το οποίο αποτελεί την κύρια κορυφή απορρόφησης της RhB [3].

Τέλος, η ανοργανοποίηση της ροδαμίνης Β (RhB) 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.

5.4. Μελέτη προσροφητικής ικανότητας νανοσωματιδίων ZnO

Η υπεριώδης και η ορατή ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκαν για την ενεργοποίηση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης για την απομάκρυνση των εξεταζόμενων ιόντων βαρέων μετάλλων (Cu²⁺, Pb²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ και Ni²⁺) από τα νανοσωματίδια ZnO. Οι πρόδρομες ενώσεις για τα ιόντα βαρέων μετάλλων ήταν οι ακόλουθες: Ni(NO₃)₂ (ως πηγή Ni), Pb(NO₃)₂ (ως πηγή Pb), CuSO₄ (ως πηγή Cu), K₂Cr₂O₇ (ως πηγή Cr) και C₄H₁₀CdO₆ (ως πηγή Cd) (Sigma-Aldrich). Σε κάθε δοκιμή, προστέθηκαν 10 ppm του εκάστοτε μονοστοιχειακού διαλύματος με νανοσωματίδια ZnO (5 mg/5 mL) και αναδεύτηκαν μαγνητικά για 30 min απουσία ακτινοβολίας για την επίτευξη ισορροπίας ρόφησης/εκρόφησης. Στη συνέχεια, η εκάστοτε χρησιμοποιούμενη πηγή ακτινοβολίας ενεργοποιήθηκε για την έναρξη της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, ενώ δείγμα λαμβανόταν ανά 15 min για συνολικό διάστημα 1 h. Μετά την ολοκλήρωση της φάσης προσρόφησης, τα διαλύματα νανοσωματιδίων ZnO-μεταλλικών ιόντων φυγοκεντρήθηκαν για 15 min στα 6000 rpm και το υπερκείμενο διάλυμα αφαιρέθηκε για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων, χρησιμοποιώντας φασματόμετρο ICP-OES (7000 DV, Perkin Elmer), ενώ τα υβριδικά νανοσωματίδια βαρέων μετάλλων-ZnO (M-ZnO, όπου το M αντιπροσωπεύει το εκάστοτε εξεταζόμενο βαρύ μέταλλο)

συλλέχθηκαν και ξηράνθηκαν στους 100°C για 8 h προκειμένου να πραγματοποιηθούν σε αυτά αναλύσεις XPS.

Πριν από την εκάστοτε ανάλυση, όλα τα υδατικά διαλύματα φυλάσσονταν στο ψυγείο στους 4°C. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Τα πρότυπα διαλύματα βαρέων μετάλλων παρασκευάστηκαν προσθέτοντας 10 mL πρότυπου διαλύματος (Sigma-Aldrich) σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και αραιώνοντας έως τα 100 mL για την παρασκευή πρότυπου διαλύματος των 100 ppm. Ακολούθως, μια σειρά προτύπων διαλυμάτων 2,5, 5 και 10 ppm ελήφθη, μέσω σταδιακής αραιώσης του αρχικού διαλύματος των 100 ppm. Ως παράγοντας αραιώσης χρησιμοποιήθηκε δις-απιονισμένο νερό, που περιείχε 2% v/v HNO₃. Η καμπύλη βαθμονόμησης σχεδιάστηκε χρησιμοποιώντας 2-3 πρότυπα διαλύματα, σύμφωνα με το αναμενόμενο εύρος συγκέντρωσης.

Η προσροφητική ικανότητα (Q_e) των νανοσωματιδίων ZnO ως προς τα εξεταζόμενα μεταλλικά ιόντα, υπολογίστηκε μέσω της ακόλουθης εξίσωσης (Εξίσωση 5.2) [4]:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} \times V \quad (5.2)$$

όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση και C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας (σε mg/L), V ο όγκος του διαλύματος (σε L) και w το βάρος του προσροφητικού υλικού (σε g). Για τον έλεγχο της ορθότητας, όλα τα πειράματα προσρόφησης εκτελέστηκαν εις τριπλούν και παρουσιάζεται η μέση τιμή.

5.5. Αποτελέσματα

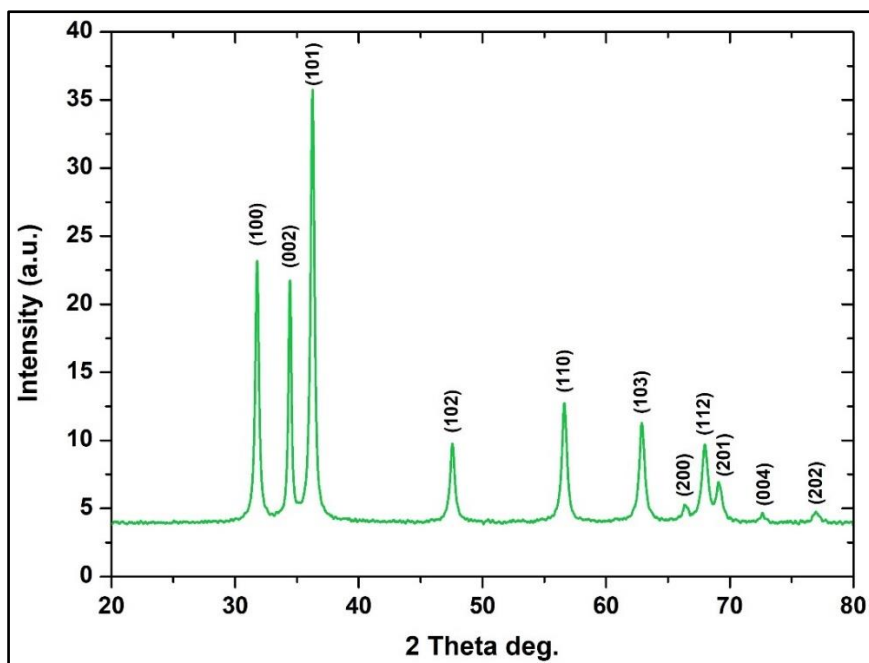
5.5.1. Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων ZnO

5.5.1.1. Ανάλυση XRD

Το XRD χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η κρυσταλλικότητα των παραγόμενων νανοσωματιδίων ZnO. Οι παρατηρούμενες κορυφές στο προκύπτον φάσμα (Εικόνα 5.2) συμφωνούν πλήρως με αυτές του bulk ZnO (PDF No. 36-1451). Η απουσία ακαθαρσιών επιβεβαιώθηκε, καθώς δεν παρατηρήθηκαν άλλες κορυφές στο φάσμα. Η υψηλή ένταση καθώς και η στενότητα των παρατηρούμενων κορυφών περίθλασης επιβεβαιώνουν την εξαιρετικά κρυσταλλική δομή των παραγόμενων νανοσωματιδίων ZnO [2,5].

Οι κορυφές σε $2\theta = 31.76^\circ, 34.43^\circ, 36.27^\circ, 47.56^\circ, 56.64^\circ, 62.89^\circ, 66.53^\circ, 67.99^\circ, 69.11^\circ, 72.63^\circ$ και 76.98° αποδίδονται στα (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (202) και (004) κρυσταλλικά επίπεδα, αντίστοιχα. Πραγματοποιήθηκαν επιπλέον υπολογισμοί για τον προσδιορισμό των δεικτών κρυσταλλικού πλέγματος, του μέσου μεγέθους

κρυσταλλιτών, της κρυσταλλικότητας και της ενδοπλεγματικής απόστασης d (d -spacing). Τα ληφθέντα δεδομένα παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 5.1 και στον Πίνακα 5.2.



Εικόνα 5.2. Διάγραμμα XRD παραγόμενων νανοσωματιδίων ZnO.

Πίνακας 5.1. Δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, FWHM (πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο) και κρυσταλλικότητα νανοσωματιδίων ZnO.

Δείγμα	Δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος ($a = b \neq c$)			Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (D, nm)	FWHM	Κρυσταλλικότητα (%)
	a	b	c			
ZnO	2.8152	2.8152	5.2055	$3.29 \pm 7.26 \times 10^{-3}$	0.5618	79.83

Πίνακας 5.2. Υπολογισμοί d -spacing για τα παραγόμενα νανοσωματίδια ZnO.

Γωνία Bragg		d_{hkl} (Å)	d_{hkl} (nm)	hkl
2θ	θ			
31.76	15.88	2.8152	0.28152	100
34.43	17.22	2.6027	0.26027	002
36.27	18.14	2.4748	0.24748	101
47.56	23.78	1.9103	0.19103	102
56.64	28.32	1.6238	0.16238	110
62.89	31.45	1.4766	0.14766	103
66.53	33.27	1.4043	0.14043	200
67.99	34.00	1.3777	0.13777	112
69.11	34.56	1.3581	0.13581	201
72.63	36.32	1.3007	0.13007	004
76.98	38.49	1.2377	0.12377	202

Το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών νανοσωματιδίων ZnO που συντέθηκαν, προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Debye–Scherrer (Εξίσωση 5.3):

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

όπου λ =μήκος κύματος ακτίνων X ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), 0.89 είναι η σταθερά του Scherrer, β το πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) της κορυφής που σχετίζεται με το επίπεδο (101) του ανατάση και θ είναι η γωνία Bragg [6].

Επιπλέον, ο Πίνακας 5.2 παρουσιάζει τις ενδοπλεγματικές αποστάσεις (d-spacing) των παραγόμενων νανοσωματιδίων ZnO, σύμφωνα με την εξίσωση του νόμου του Bragg (Εξίσωση 5.4):

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

Ακόμη, ο δείκτης κρυσταλλικότητας (CI%) υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση (5.5):

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

Τέλος, οι δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (5.6) [7]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.6)$$

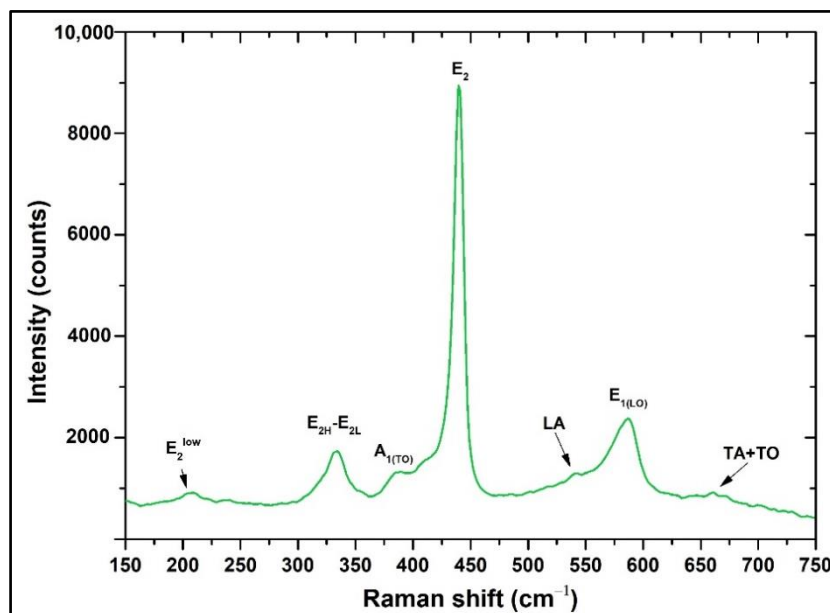
5.5.1.2. Ανάλυση micro-Raman

Το φάσμα Raman που αποκτήθηκε για τα παραγόμενα νανοσωματίδια ZnO παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.3. Τα χαρακτηριστικά Raman στο δείγμα ZnO που μελετήθηκε αντιστοιχούν στα ενεργά Raman modes του κρυστάλλου βουρτσίτη ZnO [8].

Η κορυφή Raman που παρουσιάζει την υψηλότερη ένταση στο ληφθέν φάσμα εντοπίζεται περίπου στα 440 cm^{-1} (E_{2H} mode), που αποδίδεται σε δόνηση οξυγόνου [8]. Η έντονη έλλειψη συμμετρίας συνδέεται με τη διαταραχή στην κρυσταλλική δομή και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μη αρμονικών φωνονίων (P–P) [9]. Σε αντίθεση με τα φωνόνια E_2 , τα πολικά φωνόνια A_1 και E_1 χωρίζονται σε εγκάρσια οπτικά (TO) και διαμήκη οπτικά (LO). Κατά συνέπεια, αυτή η διακριτή κορυφή αντιπροσωπεύει ένα ενεργό χαρακτηριστικό Raman που είναι ειδικό για την εξαγωνική φάση του βουρτσίτη ZnO [10].

Το mode δεύτερης τάξης που παρατηρείται στην περιοχή χαμηλών κυματαριθμών, περίπου στα 335 cm^{-1} , αποδίδεται στη διαφορά μεταξύ E_{2H} και E_{2L} [9]. Ακόμη, τα Raman modes

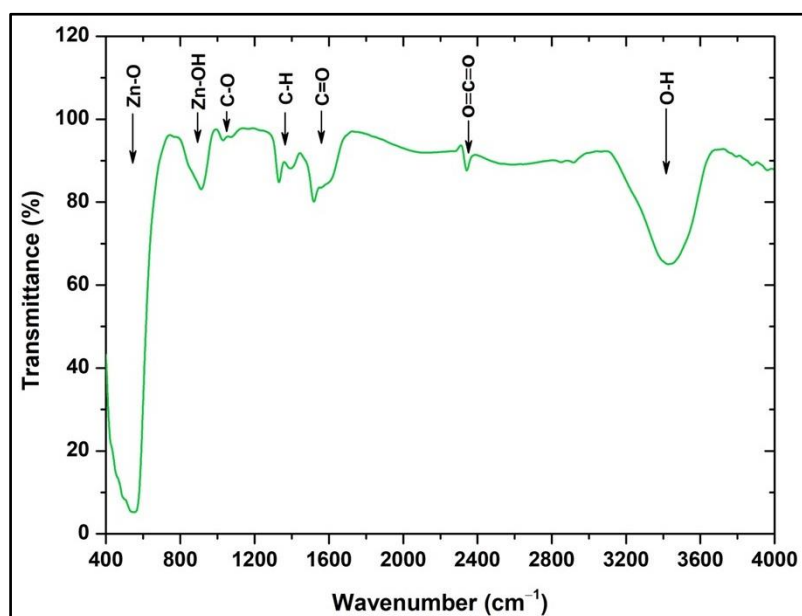
δεύτερης τάξης που διαθέτουν A_1 συμμετρία (484, 701, 725 και 742 cm^{-1}) είναι σχετικά αδύναμα και δεν διακρίνονται εύκολα, εκτός από αυτό που παρατηρείται στα 541 cm^{-1} . Επιπλέον, η ενσωμάτωση ακουστικών και οπτικών modes πραγματοποιείται στα $\approx 660\text{ cm}^{-1}$.



Εικόνα 5.3. Φάσμα Raman των υπό μελέτη νανοσωματιδίων ZnO.

5.5.1.3. Ανάλυση FTIR

Στο φάσμα FTIR (Εικόνα 5.4), η παρουσία ZnO είναι εμφανής με βάση την κορυφή που ανιχνεύεται στα 554 cm^{-1} . Η κορυφή στα 3478 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δεσμούς μεταξύ υδρογόνου, υποδηλώνοντας την παρουσία μορίων νερού και υδροξυλικών ομάδων, πιθανότατα λόγω ατμοσφαιρικής υγρασίας κατά τη μέτρηση του δείγματος [11].

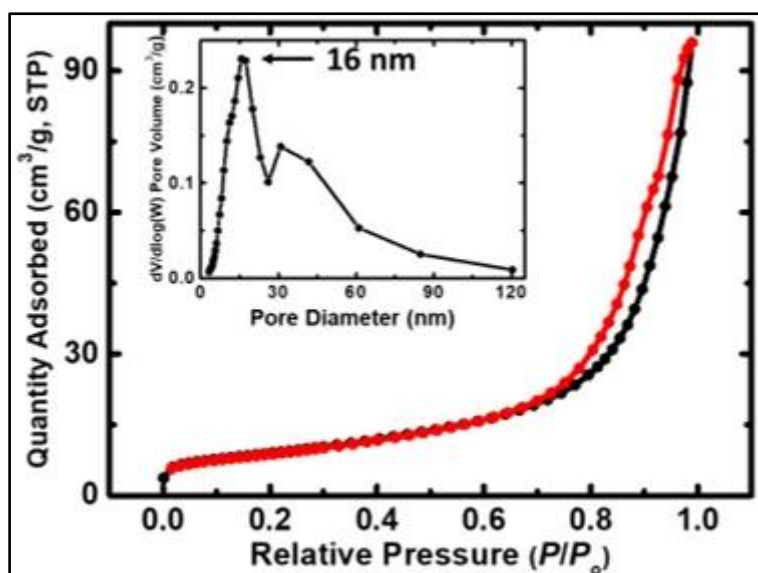


Εικόνα 5.4. Φάσμα FTIR των παραγόμενων νανοσωματιδίων ZnO.

Η κορυφή που παρατηρείται στα 1113 cm^{-1} σχετίζεται με την έκταση των δεσμών C-O στις πρωτοταγείς αλκοόλες. Δύο επιπλέον κορυφές είναι ιδιαίτερα διακριτές, η κορυφή στα 1520 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στη δόνηση ενός δεσμού C=O και θα μπορούσε να είναι ενδεικτική της παρουσίας οργανικών υπολειμμάτων, που μπορεί να έχουν παραμείνει μετά την αντίδραση με οξικό, καθώς και η κορυφή στα 1427 cm^{-1} , που πιθανώς αντιστοιχεί στην κάμψη των δεσμών O-H καρβοξυλικού οξέος. Επιπλέον, η κορυφή στα 2351 cm^{-1} αποδίδεται στην έκταση των δεσμών O=C=O [11].

5.5.1.4. Ανάλυση BET

Η φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα μιας σκόνης μπορεί να επηρεαστεί έντονα από τις μορφολογικές και τις δομικές παραμέτρους. Το ληφθέν διάγραμμα από τη μέθοδο BET παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.5.



Εικόνα 5.5. Διαγράμματα προσρόφησης N₂ νανοσωματιδίων ZnO (προσρόφηση: μαύρη γραμμή και εκρόφηση: κόκκινη γραμμή). Το ένθετο παρουσιάζει την κατανομή του μεγέθους των πόρων μέσω της μεθόδου BJH.

Είναι προφανές ότι το συντιθέμενο δείγμα νανοσωματιδίων ZnO εμφανίζει ισόθερμη τύπου IV, με στενό βρόχο υστέρησης και χωρίς plateau κορεσμού, το οποίο υποδηλώνει την παρουσία μεσοπόρων και μακροπόρων. Το ένθετο στην εικόνα 4.5 απεικονίζει την αντίστοιχη κατανομή μεγέθους πόρων, η οποία προσδιορίζεται από την καμπύλη εκρόφησης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο BJH. Η κατανομή του μεγέθους των πόρων είναι αρκετά ευρεία και εκτείνεται τόσο στην περιοχή μεσοπόρων (2-50 nm) όσο και μακροπόρων (>50 nm), σε συμφωνία με την ισόθερμη προσρόφησης N₂ [12-14]. Τα αποτελέσματα της μεθόδου BET σχετικά με το εμβαδόν της επιφάνειας, το εμβαδόν της επιφάνειας των μικροπόρων, τον αθροιστικό όγκο και τη μέση διάμετρο των πόρων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.

Το εξεταζόμενο δείγμα ZnO παρουσιάζει ενισχυμένη BET ειδική επιφάνεια, που βρίσκεται σε συμφωνία με τα ευρήματα του μικρού μεγέθους κρυσταλλιτών, όπως προσδιορίστηκε από τα αποτελέσματα του XRD (βλ. Πίνακα 5.1).

Πίνακας 5.3. Αποτελέσματα της μεθόδου BET. (α) Επιφάνεια μικροπόρων μέσω ανάλυσης t-plot, σύμφωνα με το μοντέλο Harkins και Jura. (β) Αθροιστικός όγκος πόρων μεταξύ 1.7 και 300 nm από δεδομένα απορρόφησης N₂ και τη μέθοδο εκρόφησης BJH. (γ) Μέση διάμετρος πόρων, υπολογισμένη με τη μέθοδο 4 V/σ. Το V ορίστηκε ίσο με τον μέγιστο όγκο του N₂ που προσροφήθηκε κατά μήκος της ισόθερμης ως P/P₀ → 1.0.

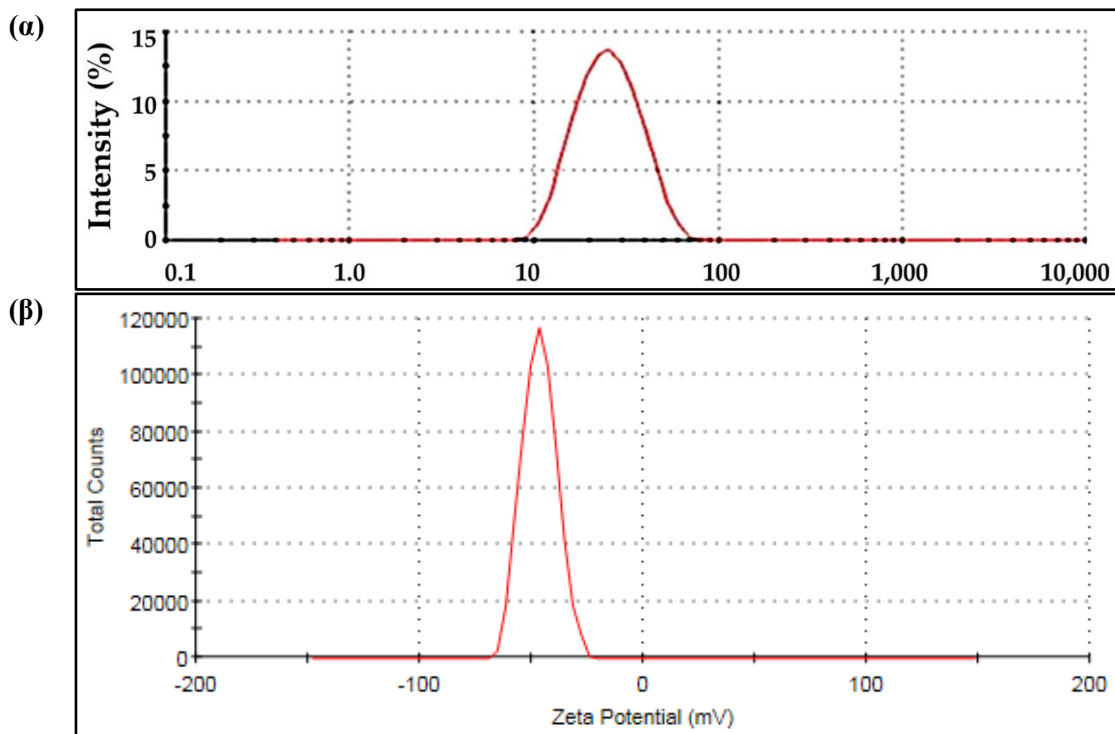
Δείγμα	BET επιφάνεια (m ² /g)	Επιφάνεια μικροπόρων (m ² /g)	Αθροιστικός όγκος (1.7-300 nm) (cm ³ /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
ZnO	32	3	0.1	19

5.5.1.5. Ανάλυση DLS

Οι μετρήσεις DLS πραγματοποιήθηκαν σε τιμή pH ίση με 6.43±0.01. Η Εικόνα 5.6α παρουσιάζει την κατανομή της υδροδυναμικής ακτίνας ως συνάρτηση της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός για το συντιθέμενο δείγμα ZnO. Το δείγμα εμφάνισε ευνοϊκή κατανομή μεγεθών σωματιδίων, παρουσιάζοντας σχεδόν μονοδιασπορά (PDI≈0.1) (Πίνακας 5.4). Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 10 και 100 nm, με μέγιστη τιμή περίπου 26 nm.

Νανοσωματίδια ZnO υψηλής καθαρότητας, που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας οξικό άλας ως πρόδρομη ένωση και χαρακτηρίζονται από μέσο μέγεθος περίπου 25 nm έχουν αναφερθεί σε άλλες μελέτες [15], σε συμφωνία με τα πειραματικά ευρήματα της παρούσας μελέτης. Ο Πίνακας 4.4 παρουσιάζει τα δεδομένα που λήφθηκαν από τις μετρήσεις DLS.

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 ±0 έως ±10 mV θεωρούνται εξαιρετικά ασταθή, ενώ εκείνα μεταξύ ±10 και ±20 mV θεωρούνται σταθερά. Τα συστήματα με τιμές ζ-δυναμικού από ±20 έως ±30 mV κατηγοριοποιούνται ως μέτρια σταθερές διασπορές και εκείνα που υπερβαίνουν τα ±30 mV ταξινομούνται ως εξαιρετικά σταθερές διασπορές [32]. Το ζ-δυναμικό των συντιθέμενων νανοσωματιδίων ZnO βρέθηκε ίσο με -46.4 mV (Εικόνα 5.6β, Πίνακας 5.4), υποδεικνύοντας τη σταθερότητά τους εντός του κolloειδούς συστήματος. Μια ενισχυμένη απόλυτη τιμή ζ-δυναμικού, ιδιαίτερα αρνητική όπως παρατηρείται από τα ληφθέντα δεδομένα, προάγει την ισχυρή απόθεση μεταξύ των σωματιδίων, αποτρέποντας έτσι τη συσσωμάτωση ή την καταβύθιση με την πάροδο του χρόνου.



Εικόνα 5.6. Διάγραμμα κατανομής μεγέθους του υδατικού διαλύματος διασποράς του δείγματος ZnO.

Πίνακας 5.4. Κατανομή μεγέθους και δεδομένα ζ-δυναμικού που αποκτήθηκαν μέσω μετρήσεων DLS, χρησιμοποιώντας ένα υδατικό διάλυμα διασποράς του εξεταζόμενου δείγματος ZnO.

Δείγμα	Υδροδυναμική διάμετρος (D _h , nm)	ζ-δυναμικό (mV)	PdI*
ZnO	27.33 ± 1.09	-46.4 ± 0.3	0.123 ± 0.011

*PdI = Δείκτης πολυδιασποράς.

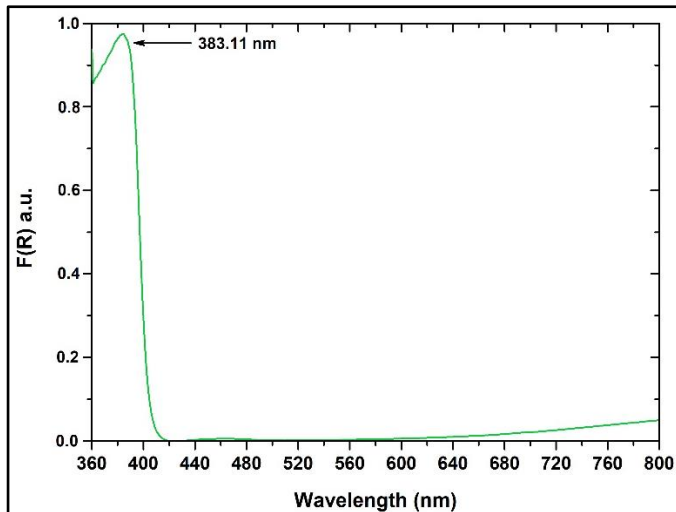
5.5.1.6. Ανάλυση φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης UV-Vis (DRS)

Ο προσδιορισμός της ενέργειας διάκενου ζώνης (E_g) είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη διεξαγωγή μελετών για τη φωτοκατάλυση. Η Εικόνα 5.7α απεικονίζει τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) του δείγματος ZnO.

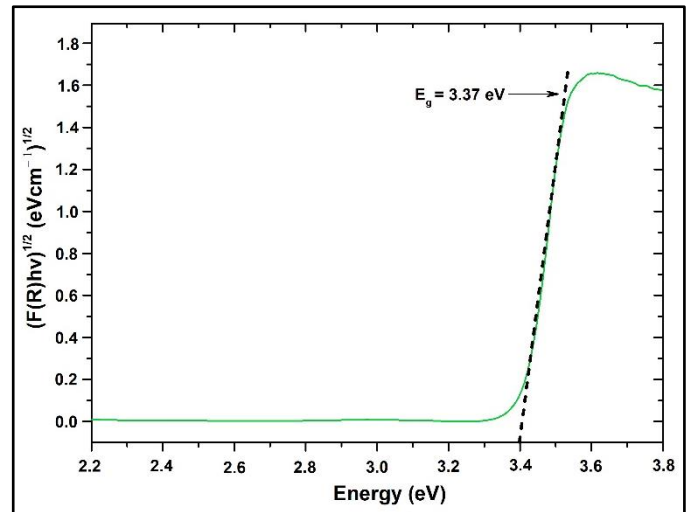
Για την αξιολόγηση της ανάκλασης της παραγόμενης σκόνης νανοσωματιδίων ZnO, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Kubelka-Munk (K-M), όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.7α, χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (5.7) [16]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (5.7)$$

όπου R είναι η ανάκλαση.



(α)



(β)

Εικόνα 5.7. (α) Ανάκλαση $F(R)$ ως συνάρτηση του μήκους κύματος για το μελετούμενο δείγμα ZnO και (β) ενεργειακό διάκενο ζωνών (E_g) του ίδιου δείγματος.

Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.7α, είναι προφανές ότι η κορυφή απορρόφησης του ZnO βρίσκεται <385 nm, το οποίο είναι χαρακτηριστικό για την κρυσταλλική φάση του βουρτσιτή ZnO [2].

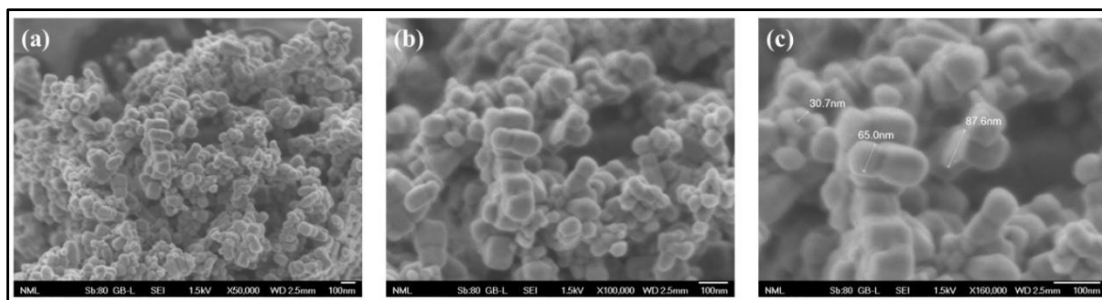
Η Εικόνα 5.7β απεικονίζει το E_g της μελετώμενης σκόνης, χρησιμοποιώντας το μοντέλο K-M έναντι της ενέργειας με προεκβολή της γραμμικής περιοχής των φασμάτων $(F(R)hv)^{1/2}$ έναντι hv . Το ενεργειακό χάσμα ζώνης (E_g) αξιολογήθηκε μέσω της εξίσωσης του Tauc (Εξίσωση 5.8):

$$ahv = A(hv - E_g)^n \quad (5.8)$$

όπου το E_g αντιπροσωπεύει το ενεργειακό διάκενο, το h αντιστοιχεί στη σταθερά του Planck, το ν είναι η συχνότητα, το a αντιπροσωπεύει τον συντελεστή απορρόφησης και $n = 1/2$ [17]. Το ενεργειακό διάκενο του εξεταζόμενου δείγματος ZnO υπολογίστηκε ίσο με 3.37 eV.

5.5.1.7. Ανάλυση FESEM

Η μορφολογία της σύνθετης σκόνης παρατηρήθηκε μέσω της χρήσης FESEM (Εικόνα 5.8α-ε). Σύμφωνα με τα ληφθέντα αποτελέσματα, τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν συνδυασμό σφαιρικών και εξαγωνικών σχημάτων. Είναι ευρέως αναγνωρισμένο ότι το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) μπορεί να παρουσιάζει δομές διάφορων διαστάσεων (0D, 1D, 2D και 3D). Μεταξύ αυτών, οι εξαγώνες και οι ρομβοειδείς δομές είναι οι πιο συχνά παρατηρούμενες, κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με τα ευρήματα που αναφέρονται στη σχετική βιβλιογραφία [18].

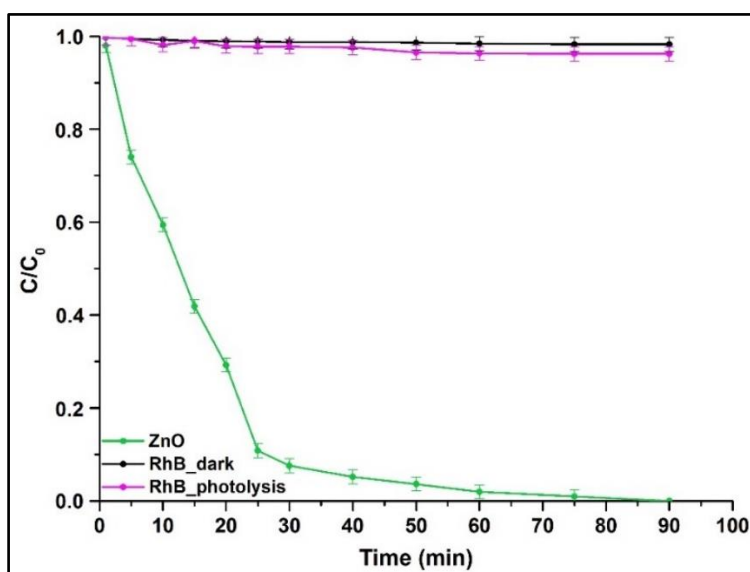


Εικόνα 5.8. Εικόνες FESEM του δείγματος ZnO σε μεγέθυνση (a) $\times 50.000$, (b) $\times 100.000$ και (c) $\times 160.000$.

5.5.2. Φωτοκαταλυτική μελέτη νανοσωματιδίων ZnO

Η φωτοκαταλυτική απόδοση του δείγματος ZnO αξιολογήθηκε μετρώντας την ικανότητά του να αποδομεί τη χρωστική RhB σε υδατικό διάλυμα υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας. Οι φωτοκαταλυτικές δοκιμές διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) και $\text{pH}=6.43\pm 0.01$. Στην Εικόνα 5.9 παρουσιάζεται η φωτοκαταλυτική απόδοση του εξεταζόμενου δείγματος. Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα ελέγχου, συμπεριλαμβανομένης της φωτόλυσης (RhB_photolysis) και της ισορροπίας προσρόφησης-εκρόφησης (RhB_dark), χωρίς την επίδραση ακτινοβολίας, αλλά υπό συνεχή ανάδευση, για την ίδια διάρκεια με τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι λιγότερο από 1% της RhB αποδομήθηκε υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας, υποδεικνύοντας ότι ο ρυθμός αποδόμησης της RhB χωρίς την παρουσία της υπό δοκιμής σκόνης ήταν εξαιρετικά χαμηλός. Επιπλέον, ελήφθησαν παρόμοια αποτελέσματα από τα πειράματα που διεξήχθησαν απουσία ακτινοβολίας, επιβεβαιώνοντας τη σταθερότητα της χρωστικής [19].

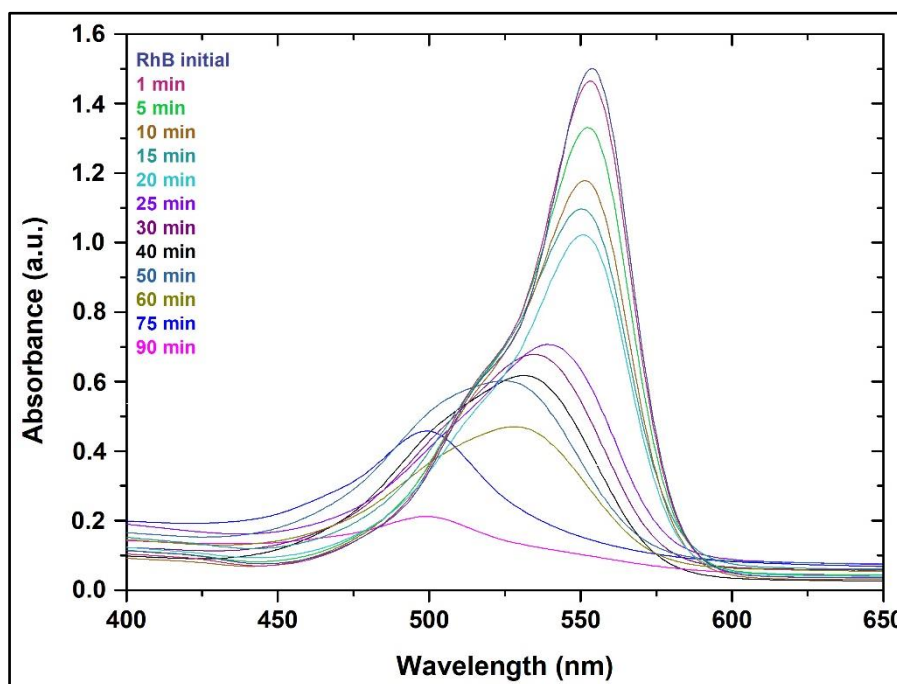
Μπορεί να παρατηρηθεί ότι κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών δοκιμών, το υπό μελέτη δείγμα έδειξε υψηλή απόδοση, επιτυγχάνοντας ολική αποικοδόμηση (100%) της χρωστικής RhB εντός 90 min υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας.



Εικόνα 5.9. Καμπύλη αποδόμησης της RhB για το υπό εξέταση δείγμα ZnO σε σχέση με το χρόνο, υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας. Περιλαμβάνεται επίσης η φωτόλυση της RhB και η αποδόμησή της στο σκοτάδι.

Επιπλέον, η Εικόνα 5.10 παρουσιάζει τα φάσματα UV-vis που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων. Αυτά τα φάσματα χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση του ρυθμού αποδόμησης της RhB με την πάροδο του χρόνου, για τη διερεύνηση του μηχανισμού αποδόμησής της, καθώς και για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του εξεταζόμενου δείγματος.

Γενικά, είναι γνωστές δύο οδοί για την αποδόμηση της RhB: (α) N-αποαιθυλίωση και (β) διάρρηξη της συζευγμένης δομής της. Όταν εμφανίζεται ο πρώτος μηχανισμός αποδόμησης, παρατηρείται μια μπλε μετατόπιση (blue shift) στη μέγιστη απορρόφηση, ενώ στον δεύτερο μηχανισμό, δεν υπάρχει σημαντική μπλε μετατόπιση αλλά μάλλον μια σταδιακή μείωση της απορρόφησης με την πάροδο του χρόνου [20]. Στη δεύτερη προτεινόμενη οδό αποδόμησης, η μέγιστη απορρόφηση μετατοπίζεται από τα 554 nm (που είναι μια χαρακτηριστική κορυφή του RhB) στα 498 nm. Ωστόσο, η σχετική βιβλιογραφία προτείνει ότι και οι δύο οδοί συμβάλλουν ταυτόχρονα στην υποβάθμιση της RhB [21]. Τα φάσματα UV-vis σε πραγματικό χρόνο που ελήφθησαν για το εξεταζόμενο δείγμα ZnO κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών δοκιμών υπό ακτινοβολία υπεριώδους φωτός (Εικόνα 5.10) καταδεικνύουν προφανώς την παρουσία και των δύο οδών, υπογραμμίζοντας τον σημαντικό ρόλο τους στην υποβάθμιση της RhB.



Εικόνα 5.10. Φάσματα UV-vis σε πραγματικό χρόνο που ελήφθησαν κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία του εξεταζόμενου δείγματος ZnO.

Για να επικυρωθούν τα ευρήματα των πειραμάτων φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της RhB, πραγματοποιήθηκε ανάλυση TOC, προκειμένου να εκτιμηθεί ο βαθμός ανοργανοποίησης της RhB κατά τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές. Το ποσοστό ανοργανοποίησης της RhB προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (5.9):

$$\text{Ανοργανοποίηση} = 1 - \frac{\text{TOC}_{\text{final}}}{\text{TOC}_{\text{initial}}} \times 100\% \quad (5.9)$$

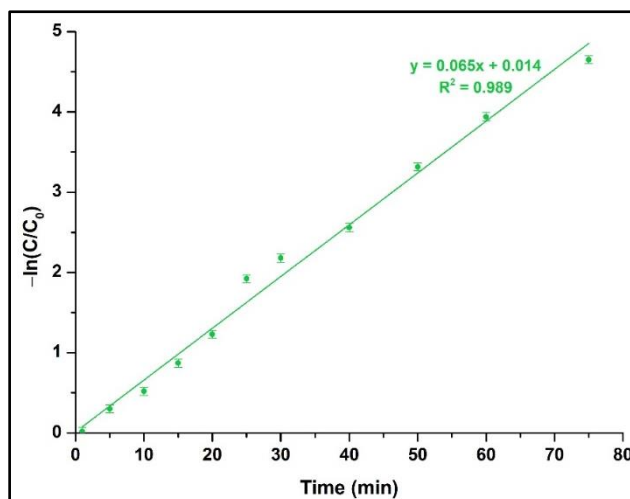
Το ποσοστό ανοργανοποίησης της RhB προσδιορίστηκε με τον υπολογισμό της αναλογίας μεταξύ της αρχικής συνολικής συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα ($\text{TOC}_{\text{initial}}$) στο μέσο πριν από τη φωτοκαταλυτική μελέτη και της τελικής συνολικής συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα ($\text{TOC}_{\text{final}}$) μετά τη διεξαγωγή της φωτοκατάλυσης [22]. Το ποσοστό ανοργανοποίησης της RhB βρέθηκε ίσο με $98.47 \pm 0.84 \%$.

5.5.2.1. Μελέτη κινητικού μοντέλου

Τα αποτελέσματα της μελέτης του κινητικού μοντέλου υπό την επίδραση Μελέτες φωτοκαταλυτικού κινητικού μοντέλου για το εξεταζόμενο σύνθετο υλικό, καθώς και τις σκόνες αναφοράς, ακολουθώντας ένα ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο μετά από φωτοκαταλυτικά πειράματα ακτινοβολίας ορατού φωτός ακτινοβολίας παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.11, δείχνοντας τη σχέση μεταξύ του $-\ln(C/C_0)$ προς το χρόνο για το εξεταζόμενο δείγμα. Ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής προσρόφησης της RhB στην επιφάνεια του δείγματος βρέθηκε ίσος με 0.065 min^{-1} , όπως υποδεικνύεται από το μοντέλο κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης, η οποία μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση (Εξίσωση 5.10) [23]:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (5.10)$$

όπου το C_0 και το C αντιπροσωπεύουν την αρχική και την εν χρόνω αντίδρασης συγκέντρωση της RhB αντίστοιχα, το k αντιπροσωπεύει τη φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης και το t αντιστοιχεί στον χρόνο ακτινοβολήσης. Η κλίση του γραμμικά προσαρμοσμένου διαγράμματος αναφέρεται στη φαινόμενη σταθερά ρυθμού του μελετώμενου δείγματος ZnO (Πίνακας 5.5).



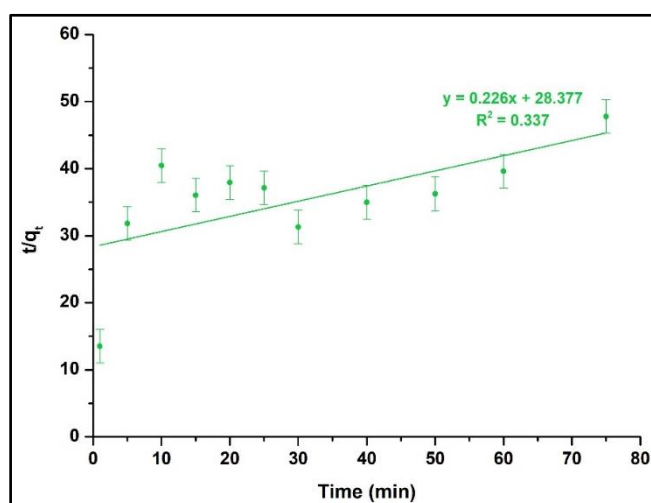
Εικόνα 5.11. Μελέτη φωτοκαταλυτικού κινητικού μοντέλου για το εξεταζόμενο δείγμα, ακολουθώντας ένα ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο μετά από φωτοκαταλυτικά πειράματα υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας.

Επιπλέον, η κινητική των φωτοκαταλυτικών δοκιμών μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης, που περιγράφεται παρακάτω (Εξίσωση 5.11) [23]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.11)$$

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

Σε αντίθεση με την κινητική ψευδο-πρώτης τάξης (Εικόνα 5.11), οι τιμές R^2 της κινητικής μελέτης ψευδο-δεύτερης τάξης (Εικόνα 5.12) είναι χαμηλότερες (Πίνακας 5.5).



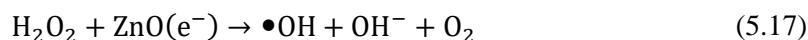
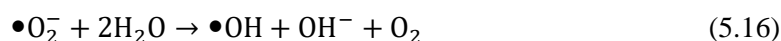
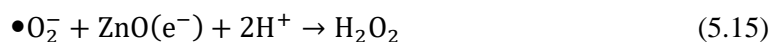
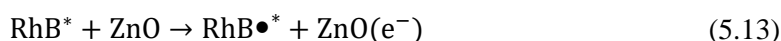
Εικόνα 5.12. Μελέτη φωτοκαταλυτικού κινητικού μοντέλου για το εξεταζόμενο δείγμα, ακολουθώντας ένα ψευδο-δεύτερης τάξης μοντέλο μετά από φωτοκαταλυτικά πειράματα υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας.

Πίνακας 5.5. Κινητικές παράμετροι των εξεταζόμενων σκονών κατά τις φωτοκαταλυτικές δοκιμές υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας.

Δείγμα	Κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης		Κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης	
	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$)	R^2
ZnO	0.065	0.989	0.226	0.337

5.5.2.2. Μελέτη φωτοκαταλυτικού μηχανισμού

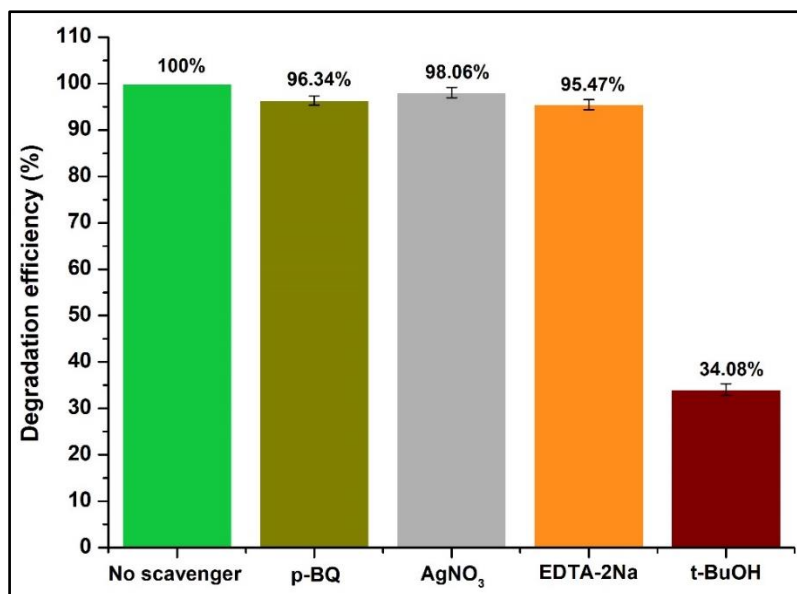
Η φωτοκαταλυτική διεργασία αποδόμησης της χρωστικής RhB μπορεί να περιγραφεί ως ακολούθως (Εξισώσεις 5.12-5.17) [1]:



Στη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, διάφορα βασικά οξειδωτικά είδη, όπως ρίζες υπεροξειδίου ($\bullet\text{O}_2^-$), ηλεκτρόνια (e^-), οπές (h^+) και ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) έχουν σημαντικές συνεισφορές. Για να αποκτηθούν βαθύτερες γνώσεις για τον θεμελιώδη φωτοκαταλυτικό μηχανισμό, διεξήχθησαν εκτενείς έρευνες, προκειμένου να εντοπιστούν τα ενεργά είδη που εμπλέκονται. Για να επιτευχθεί αυτό, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραμάτων για τον καθορισμό και τη σύλληψη του συγκεκριμένου είδους. Συγκεκριμένα, p-βενζοκινόνη (p-BQ), νιτρικός άργυρος (AgNO_3), δινάτριο άλας αιθυλοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA-2Na) και t-βουτανόλη (t-BuOH) εισήχθησαν στο διάλυμα της χρωστικής RhB. Αυτές οι ουσίες χρησιμοποιήθηκαν για την επιλεκτική παγίδευση και αναγνώριση των ριζών υπεροξειδίου ($\bullet\text{O}_2^-$), των ηλεκτρονίων (e^-), των οπών (h^+) και των ριζών υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$), αντίστοιχα [24].

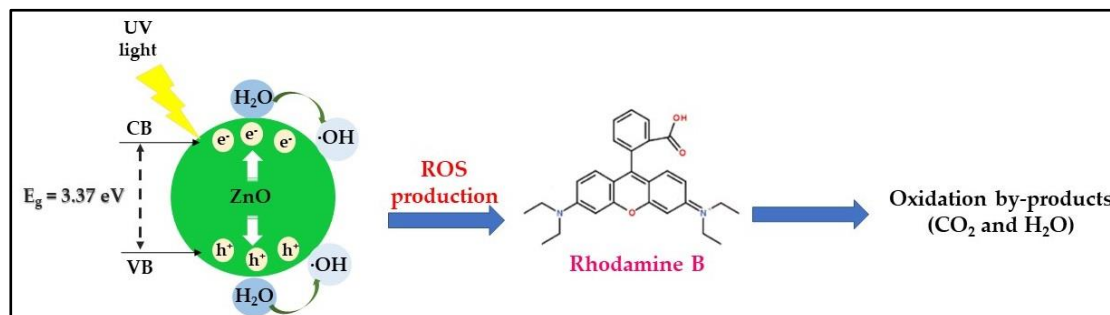
Σύμφωνα με τα ευρήματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.13, η απόδοση αποδόμησης της RhB του εξεταζόμενου δείγματος ZnO υπέστη σημαντική μείωση στο 34.08 ± 1.25 % κατά την προσθήκη t-BuOH στο διάλυμα αντίδρασης. Αυτά τα δεδομένα παρείχαν επιβεβαίωση ότι οι ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) άσκησαν βασική επίδραση στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB. Επιπλέον, η συμπερίληψη p-BQ, AgNO_3 ή EDTA-2Na στο διάλυμα φωτοκαταλυτικής αντίδρασης οδήγησε σε μείωση της αποτελεσματικότητας αποδόμησης της RhB από 100% σε 96.34 ± 1.01 %, 98.06 ± 1.13 % και 95.47 ± 1.08 % αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι οι ρίζες

υπεροξειδίου ($\bullet\text{O}_2^-$), τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια (e^-) και οι οπές (h^+) δεν ήταν τα κύρια δραστικά είδη που ενεπλάκησαν στη διαδικασία.



Εικόνα 5.13. Πειράματα ανίχνευσης ριζών για την αποδόμηση της RhB παρουσία του εξεταζόμενου δείγματος ZnO υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας.

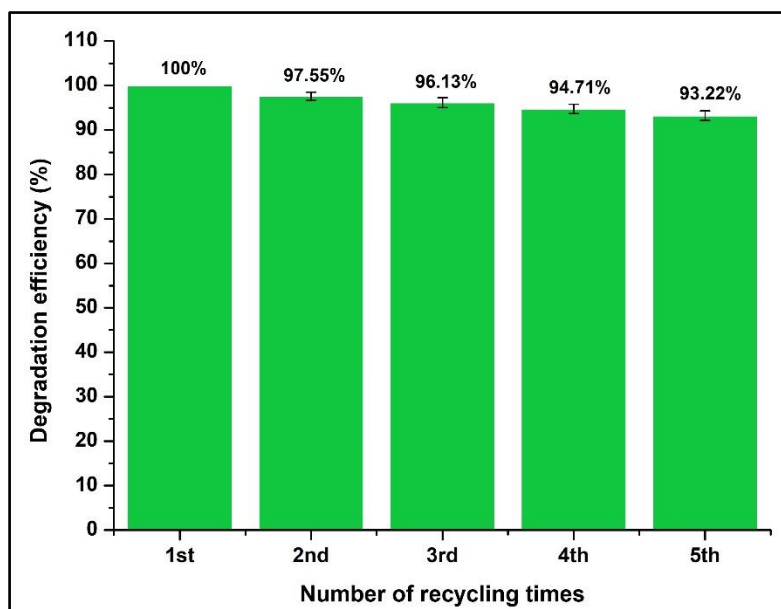
Με βάση τα ανωτέρω αποτελέσματα, προτείνεται ένας πιθανός μηχανισμός, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.14. Όταν εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία, το ZnO διεγείρεται, οδηγώντας στην ταυτόχρονη παραγωγή e^- και h^+ . Οι οπές βρίσκονται στη ζώνη σθένους (VB), ενώ τα ηλεκτρόνια βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας (CB). Τα ηλεκτρόνια στη CB συμμετέχουν εύκολα σε αντιδράσεις με διαλυμένο O_2 σε H_2O , οδηγώντας στη δημιουργία ριζών $\bullet\text{O}_2^-$, H_2O_2 ή $\bullet\text{OH}$. Ταυτόχρονα, οι φωτοπαραγόμενες h^+ στη VB είναι σε θέση να αλληλεπιδράσουν άμεσα με ιόντα OH^- ή μόρια H_2O , που είναι συνδεδεμένα στην επιφάνεια, οδηγώντας στο σχηματισμό ριζών $\bullet\text{OH}$. Αυτά τα εξαιρετικά δραστικά είδη, όπως οι ρίζες $\bullet\text{OH}$, επιτίθενται στα μόρια της RhB μέχρι να επιτευχθεί πλήρης αποδόμηση, προάγοντας τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των ζευγών e^- - h^+ και, ως αποτέλεσμα, ενισχύοντας τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.



Εικόνα 5.14. Προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός του εξεταζόμενου δείγματος ZnO προς την αποδόμηση της RhB υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας.

5.5.2.3. Μελέτη επαναχρησιμοποίησης

Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.15, η ικανότητα του εξεταζόμενου δείγματος ZnO να επαναχρησιμοποιηθεί αποδείχθηκε, υποβάλλοντάς το σε έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για πέντε διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους (ποσότητα καταλύτη = 5 mg, pH = 6.43 ± 0.01 , $C_{0(\text{RhB})} = 10 \text{ mg/L}$).



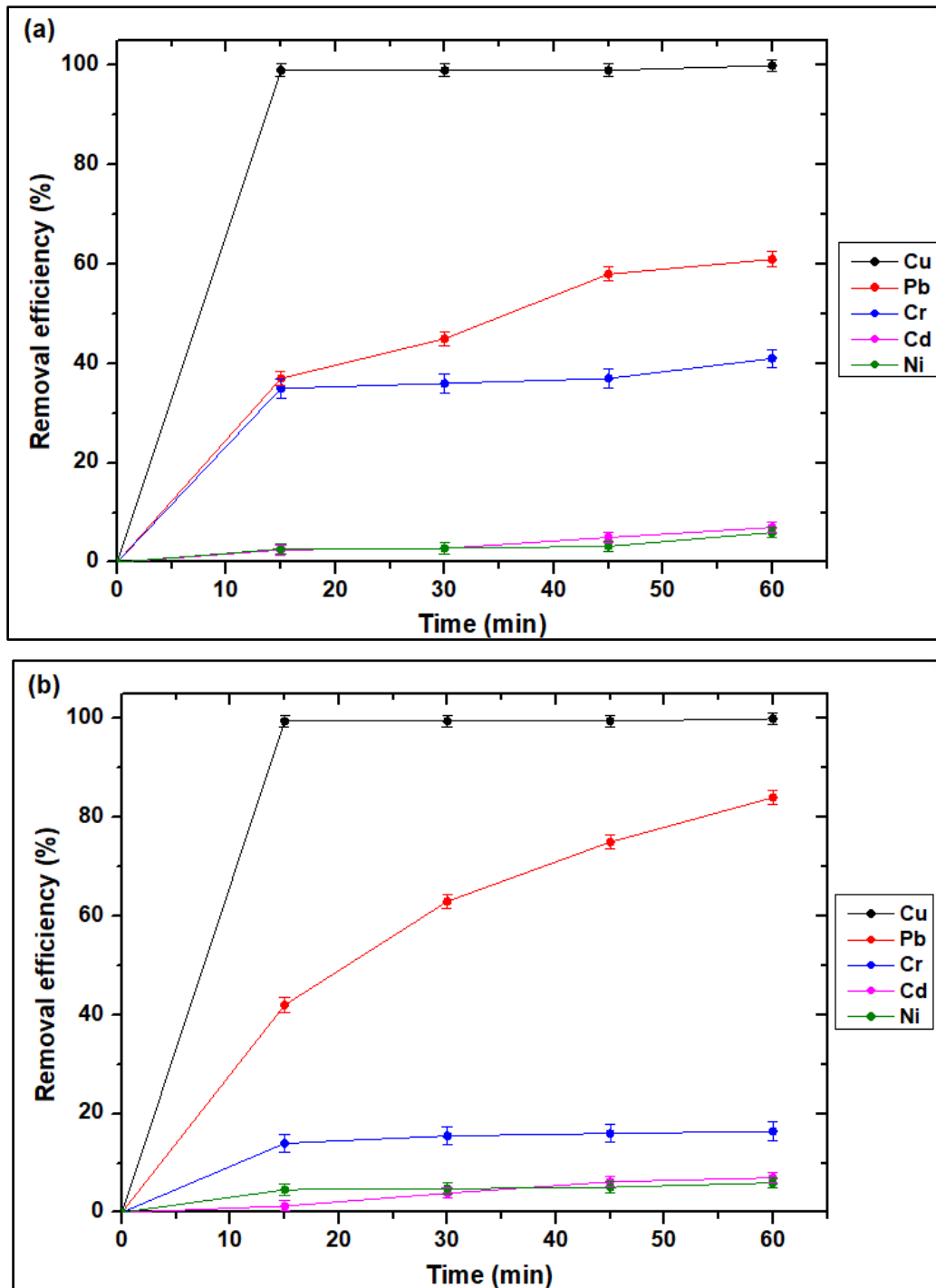
Εικόνα 5.15. Αποδοτικότητα επαναχρησιμοποίησης εξεταζόμενου δείγματος ZnO μετά από 5 πειραματικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους.

Μετά από κάθε κύκλο αποδόμησης, το δείγμα υποβλήθηκε σε επεξεργασία με φυγοκέντρηση και πολλαπλές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, υποβλήθηκε σε ξήρανση σε φούρνο κενού στους 70°C για 24 h, ως την προετοιμασία του για την επόμενη δοκιμή, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία [25]. Είναι σημαντικό ότι το εξεταζόμενο δείγμα ZnO εμφάνισε αξιοσημείωτη αντοχή στην αποδόμηση υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, παρουσιάζοντας μείωση $\approx 7\%$ ($6.78 \pm 0.91\%$) στη φωτοκαταλυτική του απόδοση μετά από πέντε διαδοχικούς κύκλους. Αυτά τα ευρήματα παρέχουν απόδειξη της ισχυρής σταθερότητας του παραγόμενου φωτοκαταλύτη ZnO στη διαδικασία της κυκλικής φωτοκατάλυσης.

5.5.3. Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από νανοσωματίδια ZnO

Η αποτελεσματικότητα των νανοσωματιδίων ZnO που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης των εξεταζόμενων ιόντων βαρέων μετάλλων τόσο υπό την επίδραση ορατής όσο και υπεριώδους ακτινοβολίας, παρουσιάζεται στα διαγράμματα της Εικόνας 5.16a και 5.16b, αντίστοιχα. Γενικά, τα νανοσωματίδια ZnO ήταν σε θέση να απομακρύνουν τα ιόντα των βαρέων μετάλλων με διαφορετικές αποδόσεις

μετά από ακτινοβόληση 1 h υπό την επίδραση των δύο χρησιμοποιούμενων πηγών ακτινοβολίας, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.6.



Εικόνα 5.16. Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των ιόντων Cu, Pb, Cr, Cd και Ni σε υδατικά διαλύματα νανοσωματιδίων ZnO υπό την επίδραση (a) ορατής και (b) UV ακτινοβολίας μετά το πέρας 1 h.

Πίνακας 5.6. Απόδοση απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων μετά από 1 h υπό την επίδραση ορατής και UV ακτινοβολίας.

Εξεταζόμενο ιόν βαρέως μετάλλου	Απόδοση απομάκρυνσης (%)	
	Επίδραση ορατής ακτινοβολίας	Επίδραση υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας
Cu ²⁺	100	100
Pb ²⁺	62.7	85.2
Cr ⁶⁺	43.4	14.8
Cd ²⁺	6.6	7.2
Ni ²⁺	5.2	6.1

Μερικές υποθέσεις σχετικά με τους ισχύοντες μηχανισμούς απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων από τα μελετώμενα νανοσωματίδια, λαμβάνοντας υπόψη και τα δεδομένα, όπως προέκυψαν στα ληφθέντα διαγράμματα, είναι οι ακόλουθοι:

- Μη απόκριση στον τύπο της πηγής ακτινοβολίας (οπτική πηγή διέγερσης): Τα νανοσωματίδια ZnO επέδειξαν εξαιρετική απόδοση απομάκρυνσης των ιόντων Cu²⁺ (100%) και μειωμένη απόδοση απομάκρυνσης των ιόντων Cd²⁺ και Ni²⁺ (<8%), ανεξάρτητα από τον τύπο της πηγής ακτινοβολίας. Καθώς η ενέργεια της ορατής ακτινοβολίας ήταν ανεπαρκής, ώστε τα νανοσωματίδια ZnO να παράγουν ζεύγη ηλεκτρονίων/οπών για φωτο-αναγωγή/φωτο-οξειδωση, η απομάκρυνση αυτών των μεταλλικών ιόντων από τα εξεταζόμενα νανοσωματίδια πιθανά οφειλόταν σε μια διεργασία φυσιο-ρόφησης.
- Απόκριση στον τύπο της πηγής ακτινοβολίας (οπτική πηγή διέγερσης): Τα νανοσωματίδια ZnO σημείωσαν μέτριο ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων Pb²⁺ μέσω της διεργασίας της φυσιο-ρόφησης υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας της τάξης του 62.7%. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης αυξήθηκε στο 85.2% υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας. Αυτό το αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης θα μπορούσε να οφείλεται στη συνδυαστική δράση φυσιο-ρόφησης και φωτοκαταλυτικής αναγωγής υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ακόμη, τα νανοσωματίδια ZnO εμφάνισαν μέτρια αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των ιόντων Cr⁶⁺ από το διάλυμα, σημειώνοντας ποσοστό ίσο με περίπου 43.4%, υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, μέσω της διεργασίας της φυσιο-ρόφησης. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μειώθηκε δραστικά στο 14.8% υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.

Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων από τα νανοσωματίδια ZnO σε υδατικά διαλύματα συζητείται εκτενέστερα στις παραγράφους που ακολουθούν, αφού συλλέχθηκαν περισσότερα αποτελέσματα, μέσω των εκτενέστερων αναλύσεων. Με βάση αυτά

τα αποτελέσματα, οι πιθανοί μηχανισμοί απομάκρυνσης των ιόντων βαρέων μετάλλων συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.7).

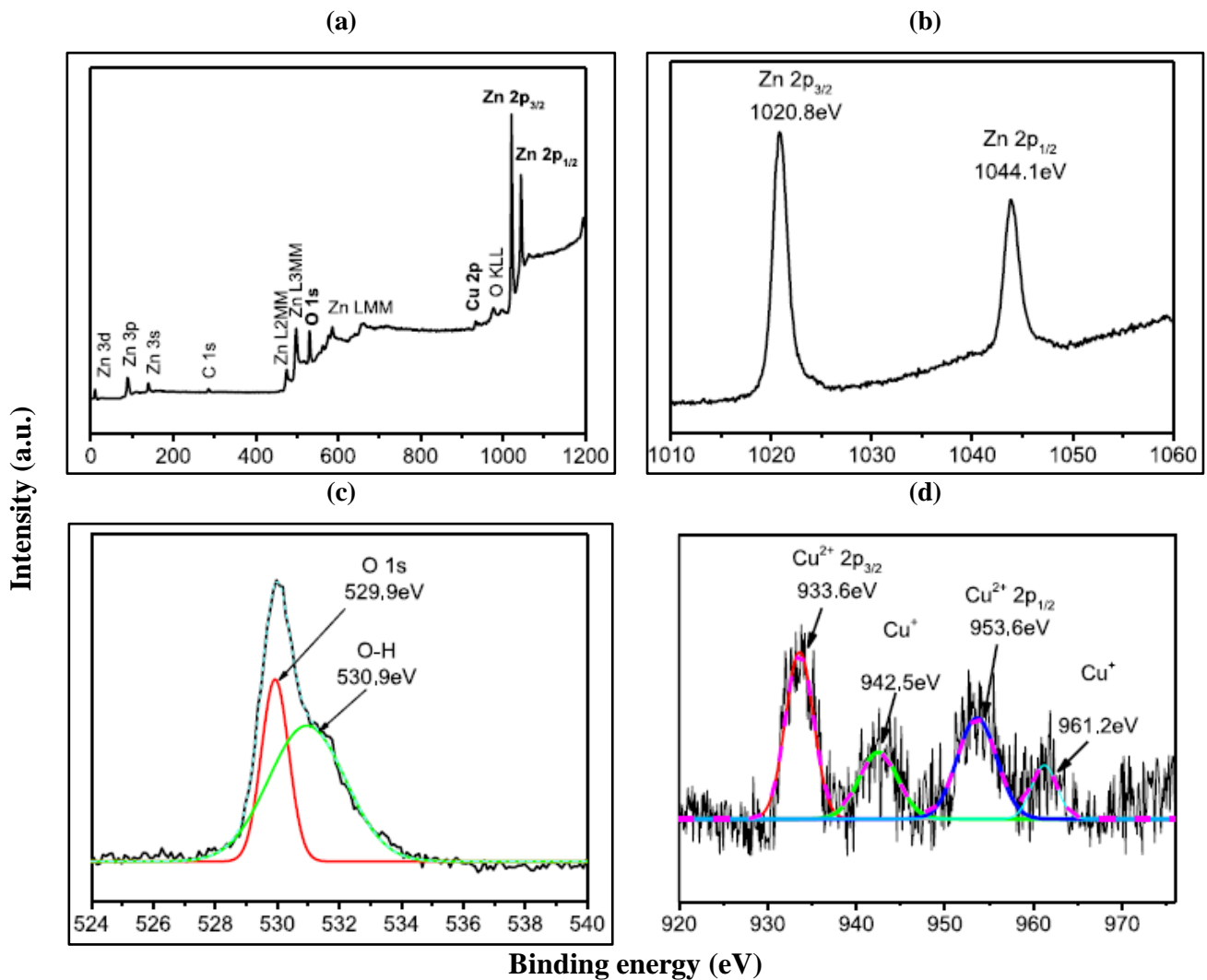
Πίνακας 5.7. Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων υπό την επίδραση ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία νανοσωματιδίων ZnO και πιθανός μηχανισμός.

Ιόντα βαρέων μετάλλων	Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης		Πιθανός μηχανισμός απομάκρυνσης*
	Ορατή ακτινοβολία	UV ακτινοβολία	
Cr ⁶⁺	Μέτρια	Μειωμένη	A + R/O
Pb ²⁺	Μέτρια	Καλή	A + R/O
Cu ²⁺	Καλή	Καλή	A
Cd ²⁺	Μειωμένη	Μειωμένη	A
Ni ²⁺	Καλή	Καλή	A

*A = προσρόφηση, R = αναγωγή, O = οξείδωση

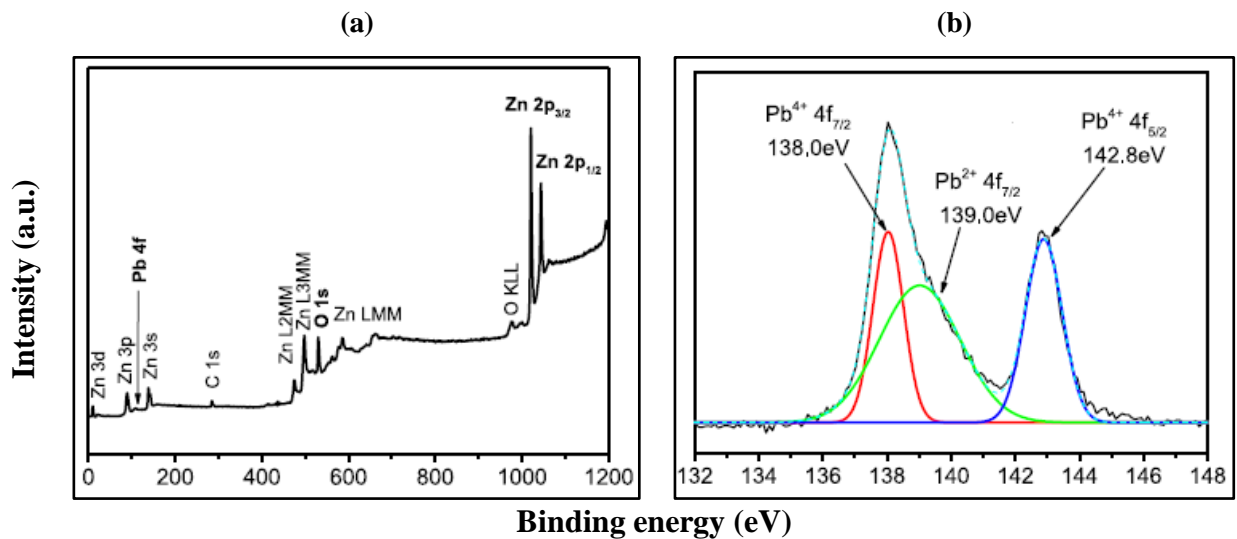
5.5.3.1. Ανάλυση XPS υβριδικών νανοσωματιδίων μετάλλων-ZnO (M-ZnO)

Ο σχηματισμός μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων στα εξεταζόμενα νανοσωματίδια ZnO μετά την απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας αξιολογήθηκε περαιτέρω χρησιμοποιώντας ανάλυση XPS. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.17α, ανιχνεύθηκε ψευδάργυρος (Zn), οξυγόνο (O), χαλκός (Cu) και άνθρακας (C). Η υψηλή κορυφή των Zn 2p και O 1s έδειξε την υψηλή περιεκτικότητα σε Zn και O, σε σύγκριση με τα Cu και C. Η παρουσία της κορυφής C 1s με ενέργεια δέσμευσης ίση με 284.6 eV οφειλόταν στην ύπαρξη επιφανειακού άνθρακα. Η Εικόνα 5.17b παρουσιάζει τα φάσματα υψηλής ανάλυσης των Zn 2p_{3/2} και Zn 2p_{1/2}, με ενέργεια δέσμευσης της τάξης των 1020.8 eV και 1044.1 eV του ZnO, αντίστοιχα. Το υψηλής ανάλυσης φάσμα O 1s παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.17c. Θα μπορούσε να αποσυνελιχθεί σε δύο κορυφές στα 529.9 eV και 530.9 eV, οι οποίες αποδίδονται στο O²⁻ του ZnO ή του CuO και στο απορροφούμενο νερό, αντίστοιχα. Στην Εικόνα 5.17d, οι δύο κορυφές Cu 2p βρίσκονται στα 933.6 eV και 953.6 eV. Το χάσμα μεταξύ Cu 2p_{3/2} και Cu 2p_{1/2} είναι περίπου 20 eV, το οποίο συμφωνεί με το πρότυπο φάσμα CuO [37]. Η παρουσία κορυφών Cu στα 942.5 eV και 961.2 eV θα μπορούσε να αποδοθεί στη φάση Cu₂O [38].



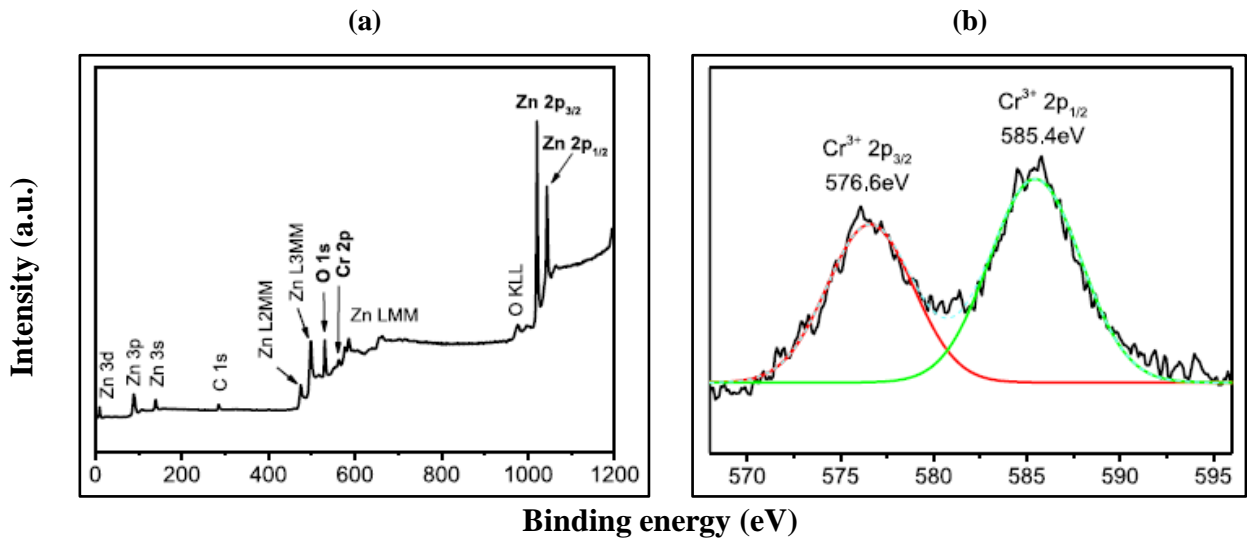
Εικόνα 5.17. Φάσματα XPS υβριδικών νανοσωματιδίων Cu-ZnO. (α) Ευρύ φάσμα και φάσματα υψηλής ανάλυσης (β) Zn 2p, (γ) O 1s και (δ) Cu 2p.

Η Εικόνα 5.18a αποδεικνύει την παρουσία των στοιχείων Zn, O και Pb στα υβριδικά νανοσωματίδια Pb-ZnO, όπως αναμένεται. Η υψηλή ανάλυση του φάσματος Pb 4f (Εικόνα 5.18b) εμφάνισε δύο κύριες κορυφές στα 138.0 eV και 142.8 eV, που θα μπορούσαν να αποδοθούν στην ενέργεια δέσμησης των Pb 4f_{7/2} και Pb 4f_{3/2} του PbO₂, αντίστοιχα [39-40]. Επιπλέον, η κορυφή με κέντρο στα 139.0 eV αντιστοιχεί στο κατιόν Pb²⁺ που σχετίζεται με το σχηματισμό Pb(OH)₂ ή PbO.



Εικόνα 5.18. (α) Ευρύ φάσμα XPS και (β) φάσμα υψηλής ανάλυσης υβριδικών νανοσωματιδίων Pb-ZnO.

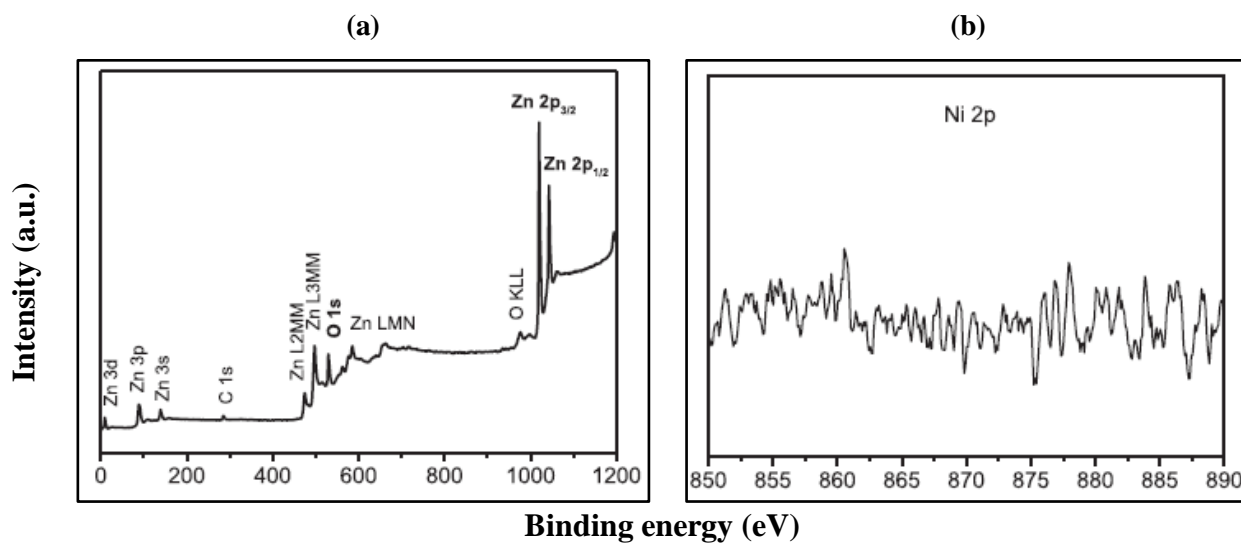
Σύμφωνα με το φάσμα XPS της Εικόνας 5.19α, τα υβριδικά νανοσωματίδια Cr-ZnO αποτελούνταν κυρίως από τα στοιχεία Zn, O και Cr. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.19β, το φάσμα Cr 2p παρουσιάζει δύο τροχιακά split spin στα 576.6 eV για το Cr 2p_{3/2} και στα 585.4 eV για το Cr 2p_{1/2}, που αντιστοιχούν στην Cr³⁺ κατάσταση οξείδωσης [41].



Εικόνα 5.19. (α) Ευρύ φάσμα XPS και (β) φάσμα υψηλής ανάλυσης υβριδικών νανοσωματιδίων Cr-ZnO.

Αντίθετα, η Εικόνα 5.20α παρουσιάζει το φάσμα XPS των υβριδικών νανοσωματιδίων Ni-ZnO, το οποίο παρουσιάζει μόνο τα στοιχεία Zn και O. Η ενέργεια δέσμησης Ni 2p δεν ανιχνεύτηκε στα φάσματα υψηλής ανάλυσης, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.20β. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή απόδοση απομάκρυνσης του ιόντος Ni(II) από το διάλυμα. Η ανάλυση

XPS των υβριδικών νανοσωματιδίων Cd-ZnO δεν πραγματοποιήθηκε, λόγω της κακής απόδοσης απομάκρυνσής του από τα εξεταζόμενα νανοσωματίδια ZnO.



Εικόνα 5.20. (α) Ευρύ φάσμα XPS και (β) φάσμα υψηλής ανάλυσης υβριδικών νανοσωματιδίων Ni-ZnO.

5.5.3.2. Μηχανισμοί αφαίρεσης ιόντων βαρέων μετάλλων από σωματίδια ZnO

Με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν, προτείνονται δύο πιθανοί τύποι μηχανισμών απομάκρυνσης των ιόντων βαρέων μετάλλων από τα εξεταζόμενα νανοσωματίδια ZnO, και συγκεκριμένα οι ακόλουθοι:

- φυσιο-ρόφηση, και
- αναγωγή/οξείδωση από φωτοπαραγόμενα ζεύγη e^-h^+ .

Φυσιο-ρόφηση

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων ζ-δυναμικού, τα νανοσωματίδια ZnO παρουσιάζουν αρνητικό φορτίο τιμής ίσης με -46.4 mV (Εικόνα 5.6b). Η αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO οφείλεται κυρίως στις ομάδες OH^- κατά τη διάρκεια της συνθετικής διαδικασίας [42]. Αυτές οι ομάδες OH^- έγιναν οι ενεργές ροφητικές θέσεις. Ως αποτέλεσμα, τα θετικά φορτισμένα ιόντα των βαρέων μετάλλων στο υδατικό διάλυμα έτειναν να αντιδρούν με τις αρνητικά φορτισμένες ομάδες OH^- , οδηγώντας στο σχηματισμό ενός λεπτού υμενίου στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO, παρατήρηση που έχει επαληθευτεί και από τη διεθνή βιβλιογραφία [43]. Καθώς η διαδικασία ρόφησης περιοριζόταν από τον αριθμό των αρνητικών ροφητικών θέσεων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO, η απόδοση ρόφησης ήταν συνήθως χαμηλή και μπορεί να έφτανε σε ένα επίπεδο κορεσμού μετά από ένα χρονικό διάστημα. Δεδομένου ότι η ενέργεια της ορατής ακτινοβολίας ήταν ανεπαρκής για να προκαλέσει τα νανοσωματίδια ZnO να δημιουργήσουν ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών, η

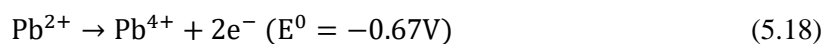
απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από το διάλυμα με τη χρήση των εξεταζόμενων νανοσωματίδια ZnO πραγματοποιήθηκε μέσω της διαδικασίας της φυσιο-ρόφησης. Επιπλέον, η απομάκρυνση των ιόντων Cd^{2+} και Ni^{2+} από τα νανοσωματίδια ZnO υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας κατηγοριοποιήθηκε επίσης σε αυτόν τον τύπο μηχανισμού, καθώς δεν παρατηρήθηκε εμφανής μεταβολή στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσής τους.

Αναγωγή/οξειδωση από φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών

Η αναγωγή έλαβε χώρα όταν το δυναμικό οξειδο-αναγωγής του μετάλλου ήταν πιο θετικό από το επίπεδο e_{CB}^- των νανοσωματιδίων ZnO. Θεωρητικά, τα μεταλλικά ιόντα που αναμενόταν να υποστούν αναγωγή είναι ιόντα Cr^{6+} και Cu^{2+} . Η οξειδωση των μεταλλικών ιόντων λαμβάνει χώρα επιλεκτικά όταν το δυναμικό οξειδωσης είναι λιγότερο θετικό από το επίπεδο h_{VB}^+ [44]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η οξειδωση παρατηρήθηκε στα ιόντα Pb^{2+} . Αξίζει να αναφερθεί ότι όσο είναι διαθέσιμη η κατάλληλη πηγή οπτικής διέγερσης, πολλά ηλεκτρόνια και οπές θα μπορούσαν να δημιουργούνται συνεχώς για την αναγωγή ή την οξειδωση μεταλλικών ιόντων. Έτσι, τα οξείδια μετάλλων/μέταλλα θα μπορούσαν να εμφανιστούν με τη μορφή λεπτού υμενίου στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO ή ως σωματίδια που είτε εναποτίθενται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO είτε στο διάλυμα.

Εν συντομία, τα ιόντα βαρέων μετάλλων απομακρύνθηκαν από τα νανοσωματίδια ZnO είτε μέσω ενός από τους προαναφερθέντες μηχανισμούς είτε μέσω συνδυασμού των μηχανισμών αυτών ανάλογα με τα διαθέσιμα μεταλλικά ιόντα και τον τύπο της πηγής ακτινοβολίας. Για παράδειγμα, τα ιόντα Cu^{2+} απομακρύνθηκαν πλήρως εντός 15 min υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.16a. Ο σχηματισμός CuO στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO υποδηλώνει ότι τα ιόντα Cu^{2+} ενυδατώθηκαν και σχημάτισαν ιόντα $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Αυτά τα ιόντα αντέδρασαν περαιτέρω με ιόντα OH^- μέσω αλληλεπιδράσεων Lewis, οδηγώντας στο σχηματισμό CuO μέσω ρόφησης [43]. Η απομάκρυνση των ιόντων Cu(II) από τον εξεταζόμενο φωτοκαταλύτη υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας έλαβε χώρα μέσω αναγωγής, λόγω του γεγονότος ότι το δυναμικό αναγωγής του $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ είναι ίσο με +0.15 V [45].

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.16a και 5.16b, τα νανοσωματίδια ZnO επέδειξαν μέτρια αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των ιόντων Pb^{2+} υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, αλλά εξαιρετική απόδοση υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα ιόντα Pb^{2+} αντέδρασαν με ιόντα OH^- , σχηματίζοντας $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Με την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία, η απομάκρυνση των ιόντων Pb(II) βελτιώθηκε μέσω φωτο-οξειδωσης των ιόντων Pb^{2+} . Τα ιόντα Pb^{2+} θα μπορούσαν επίσης να οξειδωθούν με τη σύλληψη οπών ή ριζών $\bullet\text{OH}$, που υπάρχουν στο διάλυμα και να αντιδράσουν με τα διαλυμένα ιόντα O^{2-} για να σχηματίσουν PbO_2 , όπως περιγράφεται από την Εξίσωση (5.18) [46]:



Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του Cr^{6+} υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας ήταν πολύ υψηλότερη από αυτή που παρατηρήθηκε κατά την ακτινοβόληση υπό υπεριώδη ακτινοβολία. Εκτός από την ρόφηση των ιόντων Cr^{6+} στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των νανοσωματιδίων ZnO , η απομάκρυνση των ιόντων Cr^{6+} ενισχύθηκε επίσης με το σχηματισμό Cr_2O_3 . Αντίθετα, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των ιόντων Cr^{6+} από τα νανοσωματίδια ZnO παρουσίασε σημαντική μείωση υπό την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία. Θεωρητικά, η αναγωγή των ιόντων Cr^{6+} σε ιόντα Cr^{3+} από φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια από τα νανοσωματίδια ZnO υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας ήταν δυνατή [46]. Έτσι, μερικά από τα ιόντα Cr^{6+} ανήχθησαν σε ιόντα Cr^{3+} . Ωστόσο, αμφότερα τα ιόντα Cr^{6+} και τα ιόντα Cr^{3+} εξακολουθούσαν να υπάρχουν στο διάλυμα. Επομένως, ο συνολικός αριθμός των ιόντων Cr στο διάλυμα μειώθηκε ελαφρώς, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις με χρήση ICP-OES.

Κακή απόδοση απομάκρυνσης των ιόντων Cd^{2+} και Ni^{2+} από τα νανοσωματίδια ZnO παρατηρήθηκε τόσο υπό την επίδραση UV όσο και ορατής ακτινοβολίας. Η υπεριώδης ακτινοβολία δεν προκάλεσε σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση των ιόντων Cd^{2+} και Ni^{2+} , σε σύγκριση με τα άλλα εξεταζόμενα ιόντα. Το αρνητικό τυπικό δυναμικό αναγωγής των Ni^{2+}/Ni και Cd^{2+}/Cd είναι -0.43V και -0.25V , αντίστοιχα [47-48]. Κατά συνέπεια, η φωτοχημική αναγωγή των ιόντων Cd^{2+} και Ni^{2+} δεν ήταν σε θέση να λάβει χώρα. Η μειωμένη απομάκρυνση των ιόντων Cd^{2+} και Ni^{2+} (<8%) θα μπορούσε επομένως να οφείλεται στην ρόφηση ιόντων Cd^{2+} και Ni^{2+} στις αρνητικά φορτισμένες επιφανειακές θέσεις του ZnO [49].

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5^ο)

- [1]. Gatou, M.-A.; Lagopati, N.; Vagena, I.-A.; Gazouli, M.; Pavlatou, E.A. (2023). ZnO nanoparticles from different precursors and their photocatalytic potential for biomedical use. *Nanomaterials* 2023, 13, 122. <https://doi.org/10.3390/nano13010122>
- [2]. Gatou, M.-A.; Kontoliou, K.; Volla, E.; Karachalios, K.; Raptopoulos, G.; Paraskevopoulou, P.; Lagopati, N.; Pavlatou, E.A. (2023) Optimization of ZnO nanoparticles' synthesis via precipitation method applying taguchi robust design. *Catalysts* 2023, 13, 1367. <https://doi.org/10.3390/catal13101367>
- [3]. Tsoukleris, D.S., Gatou, M.-A., Lagopati, N., Sygellou, L., Christodouleas, D.C., Falaras, P., Pavlatou, E.A. (2023). Chemically modified TiO₂ photocatalysts as an alternative disinfection approach for municipal wastewater treatment plant effluents. *Water*, 15, 2052. <https://doi.org/10.3390/w15112052>.
- [4]. Sharma, M., Singh, J., Hazra, S., Basu, S. (2019). Adsorption of heavy metal ions by mesoporous ZnO and TiO₂@ZnO monoliths: Adsorption and kinetic studies. *Microchemical Journal*, 145, 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.026>
- [5]. Ismail, A.M.; Menazea, A.A.; Kabary, H.A.; El-Sherbiny, A.E.; Samy, A. (2019). The influence of calcination temperature on structural and antimicrobial characteristics of zinc oxide nanoparticles synthesized by sol-gel method. *J. Mol. Struct.*, 1196, 332-337. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.06.084>
- [6]. Limón-Rocha, I., Guzmán-González, C.A., Anaya-Esparza, L.M., Romero-Toledo, R., Rico, J.L., González-Vargas, O.A., Pérez-Larios, A. (2022). Effect of the precursor on the synthesis of ZnO and its photocatalytic activity. *Inorganics*, 10, 16. <https://doi.org/10.3390/inorganics10020016>
- [7]. Levin, A.A., Narykova, M.V., Lihachev, A.I., Kardashev, B.K., Kadomtsev, A.G., Brunkov, P.N., Panfilov, A.G., Prasolov, N.D., Sultanov, M.M., Kuryanov, V.N., Tyshkevich, V.N. (2021). Modification of the structural, microstructural, and elastoplastic properties of aluminum wires after operation. *Metals*, 11, 1955. <https://doi.org/10.3390/met11121955>.
- [8]. Rafaja, D.; Wüstefeld, C.; Dopita, M.; Motylenko, M.; Baehtz, C. (2014). Capability of X-ray diffraction for the study of microstructure of metastable thin films. *IUCrJ*, 1 (6), 446-456. <https://doi.org/10.1107/S2052252514021484>
- [9]. Al-Ariki, S.; Yahya, N.A.A.; Al-A'nsi, S.A.; Jumali, M.H.H.; Jannah, A.N.; Abd-Shukor, R. (2021). Synthesis and comparative study on the structural and optical properties of ZnO doped with Ni and Ag nanopowders fabricated by sol-gel technique. *Sci. Rep.*, 11, 11948. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91439-1>

- [10]. Cuscó, R.; Alarcón-Lladó, E.; Ibáñez, J.; Artús, L.; Jiménez, J.; Wang, B.; Callahan, M.J. (2007). Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 75 (16), 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202>
- [11]. Kahouli, M.; Tounsi, N.; Mzabi, N.; Guermazi, H.; Guermazi, S. (2018). Enhanced structural and optical properties of ZnO nanopowder with tailored visible luminescence as a function of sodium hydroxide to zinc sulfate mass ratio. *Adv. Powder Technol.*, 29 (2), 325-332. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.11.019>
- [12]. Kaningini, G.A.; Azizi, S.; Nyoni, H.; Nixwel Mudau, F.; Mohale, K.C.; Maaza, M. (2022). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using bush tea (*Athrixia phylicoides* DC) natural extract: assessment of the synthesis process. *F1000Research*, 10, 1077. <https://doi.org/10.12688/f1000research.73272.4>
- [13]. Al-Arjan, W.S. (2022). Zinc oxide nanoparticles and their application in adsorption of toxic dye from aqueous solution. *Polymers*, 14, 3086. <https://doi.org/10.3390/polym14153086>
- [14]. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.; Olivier, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87 (9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [15]. Turcu, E.; Coromelci, C.G.; Harabagiu, V.; Ignat, M. (2023). Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ for the degradation of congo red dye by adjusting the ultrasonication regime applied in its synthesis procedure. *Catalysts*, 13, 345. <https://doi.org/10.3390/catal13020345>
- [16]. Wang, Y.; Li, X.; Wang, N.; Quan, X.; Chen, Y. (2008). Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities. *Sep. Purif. Technol.*, 62 (3), 727-732. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.035>
- [17]. Sun, H.; Yu, Y.; Luo, J.; Ahmad, M.; Zhu, J. (2012). Morphology-controlled synthesis of ZnO 3D hierarchical structures and their photocatalytic performance. *CrystEngComm.*, 14, 8626-8632. <https://doi.org/10.1039/C2CE26157J>
- [18]. Ghica, D.; Vlaicu, I.D.; Stefan, M.; Nistora, L.C.; Nistor, S.V. (2016). On the agent role of Mn²⁺ in redirecting the synthesis of Zn(OH)₂ towards nano-ZnO with variable morphology. *RSC Adv.*, 6, 106732-106741. <https://doi.org/10.1039/C6RA23065B>
- [19]. Sandeep, S.; Koteswara Rao, C.; Vijay Rajesh, A.; Sruthi, T.; Surya Prakash, D.V. (2022). Studies on characterization and optimization parameters of zinc oxide nanoparticles synthesis. *IJCRR*, 14 (3), 6-11. <http://dx.doi.org/10.31782/IJCRR.2022.14302>

- [20]. Manabeng, M.; Mwankemwa, B.S.; Ocaya, R.O.; Motaung, T.E.; Malevu, T.D. (2022). A Review of the impact of zinc oxide nanostructure morphology on perovskite solar cell performance. *Processes*, 10, 1803. <https://doi.org/10.3390/pr10091803>
- [21]. Fu, H.; Pan, C.; Yao, W.; Zhu, Y. (2005). Visible-light-induced degradation of Rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆. *J. Phys. Chem. B*, 109 (47), 22432-22439. <https://doi.org/10.1021/jp052995j>
- [22]. Kumar, S.S.; Venkateswarlu, P.; Rao, V.R.; et al. (2013). Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. *Int. Nano Lett.*, 3, 30. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-30>
- [23]. Khaghanpour, Z.; Naghibi, S. (2018). Application of the Taguchi approach to optimize ZnO synthesis via hydrothermally assisted sol-gel method. *Turk. J. Chem.*, 42 (2), 20. <https://doi.org/10.3906/kim-1707-69>
- [24]. Hu, X.; Mohamood, T.; Ma, W.; Chen, C.; Zhao, J. (2006). Oxidative decomposition of Rhodamine B dye in the presence of VO²⁺ and/or Pt(IV) under visible light irradiation: N-deethylation, chromophore cleavage, and mineralization. *J. Phys. Chem. B*, 110 (51), 26012-26018. <https://doi.org/10.1021/jp063588q>
- [25]. Sultana, K.A.; Islam, M.D.T.; Silva, J.A.; Turley, R.S.; Hernandez-Viezcas, J.A.; Gardea-Torresdey, J.L.; Noveron, J.C. (2020). Sustainable synthesis of zinc oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutant and generation of hydroxyl radical. *J. Mol. Liq.*, 307, 112931. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112931>
- [26]. Awual, M.R., Khraisheh, M., Alharthi, N.H., Luqman, M., Islam, A., Rezaul Karim, M., Rahman, M.M., Khaleque, M.A. (2018). Efficient detection and adsorption of cadmium (II) ions using innovative nano-composite materials. *Chem. Eng. J.*, 343, 118-127. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.116>
- [27]. Sharma, M., Mishra, A., Mehta, A., Choudhury, D., Basu, S. (2017). Effect of surfactants on the structure and adsorption efficiency of hydroxyapatite nanorods. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 17, 1-11. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.13948>
- [28]. Feng, N., Guo, X., Liang, S. (2009). Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *J. Hazard. Mater.*, 164, 1286-1292. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.096>
- [29]. Bergmann, C.P., Machado, F.M. (Eds.), (2015). *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental & Biological Applications*, Springer.
- [30]. Ho, Y.S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.*, 136, 681-689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>

- [31]. Azarudeen, R.S., Riswan Ahamed, M.A., Subha, R., Burkanudeen, A.R. (2015). Heavy and toxic metal ion removal by a novel polymeric ion-exchanger: synthesis, characterization, kinetics and equilibrium studies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 90, 2170-2179. <https://doi.org/10.1002/jctb.4528>
- [32]. Athar, M., Farooq, U., Aslam, M., Salman, M. (2013). Adsorption of Pb (II) ions onto biomass from *Trifolium resupinatum*: equilibrium and kinetic studies. *Appl Water Sci.*, 3, 665-672. <https://doi.org/10.1007/s13201-013-0115-0>
- [33]. Butt, H.-J., Graf, K., Kappl, M. (2003). *Physics and Chemistry Interfaces*, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Germany.
- [34]. Watson, J. (1999). *Separation methods for waste and environmental applications*. Marcel Dekker, Inc., United States of America.
- [35]. Lei, C., Zhu, X., Zhu, B., Jiang, C., Le, Y., Yu, J. (2017). Superb adsorption capacity of hierarchical calcined Ni/Mg/Al layered double hydroxides for Congo red and Cr (VI) ions. *J. Hazard. Mater.*, 321, 801-811. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.070>
- [36]. Hu, J.-S., Zhong, L.-S., Song, W.-G., Wan, L.-J. (2008). Synthesis of hierarchically structured metal oxides and their application in heavy metal ion removal. *Adv. Mater.*, 20, 2977-2982. <https://doi.org/10.1002/adma.200800623>
- [37]. Zhu, L., Hong, M., & Ho, G. W. (2015). Fabrication of wheat grain textured TiO₂/CuO composite nanofibers for enhanced solar H₂ generation and degradation performance. *Nano Energy*, 11, 28-37.
- [38]. Munawar, K., Mansoor, M. A., Basirun, W. J., Misran, M., Huang, N. M., & Mazhar, M. (2017). Single step fabrication of CuO–MnO–2TiO₂ composite thin films with improved photoelectrochemical response. *RSC advances*, 7 (26), 15885-15893.
- [39]. Yang, W. H., Wang, H. H., Chen, D. H., Zhou, Z. Y., & Sun, S. G. (2012). Facile synthesis of a platinum-lead oxide nanocomposite catalyst with high activity and durability for ethanol electrooxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (47), 16424-16432.
- [40]. Morales, J., Petkova, G., Cruz, M., & Caballero, A. (2004). Nanostructured lead dioxide thin electrode. *Electrochemical and solid-state letters*, 7 (4), A75.
- [41]. Zhou, T., Li, C., Jin, H., Lian, Y., & Han, W. (2017). Effective adsorption/reduction of Cr(VI) oxyanion by halloysite@ polyaniline hybrid nanotubes. *ACS applied materials & interfaces*, 9 (7), 6030-6043.
- [42]. Thein, M. T., Pung, S. Y., Aziz, A., & Itoh, M. (2015). Stacked ZnO nanorods synthesized by solution precipitation method and their photocatalytic activity study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 74, 260-271.

- [43]. Wang, X., Cai, W., Lin, Y., Wang, G., & Liang, C. (2010). Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and selective adsorption performance for environmental remediation. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (39), 8582-8590.
- [44]. Litter, M. I. (2015). Mechanisms of removal of heavy metals and arsenic from water by TiO₂-heterogeneous photocatalysis. *Pure and Applied Chemistry*, 87 (6), 557-567.
- [45]. Bard, A. (2017). *Standard potentials in aqueous solution*. Routledge.
- [46]. Wahyuni, E. T., Aprilita, N. H., Hatimah, H., Wulandari, A. M., & Mudasir, M. (2015). Removal of toxic metal ions in water by photocatalytic method. *American Chemical Science Journal*, 5 (2), 194-201.
- [47]. Ruvarac-Bugarčić, I. A., Šaponjić, Z. V., Zec, S., Rajh, T., & Nedeljković, J. M. (2005). Photocatalytic reduction of cadmium on TiO₂ nanoparticles modified with amino acids. *Chemical physics letters*, 407 (1-3), 110-113.
- [48]. Chenthamarakshan, C. R., Rajeshwar, K., & Wolfrum, E. J. (2000). Heterogeneous photocatalytic reduction of Cr(VI) in UV-irradiated titania suspensions: effect of protons, ammonium ions, and other interfacial aspects. *Langmuir*, 16 (6), 2715-2721.
- [49]. Quaranta, V., Hellström, M., & Behler, J. (2017). Proton-transfer mechanisms at the water-ZnO interface: The role of presolvation. *The journal of physical chemistry letters*, 8 (7), 1476-1483.

Κεφάλαιο 6^ο:

Συμπεράσματα – προτάσεις για μελλοντική έρευνα

6.1. Συμπεράσματα

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, η δημιουργία των νανοσωματιδίων ZnO πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της μεθόδου χημικής καθίζησης. Αυτή η μέθοδος βασίστηκε σε προηγούμενη μελέτη της ομάδας μας, η οποία εφάρμοσε την προσέγγιση Taguchi για τη βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών. Συγκεκριμένα, η βέλτιστη διαδικασία περιλάμβανε τη χρήση διένυδρου οξικού ψευδαργύρου ως πρόδρομη ένωση του ψευδαργύρου σε συγκέντρωση 0.3 M, υδροξείδιο νατρίου ως παράγοντα καθίζησης (συγκέντρωση 1.5 M), και μεθανόλη ως διαλύτη (με τιμή pH 13). Η διαδικασία περιλάμβανε επίσης θερμοκρασία σύνθεσης 70°C, θερμοκρασία ανόπτησης 600°C, χρόνο ανάδευσης 90 min, και ταχύτητα ανάδευσης 700 rpm. Τα παραγόμενα νανοσωματίδια ZnO αξιολογήθηκαν λεπτομερώς, αποκαλύπτοντας μια καθαρή εξαγωνική φάση βουρσίτη, αυξημένη κρυσταλλικότητα (79.83%), μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών (3.29 nm), ενισχυμένη ειδική επιφάνεια (32 m²/g), μέση υδροδυναμική διάμετρο ίση με 27.33 nm (PdI≈0.1) και ενεργειακό διάκενο 3.37 eV, ενώ σε ό,τι αφορά τη μορφολογία τους παρουσίασαν συνδυασμό σφαιρικών και εξαγωνικών δομών.

Αρχικά, εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα των νανοσωματιδίων ZnO στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της οργανικής χρωστικής Ροδαμίνης Β (Rhodamine B-RhB) υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας. Τα νανοσωματίδια ZnO κατάφεραν να αποδιοργανώσουν τη Ροδαμίνη Β κατά 100% εντός 90 min με UV ακτινοβολία, ενώ η αντίδραση φαίνεται να ακολουθεί ψευδο-πρώτης τάξης κινητική, με $R^2=0.989$. Επιπλέον, οι ρίζες •OH εντοπίστηκαν ως τα κύρια δραστικά είδη οξυγόνου που συμμετέχουν στην αποδόμηση της Ροδαμίνης Β. Τέλος, η επαναρησιμοποιήση των νανοσωματιδίων ZnO πέντε φορές έδειξε αμελητέα (περίπου 7%) μείωση της απόδοσης στη φωτοαποδόμηση της εν λόγω οργανικής ένωσης.

Επιπλέον, επιτεύχθηκε επιτυχής αξιολόγηση της απόδοσης των νανοσωματιδίων ZnO ως προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων (Cu²⁺, Pb²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ και Ni²⁺) από υδατικά διαλύματα. Τα εξεταζόμενα νανοσωματίδια απομάκρυναν αποτελεσματικά ιόντα βαρέων μετάλλων, όπως Cu²⁺ και Pb²⁺, παρουσιάζοντας απόδοση >85% υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας έπειτα από έκθεση διάρκειας 1 ώρας. Ωστόσο, κακή απόδοση απομάκρυνσης (<15%) παρατηρήθηκε στην περίπτωση των ιόντων Cr⁶⁺, Cd²⁺ και Ni²⁺. Επιπλέον, ο μηχανισμός απομάκρυνσης των ιόντων Cu²⁺ και Cr⁶⁺ από τα νανοσωματίδια ZnO ήταν η αναγωγή, των ιόντων Pb²⁺ η οξείδωση, ενώ των ιόντων Cd²⁺ και Ni²⁺ η προσρόφηση, υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας. Αντίθετα, η απομάκρυνση αυτών των μεταλλικών ιόντων πραγματοποιήθηκε μέσω του μηχανισμού της προσρόφησης υπό την

επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Έτσι, οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των εξεταζόμενων ιόντων βαρέων μετάλλων από τα νανοσωματίδια ZnO παρουσίασαν άμεση εξάρτηση από το εκάστοτε μεταλλικό ιόν και τον τύπο της πηγής ακτινοβολίας, σε αντίθεση με την κοινή παραδοχή ότι ο τυπικός μηχανισμός απομάκρυνσης είναι αυτός της αναγωγής.

Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω, τα εξεταζόμενα νανοσωματίδια ZnO θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία για τη συνδυασμένη εξάλειψη οργανικών ενώσεων και βαρέων μετάλλων σε εφαρμογές επεξεργασίας λυμάτων και καθαρισμού νερού.

6.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Αρχικά, υπό το φως των ευρημάτων της τρέχουσας μελέτης σχετικά με τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια ZnO υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, αρκετές πτυχές του εγχειρήματος απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση ώστε να προωθηθεί η κατανόησή μας και να βελτιστοποιηθεί η φωτοκαταλυτική διαδικασία.

Συγκεκριμένα, αν και τα νανοσωματίδια ZnO που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη έδειξαν πολλά υποσχόμενη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, η διερεύνηση της επίδρασης διαφορετικών συνθηκών κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία και η ενσωμάτωση άλλων προσμίξεων (μετάλλων ή/και αμετάλλων) μπορεί ενδεχομένως να ενισχύσει τη φωτοκαταλυτική απόδοση του υλικού. Η ανάπτυξη νέων σύνθετων δομών θα μπορούσε επίσης να διερευνηθεί για να μεγιστοποιηθεί η απορρόφηση φωτός και να προωθηθεί ο διαχωρισμός φορτίου. Ταυτόχρονα, διαφορετικές πηγές φωτός θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν, ώστε να μελετηθεί η ενδεχόμενη καλύτερη αποδοτικότητα της διεργασίας κάτω από διαφορετικές πηγές ακτινοβολίας και παρουσίας διαφορετικών οργανικών ρύπων (π.χ. Rhodamine 6G, φαινολικές ενώσεις, κτλ.) ή/και φαρμακευτικών προϊόντων (π.χ. Ciprofloxacin, κτλ.). Ακόμη, η διεξαγωγή πειραμάτων φωτοκαταλυτικής αποδόμησης χρησιμοποιώντας πραγματικά, βιομηχανικά δείγματα νερού ή/και λύματα, που περιέχουν πολύπλοκους ρύπους θα ήταν ζωτικής σημασίας για την αξιολόγηση της πρακτικής εφαρμογής του σύνθετου υλικού. Η διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων της ποιότητας του νερού, όπως το pH, η θερμοκρασία, το διαλυμένο οξυγόνο και η παρουσία άλλων οργανικών ή ανόργανων ρύπων, θα παρείχε πολύτιμες πληροφορίες για την απόδοση του υλικού υπό ρεαλιστικές συνθήκες.

Τέλος, σε ό,τι αφορά την προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων ZnO, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν μονοστοιχειακά ιοντικά διαλύματα άλλων βαρέων μετάλλων (π.χ. Co, Ag, Hg, Mn, κτλ.) ή/και πολυστοιχειακά ιοντικά διαλύματα βαρέων μετάλλων, ώστε να εξαχθεί μια πληρέστερη εικόνα σχετικά με τους κυρίαρχους μηχανισμούς που περιγράφουν τη διαδικασία της προσρόφησης. Επιπλέον, θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν χαρακτηρισμοί XRD, FESEM και TEM στα ληφθέντα μετά την προσρόφηση ιζήματα νανοσωματιδίων ZnO-μεταλλικών ιόντων, ώστε να κατανοηθεί πληρέστερα ο μηχανισμός της

προσρόφησης, ενώ η επιλεκτικότητα των νανοσωματιδίων ZnO ως προς την απομάκρυνση συγκεκριμένων ιόντων βαρέων μετάλλων υπό διαφορετικές πηγές ακτινοβολήσης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη αισθητήρων ιόντων βαρέων μετάλλων με βάση το ZnO.

Αντιμετωπίζοντας αυτούς τους ερευνητικούς τομείς, μπορούμε να προωθήσουμε περαιτέρω την κατανόηση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης οργανικών ρύπων και της φωτοκαταλυτικής ή μη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων χρησιμοποιώντας ZnO νανοϋλικά και να ανοίξουμε το δρόμο για την ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών και πρακτικών συστημάτων για την επεξεργασία νερού, αλλά και λυμάτων, καθώς και για την περιβαλλοντική βιωσιμότητα της σύγχρονης βιομηχανίας.