

ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΦΩΤΟ-ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ

Κ. Β. Πλάκας^{1*}, Α. Ταξιντάρη², Α. Ι. Καράμπελας¹

¹Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, 57001, Θέρμη, Ελλάδα

²Τμήμα Φυσικής, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 45110 Ιωάννινα, Ελλάδα
(*kplakas@cperi.certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η απόδοση σύνθετων πορωδών υποστρωμάτων με βάση τον άνθρακα, με καθηλωμένα νανοσωματίδια TiO_2 , ως προς τη ρόφηση και τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ενός τυπικού οργανικού ρυπαντή (φαινόλης). Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εναπόθεσης TiO_2 σε ίνες ενεργού άνθρακα με βάση την κυτταρίνη (activated carbon fiber, ACF) με την εφαρμογή δύο διαφορετικών τεχνικών εναπόθεσης, του υγρού εμποτισμού (dip-coating) και της ηλεκτροφόρησης (electrophoretic coating). Η προσροφητική και φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των καταλυτικών ACF διερευνήθηκε με την επεξεργασία φαινολικών διαλυμάτων νερού απουσία ή παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A. Παράλληλα, εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου υγρού εμποτισμού/ηλεκτροφόρησης και του χρόνου υπεριώδους ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική απόδοση των δειγμάτων ACF/ TiO_2 .

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αναζήτηση νέων, αποτελεσματικών και φιλικών στο περιβάλλον μεθόδων επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων έχει οδηγήσει σε έντονη ερευνητική δραστηριότητα για την ανάπτυξη των λεγόμενων Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ). Η ετερογενής φωτοκατάλυση αποτελεί τη δημοφιλέστερη ΠΟΜΑ κατά την οποία φωτοενεργά ημιαγώγιμα υλικά όταν αναμιχθούν με το νερό (σε μορφή αιωρήματος) και εκτεθούν σε τεχνητό ή ηλιακό φως, επιφέρουν τη σχεδόν πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό^[1]. Η εφαρμογή, ωστόσο, της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, σε βιομηχανική κλίμακα, περιορίζεται από εγγενή μειονεκτήματα που περιλαμβάνουν τη συσσωμάτωση των διεσπαρμένων νανοσωματιδίων του φωτοκαταλύτη στο αιώρημα (η οποία περιορίζει τη δραστηριότητά του) και την ανάγκη για αποτελεσματική και οικονομική ανάκτησή του. Μία λύση αποτελεί η εναπόθεση του φωτοκαταλύτη σε ένα στερεό υπόστρωμα, όπως τα πορώδη προσροφητικά υλικά, τα οποία προσδίδουν στο σύστημα τόσο την ικανότητα ρόφησης των τοξικών οργανικών ενώσεων σε αυτά όσο και την αποικοδόμηση των τελευταίων κατά την έκθεση του υποστρώματος σε υπεριώδη ακτινοβολία^[2].

Η ίνα ενεργού άνθρακα (activated carbon fiber, ACF) αποτελεί ένα μικροπορώδες υλικό άνθρακα το οποίο παρουσιάζει μεγαλύτερο όγκο πόρου και πιό ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους μικροπόρων σε σχέση με τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα (granular activated carbon, GAC). Επιπλέον, οι ίνες ενεργού άνθρακα προσφέρουν μεγαλύτερη ευκολία χειρισμού έναντι των κοκκωδών υποστρωμάτων επειδή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μορφή τσόχας (felt) ή υφάσματος (cloth)^[3]. Τα χαρακτηριστικά αυτά δικαιολογούν την επιλογή του ACF ως υπόστρωμα για την επιτυχή καθήλωση καταλυτικών σωματιδίων και ιδιαίτερα ημιαγώγιμων οξειδίων, για φωτοκαταλυτικές και φωτοηλεκτροχημικές εφαρμογές^[4,5]. Μεταξύ των ημιαγώγιμων υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί στη διεθνή βιβλιογραφία το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι το περισσότερο διαδεδομένο, γεγονός που αποδίδεται στη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, και τη μεγαλύτερη σταθερότητα σε ακραίες συνθήκες (pH, θερμοκρασία, υπεριώδης ακτινοβολία) και καταπονήσεις (διατμηματικές τάσεις,

φωτοδιάβρωση), με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό, περιβαλλοντικά φιλικό, φθινό και εμπορικά διαθέσιμο.

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές εναπόθεσης φωτοκαταλυτών σε πορώδη υποστρώματα όπως η τεχνική της γέλης (sol-gel), η υδροθερμική υδρόλυση, η συν-καθίζηση και πολλές άλλες^[2]. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η εναπόθεση νανοσωματιδίων TiO₂ σε ίνες ACF με την εφαρμογή δύο διαφορετικών τεχνικών, του υγρού εμποτισμού (dip-coating) και της ηλεκτροφόρησης (electrophoretic coating) με σκοπό (α) την ανάπτυξη μιας απλής και αναπαραγωγίσιμης διαδικασίας ενσωμάτωσης νανοδομών TiO₂ σε ένα πορώδες ανθρακούχο υπόστρωμα (ACF), (β) το χαρακτηρισμό των μορφολογικών ιδιοτήτων, της σύστασης και της ειδικής επιφάνειας των σύνθετων φωτοκαταλυτών ACF/TiO₂, (γ) τη συστηματική μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης ενός τυπικού οργανικού ρυπαντή στο νερό (φαινόλη), και (δ) τη διερεύνηση του βαθμού αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης των ACF/TiO₂ φωτοκαταλυτών σε πολλαπλούς κύκλους ρόφησης του οργανικού ρυπαντή.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν εμπορικές ίνες ενεργού άνθρακα με βάση την κυτταρίνη σε μορφή υφάσματος, υψηλής ειδικής επιφάνειας (~1160 m²/g), του ιαπωνικού οίκου SO-EN Co. Ltd (κωδικός προϊόντος ACFNW-EM3). Όλα τα δείγματα ACF κόπηκαν σε μορφή δίσκου με διάμετρο ~59 mm και ζυγίστηκαν πριν και μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας εναπόθεσης του TiO₂. Ως πηγή τιτανίου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ισοπροποξειδίου του τιτανίου (TTIP, Aldrich, καθαρότητας ≥97%) και Aeroxide P-25 (Degussa-Evonik, Germany). Υψηλής καθαρότητας νερό Milli-Q (18,2 MΩ, Millipore) και πυκνά διαλύματα νιτρικού (65% w/w, Chemlab NV) και θεικού οξέος (95-97% w/v, Sigma-Aldrich) χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των δειγμάτων ACF/TiO₂. Για τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των δειγμάτων ACF/TiO₂ χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα φαινόλης (Sigma-Aldrich, ≥99%) με συγκέντρωση 10 mg/L σε απιονισμένο νερό.

Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται τα στάδια προεπεξεργασίας και εναπόθεσης του TiO₂ στις ίνες ACF κατά την εφαρμογή των δύο τεχνικών εναπόθεσης. Για την προκαταρκτική ηλεκτρόλυση των δοκιμών ACF και την ηλεκτραπόθεση του καταλύτη χρησιμοποιήθηκε ποτενοσιστάτης του οίκου Princeton Applied Research (VersaSTAT3, AMETEK) ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με Η/Υ για τη συνεχή καταγραφή των τιμών τάσης και ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα (VersaStudio software). Όλες οι ηλεκτρολύσεις έλαβαν χώρα σε σταθερό καθοδικό δυναμικό (chronoamperometry) με τη βοήθεια ηλεκτροδίου αναφοράς Ag/AgCl ($E=0.207$ V/ΠΗΥ) της Metrohm.

Ο χαρακτηρισμός των μορφολογικών ιδιοτήτων, της σύστασης και της ειδικής επιφάνειας των καταλυτικών δειγμάτων ACF έγινε με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και μικροανάλυση ακτίνων Χ (SEM-EDS) και προσρόφησης αζώτου (BET). Οι πειραματικές δοκιμές ρόφησης και φωτοκαταλυτικής οξειδωσης της φαινόλης έλαβαν χώρα σε κλειστό δοχείο από plexiglas όγκου 600 mL, τοποθετημένου σε μαγνητικό αναδευτήρα για τη συνεχή ανάδευση του προς επεξεργασία διαλύματος φαινόλης. Τα δοκίμια ACF/TiO₂ τοποθετούνταν σε ειδική θήκη από Teflon και εν συνεχεία εμβαπτιζόνταν στο διάλυμα του δοχείου. Για την υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκε λάμπα «μαύρου φωτός» (Blacklight, 365 nm) ονομαστικής ισχύος 5 W, η οποία ήταν τοποθετημένη εξωτερικά του δοχείου plexiglas, σε απόσταση 2-3 εκατοστά από την πλευρά της θήκης Teflon. Δείγματα του επεξεργασμένου διαλύματος λαμβάνονταν σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα για να προσδιορισθεί η συγκέντρωση της φαινόλης με τη βοήθεια φασματοφωτομέτρου UV-vis στα 270 nm. Στα ίδια δείγματα λαμβάνονταν, επίσης φάσματα UV σε εύρος μήκους κύματος από 190 έως 300 nm με σκοπό την ποιοτική αποτίμηση των οξειδωτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο φαινολικό διάλυμα κατά την διενέργεια της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

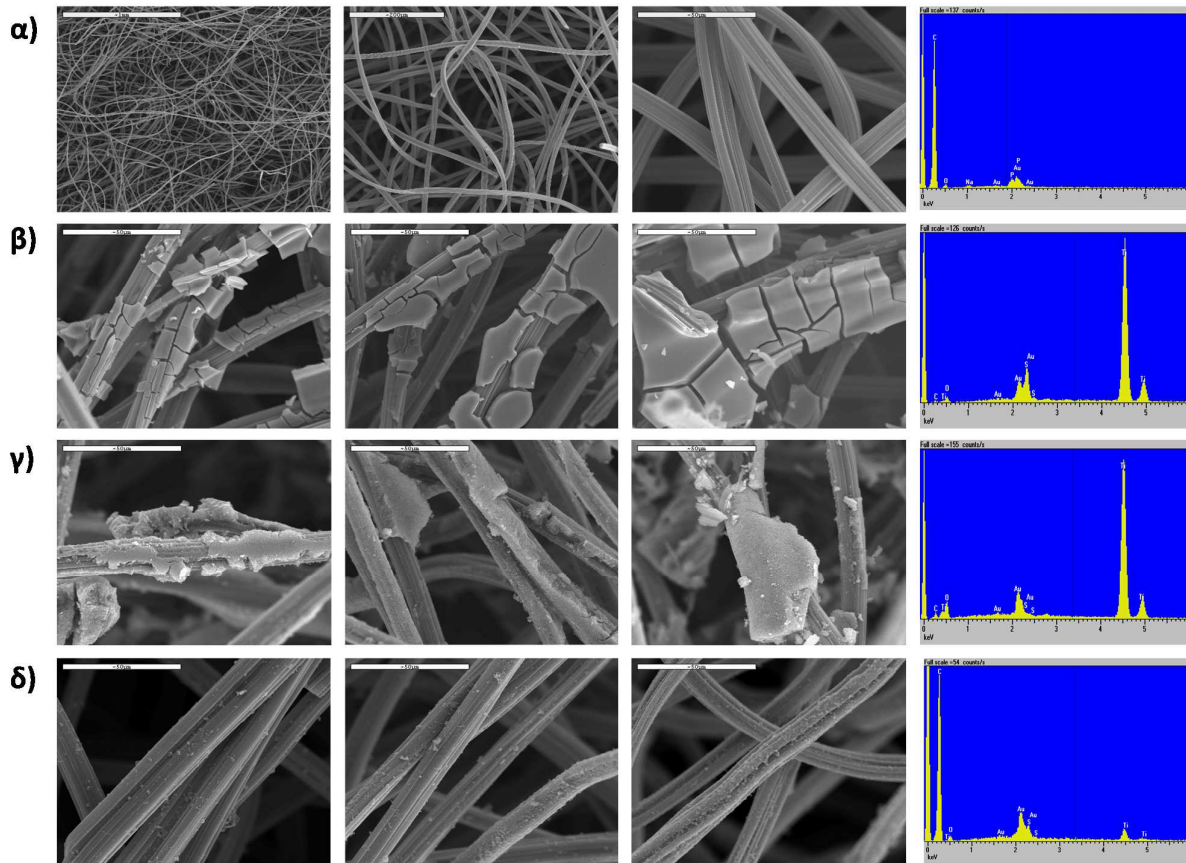
Πίνακας 1. Στάδια και συνθήκες εναπόθεσης TiO₂ σε δοκίμια ACF με βάση την τεχνική του υγρού εμποτισμού και της ηλεκτροφόρησης.

A. Προεπεξεργασία δοκιμών ACF	Ηλεκτρόλυση με διάλυμα 0.5M H ₂ SO ₄ σε σταθερό καθοδικό δυναμικό 2V και ολονύκτια ξήρανση στους 105 °C
B. Προετοιμασία διαλύματος Ti	1. Διάλυμα TTIP σε νερό α) Προσθήκη 36 mL TTIP και 3,8 mL HNO ₃ σε 400 mL Milli-Q νερό, β) ανάδευση για 24 ώρες, γ) θέρμανση ομογενοποιημένου διαλύματος στους 55 °C για 6 h 2. Αιώρημα Degussa P-25 σε νερό α) Προσθήκη 9,71 gr TiO ₂ σε 400 mL Milli-Q νερό, β) ομογενοποίηση διαλύματος σε υπερήχους για 30 min 3. Αιώρημα Degussa P-25 σε μεθανόλη α) Προσθήκη 50 mg TiO ₂ σε 500 mL μεθανόλης, β) ομογενοποίηση σε υπερήχους για 15 min
Γ. Εναπόθεση TiO ₂	<u>Υγρός εμποτισμός</u> Εμβάπτιση δοκιμών ACF στο υδατικό διάλυμα TTIP για α) 10 sec (ACF-TTIP-10), ή β) 30 sec (ACF-TTIP-30) ή γ) 60 sec (ACF-TTIP-60) Εμβάπτιση δοκιμών ACF στο αιώρημα Degussa P-25 για α) 10 sec (ACF-P25-10), ή β) 30 sec (ACF-P25-30) ή γ) 60 sec (ACF-P25-60) <u>Ηλεκτροφόρηση</u> Ηλεκτρόλυση μεθανολικού αιωρήματος Degussa P-25 σε σταθερό καθοδικό δυναμικό 10 V για α) 30 sec (ACF-EDP-30), ή β) 60 sec (ACF-EDP-60) ή γ) 120 sec (ACF-EDP-120)
Δ. Μετεπεξεργασία δοκιμών ACF/TiO ₂	Θέρμανση δοκιμών ACF/TiO ₂ στους 200 °C για 5 ώρες και διατήρηση σε ξηραντήρα (desiccator) για μελλοντική χρήση

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται ενδεικτικές εικόνες SEM από δείγματα ινών ACF πριν και μετά την εναπόθεση νανοδομών TiO₂ με βάση τις τεχνικές υγρού εμποτισμού και ηλεκτροφόρησης (Πίνακας 1). Σύμφωνα με το Σχήμα 1α το απλό ύφασμα ACF συνίσταται από ακανόνιστα πλεγμένες μακριές ίνες άνθρακα με μεγάλο πορώδες. Όλες οι ίνες ACF καλύφθηκαν από νανοδομές TiO₂ κατά την εφαρμογή των δύο τεχνικών εναπόθεσης του Πίνακα 1, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τις αντίστοιχες αναλύσεις EDS, σύμφωνα με τις οποίες οι χαρακτηριστικές κορυφές Ti στα 4,6 και 4,95 keV εμφανίζονται μόνο στις τροποποιημένες ίνες ACF/TiO₂. Όπως ήταν αναμενόμενο, η τεχνική του υγρού εμποτισμού οδήγησε σε συμπαγή και σε ευμεγέθη συσσωματώματα TiO₂ στην επιφάνεια των ινών (Σχήματα 1β, 1γ) σε αντίθεση με την ηλεκτροφόρηση η οποία συνοδεύτηκε από την ομοιόμορφη κατανομή σφαιρικών νανοσωματιδίων TiO₂ (Σχήμα 1δ). Η διαπίστωση αυτή είναι ιδιαίτερα εμφανής στην περίπτωση της χρήσης του αντιδραστηρίου TTIP έναντι του Degussa P-25, με το τελευταίο να εμφανίζει ακανόνιστες δομές κρυστάλλων TiO₂ στην επιφάνεια των ινών ACF. Ωστόσο, φαίνεται ότι η πλέξη και το πορώδες δεν μεταβλήθηκαν σημαντικά με την καθήλωση των νανοσωματιδίων TiO₂ στην επιφάνεια των ινών, ανεξάρτητα από τη τεχνική εναπόθεσης και την πηγή τιτανίας που χρησιμοποιήθηκε (Σχήμα 1β-1δ). Η διαπίστωση αυτή συμφωνεί και με τα αποτελέσματα των αναλύσεων BET (Πίνακας 2) σύμφωνα με τα οποία η ειδική επιφάνεια και ο μέσος όγκος πόρων των τροποποιημένων ινών ACF/TiO₂ χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές, με την ειδική επιφάνεια να μειώνεται έναντι εκείνης της απλής ACF κατά περίπου 29,4%, 24,45 και 1,17% στην περίπτωση των ινών ACF-TTIP, ACF-P25 και ACF-EDP, αντίστοιχα. Στην περίπτωση μάλιστα της ηλεκτροφόρησης, η εναπόθεση των νανοσωματιδίων TiO₂ επηρέασε ελάχιστα τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των ινών ACF, με το μεγαλύτερο χρόνο ηλεκτροφόρησης (120 sec) να οδηγεί μάλιστα σε βελτίωση της ειδικής επιφάνειας και του μέσου όγκου των πόρων τους (Πίνακας 2). Τα παραπάνω χαρακτηριστικά φαίνεται ότι δικαιολογούν τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών δοκιμών ρόφησης της φαινόλης σε τροποποιημένες και μη ίνες ACF. Συγκεκριμένα, η ρόφηση της φαινόλης μειώθηκε με την παρουσία TiO₂ στις ίνες, με το αντίστοιχο δυναμικό ρόφησης να διαφέρει με την τεχνική και το χρόνο εναπόθεσης. Μεταξύ των εννέα διαφορετικών δειγμάτων

ACF/TiO₂, τη μεγαλύτερη ρόφηση φαινόλης εμφάνισε το δείγμα ACF-EDP-120, γεγονός που αιτιολογείται από την υψηλή ειδική επιφάνεια που εμφάνισε το εν λόγω δείγμα έναντι των υπολοίπων (Πίνακας 2).

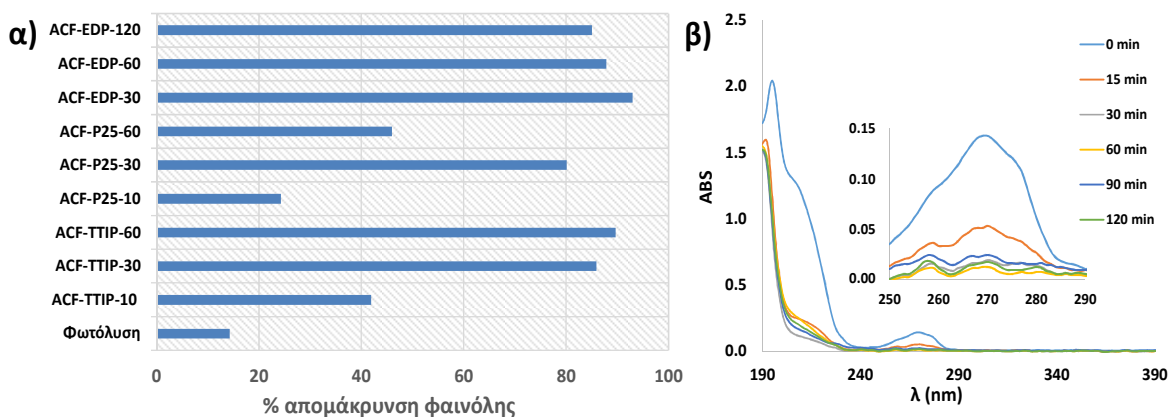


Σχήμα 1. Εικόνες SEM και γραφήματα στοιχειακής ανάλυσης EDS δειγμάτων α) μη τροποποιημένων ινών ACF σε διαφορετική μεγέθυνση, β) τροποποιημένων ινών ACF/TiO₂ με βάση την τεχνική υγρού εμποτισμού με TTIP σε χρόνους 10, 30 και 60 sec; EDS ανάλυση δείγματος ACF-TTIP-60, γ) τροποποιημένων ινών ACF/TiO₂ με βάση την τεχνική υγρού εμποτισμού με Degussa P-25 σε χρόνους 10, 30 και 60 sec; EDS ανάλυση δείγματος ACF-P25-60, δ) τροποποιημένων ινών ACF/TiO₂ με βάση την τεχνική ηλεκτροφόρησης με Degussa P-25 σε χρόνους 30, 60 και 120 sec; EDS ανάλυση δείγματος ACF-EDP-120 (Πίνακας 1).

Πίνακας 2. Αποτελέσματα ανάλυσης BET και πειραμάτων ρόφησης της φαινόλης σε δείγματα τροποποιημένων και μη τροποποιημένων ινών ACF (Πίνακας 1).

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια BET (m ² /g)	Μέσος όγκος πόρων (cm ³ /g)	Ρόφηση φαινόλης (mg _{φαινόλης} /g _{ACF/TiO₂})
ACF	1155,29 ± 4.93	265.39	10,16
ACF-TTIP-10	852.99 ± 3.41	195.95	6,20
ACF-TTIP-30	868.70 ± 3.77	199.56	5,59
ACF-TTIP-60	726.67 ± 2.70	166.93	5,45
ACF-P25-10	890.26 ± 3.40	204.51	3,49
ACF-P25-30	856.69 ± 3.83	196.80	5,78
ACF-P25-60	872.72 ± 3.43	200.48	5,47
ACF-EDP-30	1123.54 ± 5.48	258.10	6,94
ACF-EDP-60	1121.16 ± 4.90	257.55	6,82
ACF-EDP-120	1180.70 ± 5.59	271.22	7,93

Η τρισδιάστατη δομή των ινών ACF/TiO₂ ευνοεί αφενός τη δέσμευση των μορίων της φαινόλης στις ίνες του ενεργού άνθρακα, μέσω των μεταξύ τους υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων, και αφετέρου τη διάχυση της υπεριώδους ακτινοβολίας στο εσωτερικό των τροποποιημένων ινών με αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη (TiO₂) και το σχηματισμό ισχυρών οξειδωτικών ριζών (π.χ. ρίζες υδροξυλίου, *OH). Οι ρίζες αυτές προσβάλλουν τόσο τα προσροφημένα μόρια της φαινόλης όσο και τα αντίστοιχα διαλυμένα μόρια φαινόλης που βρίσκονται κοντά στη επιφάνεια του φωτοκαταλύτη αποικοδομώντας τα προς CO₂. Η συνδυαστική αυτή δράση της προσρόφησης και της ετερογενούς φωτοκατάλυσης διαπιστώθηκε σε όλα τα δείγματα ACF/TiO₂, με την απόδοση απομάκρυνσης της φαινόλης να διαφέρει μεταξύ των δειγμάτων, ανάλογα με τη διαμόρφωση των νανοδομών TiO₂ και την τεχνική εναπόθεσής τους στις ίνες ACF. Σύμφωνα με το Σχήμα 2, η τεχνική της ηλεκτροφόρησης είχε σημαντικά καλύτερη απόδοση σε σύγκριση με εκείνη του υγρού εμπότισμού. Συγκεκριμένα, η υψηλή ειδική επιφάνεια των δειγμάτων ACF-EDP (Πίνακας 2) ευνόησε τη ρόφηση των μορίων της φαινόλης, ενώ η ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων TiO₂ στην επιφάνεια των ινών (Σχήμα 1δ) πιθανόν να ενεργοποιεί σε μεγαλύτερο βαθμό τη φωτοκατάλυση και κατ' επέκταση την οξειδωτική ενεργότητα των εν λόγω τροποποιημένων ινών (μετατόπιση και δημιουργία νέων κορυφών UV στα αντίστοιχα φάσματα, ως αποτέλεσμα της δημιουργίας παραπροϊόντων οξείδωσης-Σχήμα 2β). Μεταξύ των εννέα τροποποιημένων ινών ACF/TiO₂ το δείγμα που παρασκευάστηκε με βάση τη μέθοδο της ηλεκτροφόρησης για χρόνο ηλεκτρόλυσης 30 sec (ACF-EDP-30) παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση απομάκρυνσης της φαινόλης, ακολουθούμενο από τα ACF-TTIP-60 και ACF-EDP-60.



Σχήμα 2. α) Ποσοστιαία απομάκρυνση φαινόλης μετά από 120 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας διαλυμάτων 10 mg/L με τροποποιημένες ίνες ACF/TiO₂ (Πίνακας 1), β) Φάσματα UV σε διαφορετικούς χρόνους επεξεργασίας του διαλύματος φαινόλης με το δείγμα ACF-EDP-30.

Η επίδραση της συνδυασμένης ρόφησης/φωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση της φαινόλης αποτυπώνεται και στις τιμές του Πίνακα 3. Συγκεκριμένα, η ανάλυση κινητικής των αποτελεσμάτων απομάκρυνσης της φαινόλης με τις τροποποιημένες ίνες ACF/TiO₂ δεν ακολουθεί απαραίτητα την εξίσωση μίας ορισμένης τάξης αντίδρασης. Στην περίπτωση των δειγμάτων ACF-TTIP η απομάκρυνση της φαινόλης μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά με εξισώσεις κινητικής 1^{ης} τάξης, ενώ στην περίπτωση των ACF-P25 και ACF-EDP δειγμάτων τα αντίστοιχα αποτελέσματα περιγράφονται καλύτερα από εξισώσεις κινητικής 2^{ης} τάξης. Μεταξύ των εννέα δειγμάτων ACF/TiO₂, τα ACF-P25-30 και ACF-EDP-30 εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές κινητικών σταθερών k_1 και k_2 , αντίστοιχα. Οι διαφοροποιήσεις στην ταχύτητα απομάκρυνσης της φαινόλης συνδέονται προφανώς με την προσροφητική και καταλυτική ενεργότητα κάθε δείγματος, η δε εκθετική μείωση της φαινόλης (κινητική 1^{ης} τάξης) αποδίδεται κυρίως στις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις των ινών ACF με τη φαινόλη (αποτελέσματα ρόφησης φαινόλης από απλή ACF).

Πίνακας 3. Κινητική ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων με τροποποιημένες ίνες ACF/TiO₂.

Δείγμα	Μηδενική τάξη		1 ^η τάξη		2 ^η τάξη	
	k ₀ (min ⁻¹)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₂ (mg ⁻¹ L min ⁻¹)	R ²
ACF-TTIP-10	0.0599	0.8950	0.0098	0.9000	0.0017	0.8948
ACF-TTIP-30	0.1084	0.9549	0.0304	0.9664	0.0113	0.8319
ACF-TTIP-60	0.1175	0.9680	0.0123	0.9702	0.0015	0.9664
ACF-P25-10	0.0080	0.9651	0.0010	0.9730	0.0001	0.9776
ACF-P25-30	0.1537	0.7632	0.0370	0.9124	0.0115	0.9966
ACF-P25-60	0.0594	0.6865	0.0112	0.8149	0.0024	0.9256
ACF-EDP-30	0.0015	0.8929	0.0293	0.7812	0.0194	0.8493
ACF-EDP-60	0.0087	0.6985	0.0244	0.8637	0.0113	0.9365
ACF-EDP-120	0.0127	0.5192	0.0131	0.6476	0.0045	0.7946

Η σταθερότητα της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των τροποποιημένων ινών ACF μελετήθηκε με τη χρήση του δείγματος ACF-EDP-30 σε τρεις διαδοχικούς κύκλους επεξεργασίας διαλυμάτων φαινόλης 10 mg/L. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν την επιτυχή αναγέννηση του φωτοκαταλύτη και τη σταθερή απόδοσή του ως προς την απομάκρυνση της φαινόλης, γεγονός που υποδεικνύει ως προτιμητέα την εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτροφόρησης, για τη σύνθεση πορωδών προσροφητικών υλικών με ενισχυμένη φωτοκαταλυτική ενεργότητα, για μελλοντικές πρακτικές εφαρμογές στην επεξεργασία του νερού.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εναπόθεση δραστικών ημιαγωγικών οξειδίων, όπως το TiO₂, στην επιφάνεια πορωδών προσροφητικών υλικών, όπως οι ίνες ενεργού άνθρακα, με την τεχνική της ηλεκτροφόρησης, οδηγεί στη σύνθεση σταθερών και με υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υλικών για εφαρμογές στην απορρύπανση του νερού από τοξικούς οργανικούς ρυπαντές. Η απόδοση απορρύπανσης του νερού φαίνεται ότι είναι αντιστρόφως ανάλογη του χρόνου της ηλεκτροαπόθεσης. Η σχετικά μικρή διάρκεια ηλεκτροφόρησης, πιθανότατα ευνοεί την ομοιόμορφη καθήλωση νανοδομών TiO₂ στη μήτρα των ινών ενεργού άνθρακα, που διευκολύνει την ταχεία διεξαγωγή των διαδοχικών δράσεων προσρόφησης-διάσπασης των οργανικών μορίων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Ανάπτυξη καινοτόμου συστήματος προηγμένης φωτοχημικής οξείδωσης μη βιοδιασπάσιμων οργανικών υλικών σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα - PHOTOX», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑΝΕΚ 2014-2020), Δράση ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-04456).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Byrne, G. Subramanian, S.C. Pillai. J. Environ. Chem. Eng. 6(3) (2018) 3531-3555.
- [2] N. Yahya, F. Aziz, N.A. Jamaludin, M.A. Mutalib, A.F. Ismail, W.N.W. Salleh, J. Jaafar, N. Yusof, N.A. Ludin. J. Environ. Chem. Eng. 6(6) (2018) 7411-7425.
- [3] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Carbon 42 (2004) 1419-1426.
- [4] Y. Hou, J. Qu, X. Zhao, P. Lei, D. Wan, C.P. Huang. Sci. Total. Env. 407 (2009) 2431-2439.
- [5] A. Sharma, B.-K. Lee. Cat. Today 287 (2017) 113-121.