

ΠΡΟΗΓΜΕΝΟΙ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΟΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΟΙ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΟΙΛΩΝ ΙΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ

Γ. Θεοδωρακόπουλος^{1,2,*}, Γ. Ρωμανός², Φ. Κατσαρός², Σ. Παπαγεωργίου², Π. Φαλάρας², Α. Κόντος², Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη¹

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

²Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αγία Παρασκευή, Ελλάδα

(*g.theodorakopoulos@inn.demokritos.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης αναπτύχθηκαν επιτυχώς συστήματα ακινητοποιημένων φωτοκαταλυτών, υπό μορφή κεραμικών κοίλων ινών, με χρήση βιοπολυμερών. Στόχος της εργασίας ήταν η λεπτομερής μελέτη, σύγκριση και αξιολόγηση της δομικής και φωτοκαταλυτικής σταθερότητας των κεραμικών φωτοκαταλυτικών συστημάτων, επιβεβαιώνοντας, με αυτό τον τρόπο, την πιθανότητα μελλοντικής εφαρμογής τους σε πιλοτική κλίμακα, σε διεργασίες καθαρισμού νερού. Οι δομικές και μορφολογικές ιδιότητες μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας ποροσιμετρία υγρού αζώτου στους -196°C, περίθλαση ακτίνων-Χ σε σκόνη, μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων και φασματοσκοπία Raman. Η πειραματική διερεύνηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών πραγματοποιήθηκε με πειράματα διαλείποντος έργου, όπου μετρήθηκε η φωτοκαταλυτική διάσπαση του πρότυπου οργανικού ρύπου ηλιανθίνης (methyl orange), σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε σκοτάδι και υπό υπεριώδη ακτινοβολία. Οι ακινητοποιημένοι φωτοκαταλύτες παρουσίασαν μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, σε σχέση με τα εμπορικά υλικά. Επίσης, εξετάστηκε ο ρόλος και η συμβολή των νανοσωματιδίων του μεταλλικού χαλκού και των υπολειμμάτων άνθρακα στο φωτοκαταλυτικό μηχανισμό.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση φωτοκαταλυτών σε μορφή σκόνης παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματα και την ευκολία χρήσης παρουσιάζει αρκετές λειτουργικές δυσκολίες, όπως ο δύσκολος διαχωρισμός του καταλύτη από το διάλυμα εκροής και η μη αποτελεσματική ακτινοβολή των διεσπαρμένων σωματιδίων στο φωτοκαταλυτικό εναιώρημα^[1-4]. Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών, απαιτείται η χρήση ισχυρότερης ανάδευσης, πηγή ακτινοβολίας με μεγαλύτερη ένταση, αποτελεσματικός διαχωρισμός και πολύπλοκη διεργασία επαναχρησιμοποίησης του φωτοκαταλύτη, που οδηγούν σε σημαντική αύξηση, τόσο του λειτουργικού κόστους, όσο και του κόστους εγκατάστασης.

Πρόσφατες μελέτες επικεντρώνονται στην αποτελεσματική σταθεροποίηση των φωτοκαταλυτών σε διαφανείς πολυμερικές μήτρες, κυρίως υπό τη μορφή ινών ή σφαιριδίων με ασύμμετρη δομή πόρων καθώς επίσης, για την αντιμετώπιση των λειτουργικών προβλημάτων, σε διεργασίες φωτοκαταλυτικής διήθησης και φωτοκαταλυτικών ρευστοποιημένων κλινών^[5-7], καθιστώντας τα προαναφερθέντα ακινητοποιημένα συστήματα (ίνες, σφαιρίδια), ως πολύ υποσχόμενα για τη μελλοντική τους εφαρμογή σε βιομηχανικές διεργασίες καθαρισμού των υδάτων. Ωστόσο, η πολυμερική μήτρα (πορώδης ή μη), που περιβάλλει το φωτοκαταλύτη μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς την απόδοση της συνολικής διεργασίας, κυρίως λόγω των περιορισμών στη διάχυση, που προέρχονται από την υδροφοβικότητα των χρησιμοποιούμενων πολυμερών (π.χ. PVDF)^[8]. Επιπλέον, η ενσωμάτωση του φωτοκαταλύτη (TiO₂) μπορεί να περιορίζει το μέγεθος των πόρων του υποστρώματος, εμποδίζοντας την πρόσβαση του ρύπου στην ενεργή επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Το πιο βασικό πρόβλημα είναι ότι ο χρόνος ζωής του πολυμερούς μπορεί να μειωθεί σημαντικά, υπό τις συνθήκες της συνεχούς ακτινοβολήσης με UV και της οξειδωτικής δράσης του φωτοκαταλύτη^[9].

Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων, μετά την αρχική ακινητοποίηση του φωτοκαταλύτη, εφαρμόστηκε ένα τελικό στάδιο πυρόλυσης/πυροσυσσωμάτωσης, όπου απομακρύνθηκε το πολυμερές, οδηγώντας σε κεραμικές δομές, με αυξημένη μηχανική σταθερότητα και αντίσταση στην τριβή. Για το σκοπό αυτό, το βιοπολυμερές (αλγινικό νάτριο) χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα για το σχηματισμό φωτοκαταλυτικών συστημάτων σε μορφή κεραμικών κοίλων ινών. Η μελέτη οδήγησε στη βελτιστοποίηση των πειραματικών παραμέτρων (θερμοκρασίες και χρόνος) της διεργασίας πυρόλυσης/πυροσυσσωμάτωσης. Η ικανότητα του αλγινικού ^[10-13] να προσροφά μεταλλικά ιόντα αξιοποιήθηκε για την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων μεταλλικού χαλκού στα τελικά υλικά. Τα φωτοκαταλυτικά υλικά χαρακτηρίστηκαν με ποικιλία μεθόδων, ενώ η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα αξιολογήθηκε με πειράματα διαλείποντος έργου, με χρήση ηλιανθίνης και συγκρίθηκε με την αντίστοιχη απόδοση του πρότυπου φωτοκαταλύτη (TiO₂, Degussa P25) λεπτού υμενίου ή εναιωρήματος. Οι ακινητοποιημένοι φωτοκαταλύτες, που αναπτύχθηκαν, εμφανίζουν αυξημένες φωτοκαταλυτικές και μηχανικές ιδιότητες, καθώς και εξαιρετική αντοχή στην τριβή, καθιστώντας τη χρήση τους σε βιομηχανικές διεργασίες καθαρισμού νερού, ιδιαίτερα ελκυστική.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευή κοίλων κεραμικών ινών: Προστέθηκαν σταδιακά 28,7 g TiO₂ σε 100 ml διαλύματος κιτρικού οξέος 0,7M (14,71 g κιτρικού οξέος) σε υπερκάθαρο νερό (Milli-Q, 18 MΩ·cm) σε λουτρό υπερήχων για 1 h, ρυθμίζοντας το pH (~6) με την προσθήκη, στάγδην, 11 ml NaOH 8M. Το εναιώρημα αφέθηκε σε μηχανική ανάδευση για 44 h. Στη συνέχεια προστέθηκαν 6 g αλγινικού νατρίου υπό ανάδευση για 30 h, μέχρις ότου ολοκληρωθεί η ομογενοποίηση. Το προκύπτον εναιώρημα απαερώθηκε για 1 h, για την απομάκρυνση τυχόν φυσαλίδων. Ένα μείγμα αιθανόλης, γλουταραλδεΐδης και HCl 5N (90,16% vol, 8% vol και 1,84% vol, αντίστοιχα) χρησιμοποιήθηκε ως ρευστό θρόμβωσης (bore liquid), αλλά και στο λουτρό πήξης (coagulation bath) κατά την ινοποίηση, μέσω ενός ανοξείδωτου ακροφυσίου (tube-in-orifice spinneret) εσωτερικής διάμετρου 500 μm και εξωτερικής 700 μm. Οι παραγόμενες κοίλες ίνες αποθηκεύτηκαν σε δοχείο, που περιείχε το ρευστό θρόμβωσης. Για να διερευνηθεί η επίδραση του Ca²⁺ στις μηχανικές ιδιότητες, κοίλες ίνες εμβάπτιστηκαν σε 5% ένυδρο διάλυμα CaCl₂ και αφέθηκαν να ξηρανθούν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Επίσης, μία πρόδρομη ίνα "διακοσμήθηκε" περαιτέρω με νανοσωματίδια χαλκού, μετά από εμβάπτιση σε 1% αιθανολικό διάλυμα Cu(NO₃)₂·3H₂O για 24 h και ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης των μεταλλικών σωματιδίων στη φωτοκαταλυτική απόδοσή της. Τέλος, οι κοίλες κεραμικές ίνες παραλήφθηκαν μετά από θερμική κατεργασία υπό ροή αέρα ή N₂. Τα βέλτιστα πρωτόκολλα, συμπεριλαμβανομένης της θερμικής επεξεργασίας, συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Πρωτόκολλα πύρωσης και πυρολυτικής επεξεργασίας των κεραμικών κοίλων ινών.

Σταυροδεσμοτής		Διεργασία	T (°C)	Ισοθερμικό στάδιο (h)	Κωδικός δείγματος
Γλουταραλδεΐδη	M ²⁺				
+	-	πύρωση	800	2	T1
+	-	πυρόλυση	600	6	T2
+	Ca	πύρωση	800	2	T3
+	Ca	πυρόλυση	600	6	T4
+	Ca	πύρωση	600	6	T5
+	Cu	πυρόλυση	600	6	T6

Τεχνικές Χαρακτηρισμού: Τα δομικά χαρακτηριστικά των κοίλων κεραμικών ινών μελετήθηκαν με ποροσιμετρία αζώτου (-196°C) με τη χρήση ογκομετρικού συστήματος AUTOSORB-1 Quantachrome Instruments. Πριν τη μέτρηση, τα δείγματα απαερώθηκαν στους 180°C για 24-48h, υπό υψηλό κενό. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων υπολογίσθηκε με τη μέθοδο Brunauer-

Emmett-Teller (BET), ενώ η κατανομή μεγέθους πόρων με τη μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Θεωρώντας κυλινδρική γεωμετρία για τους πόρους, που σχηματίζονται μεταξύ των σφαιρικών νανοσωματιδίων τιτανίας, το μέσο μέγεθος πόρων μπορεί να υπολογισθεί από τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας αζώτου βασιζόμενο στη σχέση $4000 \cdot PV/S_{BET}$, ενώ το μέσο μέγεθος σωματιδίων από τη σχέση $6000/S_{BET} \cdot d_{sample}$. Η σχηματομορφή της περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) των δειγμάτων καταγράφηκε μέσω συστήματος Rigaku R-AXIS IV Imaging Plate Detector προσαρμοσμένο σε όργανο Rigaku RU-H3R Rotating Anode X-ray Generator (50 kV, 100 mA, nickel-filtered Cu K α 1 radiation), χρησιμοποιώντας τριχοειδείς δειγματοφορείς (Lindemann capillaries). Η επιφάνεια των δειγμάτων χαρακτηρίστηκε με χρήση οργάνου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας Jeol JSM-7401F Field Emission Scanning Electron Microscope εφοδιασμένο με Gentle Beam mode (2 kV). Τα φάσματα Raman ελήφθησαν μέσω οργάνου Renishaw inViaReflex microscope χρησιμοποιώντας οπισθοσκεδαζόμενη διάταξη ($\lambda = 514 \text{ nm}$).

Φωτοκαταλυτικά πειράματα: Η φωτοκαταλυτική δράση των υλικών αποτιμήθηκε χρησιμοποιώντας πειράματα διαλείποντος έργου ως εξής: σε γυάλινη κυψελίδα, που περιείχε 30 ml ηλιανθίνης (6,3 ppm) προσθέτονταν 75 mg κεραμικών κοίλων ινών (σε κομμάτια μήκους 5 mm) και μετριόταν η ροφητική ικανότητα των υλικών ως προς την ηλιανθίνη υπό συνθήκες σκότους, καθώς και η φωτοκαταλυτική δράση και η κινητική καταστροφής του πρότυπου ρύπου, υπό ακτινοβολήση. Η κυψελίδα τοποθετούταν σε ορθογώνιο κλειστό φωτο-αντιδραστήρα (50 cm \times 40 cm \times 30 cm), σε απόσταση 5 cm από το σύστημα ακτινοβολήσης, το οποίο αποτελούταν από 4 λάμπες Sylvania GTE F15W/T8 (350-390 nm, με ένταση 0,5 mW/cm²) τοποθετημένες σε παράλληλη συμμετρική γεωμετρία, στο πάνω τμήμα του φωτο-αντιδραστήρα. Πριν την ακτινοβολήση, το διάλυμα αναδευόταν με μαγνητικό μέσο, υπό σκοτάδι, για δεδομένη περίοδο, ώστε να ολοκληρωθεί η προσρόφηση του ρύπου στο φωτοκαταλύτη. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, γινόταν μέτρηση της συγκέντρωσης του ρύπου, ώστε να υπολογιστεί η αρχική τιμή συγκέντρωσης του ρύπου για το πείραμα της φωτοκατάλυσης ($C_0 = C_e$ σε $t = 0$). Όλες οι μετρήσεις της συγκέντρωσης της ηλιανθίνης πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου Hitachi U-3010 UV-visible, χρησιμοποιώντας πρότυπη καμπύλη αναφοράς με βάση το νόμο Beer-Lambert (απορρόφηση στα 464 nm για την αζω-ομάδα (-N=N-) και στα 271 nm για τον αρωματικό δακτύλιο). Να αναφερθεί ότι κατά τα τυφλά πειράματα, χωρίς τη χρήση φωτοκαταλύτη, δεν παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η ποροσιμετρία αζώτου παρείχε πληροφορίες για τα δομικά χαρακτηριστικά και την υφή της επιφάνειας των δειγμάτων. Τα δείγματα παρουσιάζουν ισόθερμες προσρόφησης τύπου II, με χαρακτηριστικό τμήμα τριχοειδούς συμπύκνωσης, σε μεγάλες σχετικές πιέσεις ($P/P_0 > 0,97$), το οποίο, σύμφωνα με την εξίσωση Kelvin, είναι χαρακτηριστικό υλικών που περιέχουν μεγάλους μεσοπόρους και μακροπόρους. Η επιφάνεια BET, ο ολικός όγκος πόρων (TPV) σε σχετική πίεση 0,97 και 0,99, καθώς και το πορώδες των υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Σε σχετική πίεση 0,97, ο συνολικός όγκος του ροφημένου αζώτου σχετίζεται με τον όγκο των πόρων, αναλόγως της διευθέτησης των νανοσωματιδίων τιτανίας σε κλειστή δομή, έχοντας μεγάλο αριθμό σημείων επαφής. Αντίστοιχα, ο ροφημένος όγκος στην περιοχή μεταξύ 0,97-0,99 (τελευταίου σημείου στην ισόθερμη καμπύλη) μπορεί να αποδοθεί στο κενό χώρο μεταξύ των συσσωματωμάτων της τιτανίας (μακροπόροι). Η ανάλυση των αποτελεσμάτων της ποροσιμετρίας δείχνει ότι οι κεραμικές κοίλες ίνες, που παρασκευάστηκαν στους 800°C (T1, T3), παρουσιάζουν μικρότερο δια-σωματιδιακό όγκο και όγκο πόρων, γεγονός που υποδηλώνει πιο αποτελεσματική πορεία πυροσυσσωμάτωσης. Ο αυξημένος όγκος μεσοπόρων στα δείγματα που υπέστησαν πυρόλυση (T2, T4, T6) μπορεί να αποδοθεί στα υπολείμματα άνθρακα, λόγω μετατροπής του βιοπολυμερούς, κατά τη θερμική κατεργασία. Το ίδιο αποτέλεσμα μπορεί να εξαχθεί και από τις

Πίνακας 2. Πορώδη χαρακτηριστικά από ποροσιμετρία υγρού Αζώτου στους -196°C.

Δείγμα	0,97 TPV ¹ (ml/g)	0,993 S_{BET} (m ² /g)	0,97 Πορώδες ϵ (%)	0,993 d_{mean} ² (nm)	0,97 d_{BjH} ³ (nm)	0,993 d_{mean} ² (nm)	0,993 d_{BjH} ³ (nm)	$D_{particle}$ ⁴ (nm)	
T1	0,032	0,205	13,5	12,0	46,4	9,6	60,6	3,6	104,9
T2	0,273	0,579	57,2	50,8	68,7	19,1	40,5	34,1	27,7
T3	0,088	0,472	24,5	27,1	66,6	14,4	76,9	50,7	57,9
T4	0,223	0,432	49,2	45,7	62,0	18,1	35,1	34,0	32,2
T5	0,235	0,510	43,3	47,1	65,9	21,7	47,1	35,1	36,6
T6	0,297	0,590	61,9	52,9	69,0	19,2	38,1	34,7	25,6
Deg. P25	0,176	1,269	62,0	40,7	83,2	11,3	81,8	51,2	24,8

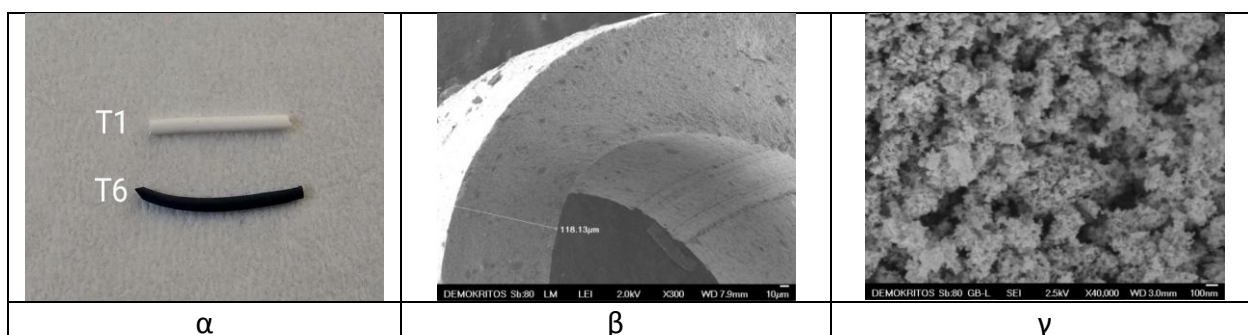
¹Ολικός όγκος πόρων, ²Μέσο μέγεθος πόρων d_{mean} ως 4000·TPV/ S_{BET} , ³Μέγεθος πόρων προσδιορισμένο από την κατανομή μεγέθους πόρων (PSD) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda (BJH), βασισμένη στην εξίσωση Kelvin του κλάδου εκρόφησης της ισόθερμης καμπύλης αζώτου, ⁴Μέσο μέγεθος σωματιδίων $D_{particle}$ ως 6000/ S_{BET} · d_{sample} (d_{sample} πυκνότητα δείγματος σε g/cm³)

αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης σε μικρές σχετικές πιέσεις. Να σημειωθεί ότι το δείγμα, που περιείχε και τα νανοσωματίδια χαλκού (T6), εμφανίζει τα καλύτερα πορώδη χαρακτηριστικά, λόγω της δημιουργίας υψηλά διασκορπισμένων νανοσωματιδίων μεταλλικού χαλκού, στην επιφάνεια των σωματιδίων της τιτανίας, οδηγώντας στη δημιουργία μιας πιο πολύπλοκης πορώδους δομής.

Η συμπαγής δομή των κεραμικών κοίλων ινών επιβεβαιώνεται από μικρογραφία SEM (Σχήμα 1β). Από την ανάλυση προκύπτει ότι το πάχος των τοιχωμάτων των ινών ποικίλει μεταξύ 118-150 μm, ενώ η εξωτερική επιφάνεια με διάμετρο ~700 μm εμφανίζει σημαντική τραχύτητα. Από την ανάλυση φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ υπολογίσθηκε ότι το ποσοστό του χαλκού είναι 5,5% (κ.β.).

Η σχηματομορφή της διάθλασης ακτίνων-Χ (XRD) των δειγμάτων επιβεβαιώνει την ύπαρξη ανατάση και ρουτιλίου, ο σχετικός λόγος (Πίνακας 3) των οποίων εξαρτάται, κυρίως, από τις συνθήκες θερμικής κατεργασίας των δειγμάτων και την παρουσία μεταλλικού χαλκού στο δείγμα T6. Συνεπώς θερμική κατεργασία στους 800°C, οδηγεί σε μετατροπή του ανατάση σε ρουτίλιο. Επίσης, υπολογίσθηκε το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών (εξίσωση Scherrer) της τιτανίας και του μεταλλικού χαλκού (~20 nm). Τέλος χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman, για την αναγνώριση και την επιβεβαίωση των φάσεων της τιτανίας και των υπολειμμάτων άνθρακα, τα οποία εμφανίζουν χαμηλό λόγο I_D/I_G , λόγω της ύπαρξης ατελειών στη γραφιτική δομή.

Για την εξέταση της φωτοκαταλυτικής δράσης των υλικών, διεξήχθησαν δύο κύκλοι σε διαλύματα MO κορεσμένα με O₂ και He στην ίδια συγκέντρωση και τα αποτελέσματα έδειξαν την ακόλουθη κατάταξη της φωτοκαταλυτικής απόδοσης, T6 > T2 > T4. Το δείγμα T6 εμφάνισε μακράν την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση σε σύγκριση με τα άλλα δύο δείγματα με ποσοστά απόρριψης ηλιανθίνης 62,3% και 72,4% για τα κορεσμένα με O₂ και μη διαλύματα. Η ενισχυμένη δραστηριότητα αποδίδεται στην υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης MO των "διακοσμημένων" κοίλων ινών με χαλκό (T6) σε σύγκριση με τα δείγματα T2 και T4. Συνεπώς, η υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μπορεί να εξηγηθεί με βάση το συνεργιστικό αποτέλεσμα της



Σχήμα 1. (α) Φωτογραφία κοίλων ινών, (β) Μικρογραφία SEM της διατομής (T6) και (γ) Μικρογραφία SEM της εσωτερικής επιφάνειας (T6).

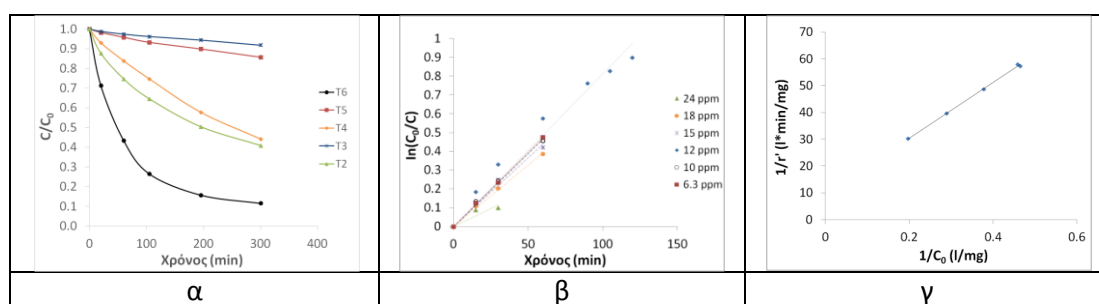
Πίνακας 3. Λόγος φάσης ανατάση και ρουτίλιου και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των δειγμάτων.

Δείγμα	Ανατάσης (nm)	Ρουτίλιου (nm)	w _a (%)	w _r (%)
T1	-	33,0	-	100
T2	16,9	23,7	80,2	19,8
T3	20,3	24,0	40,3	59,7
T4	17,2	23,2	79,6	20,4
T5	16,8	24,0	79,6	20,4
T6	16,1	19,4	81,1	18,9
Deg. P25	17,3	23,6	81,0	19,0

προσρόφησης. Τα σωματίδια μεταλλικού χαλκού, όχι μόνο αυξάνουν την επιφανειακή υφή και τον όγκο των πόρων του δείγματος T6, αλλά έχουν και τη δυνατότητα να προσφέρουν μεγάλο αριθμό ενεργών κέντρων για την προσρόφηση ηλιανθίνης. Επίσης, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια από τον ημιαγωγό (TiO₂) μεταναστεύουν προς την επιφάνεια και αφού δεσμευθούν από τα σωματίδια χαλκού, τα οποία συνδέονται με την τιτανία, μεταφέρονται στα προσροφημένα μόρια της ηλιανθίνης, προκαλώντας την αναγωγική διάσπαση της αζω-ομάδας.

Η γραφική παράσταση του $\ln(C_0/C)$ -μοντέλο Langmuir-Hinshelwood (L-H)- έναντι του χρόνου του δείγματος T6 παρουσιάζεται στο Σχήμα 2β στις εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις (6,3, 10, 12, 15, 18 και 24 ppm). Η κλίση της γραμμικής προσαρμογής ισούται με τη σταθερά του ρυθμού k_{app} . Τα κινητικά δεδομένα υποδηλώνουν ότι η διεργασία της καταλυτικής φωτοαποικοδόμησης είναι πιο αποτελεσματική στη θραύση του αζω-δεσμού σε σχέση με τον αρωματικό δακτύλιο, επιβεβαιώνοντας έτσι τον κυρίαρχο ρόλο των νανοσωματιδίων χαλκού στην ενίσχυση της αναγωγικής διάσπασης του χρωμοφόρου τμήματος.

Τέλος, ο Πίνακας 4 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της σύγκρισης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των κοίλων ινών με βιβλιογραφικές αναφορές, που έχουν βάση τον πρότυπο φωτοκαταλύτη (TiO₂, Degussa P25) υπό τη μορφή εναιωρήματος ή επίστρωσης. Από τη μελέτη του πίνακα προκύπτει ότι η φωτοκαταλυτική ενεργότητα των ινών είναι υψηλότερη σε σχέση με τη βιβλιογραφία, χρησιμοποιώντας γενικά ακτινοβολία χαμηλότερης έντασης.



Σχήμα 2. (α) Σύγκριση της κινητικής της αποικοδόμησης της ηλιανθίνης μεταξύ όλων των δειγμάτων σε συγκέντρωση 6,3 ppm. (β) Γραμμική μετατροπή $\ln(C_0/C) = f(t)$ της εξαφάνισης της ηλιανθίνης. (γ) Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων του μοντέλου L-H από το σχήμα 2β.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η διεργασία ακινητοποίησης εμπορικού φωτοκαταλύτη με την ανάπτυξη κεραμικών κοίλων ινών με τη διαδικασία της σταυροδέσμησης-υγρής ινοποίησης, χρησιμοποιώντας το αλγινικό νάτριο ως μήτρα για τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων τιτανίας και τη τελική μορφοποίηση σε κοίλες ίνες. Πραγματοποιήθηκε διερεύνηση των πειραματικών παραμέτρων με σκοπό τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των λαμβανομένων ινών, κυρίως ως προς τη μηχανική σταθερότητα και την αντίσταση στην τριβή. Παρατηρούνται συμπαγείς κεραμικές κοίλες ίνες με τραχεία εξωτερική δομή. Ανάλυση των δεδομένων της ποροσιμετρίας επιβεβαιώνει την ύπαρξη δύο διαφορετικών κλάσεων πόρων: τους μεσοπόρους

Πίνακας 4. Φωτοκαταλυτική απόδοση υλικών βασισμένων στην TiO_2 Degussa P25.

Μορφή καταλύτη	Ποσότητα καταλύτη (g/l)	Ένταση φωτός (mW/cm^2)	Αποτελέσματα	Αναφορά
σκόνη	1	n/a	$R \approx 58\%$ (7,8 ppm, 2 h) $R \approx 60\%$ (15,6 ppm, 3 h)	[14]
σκόνη	0,8	9,3	$k_{app} = 0,0087 \text{ min}^{-1}$ (15 ppm)	[15]
επίστρωση	54,9 mg (1 στρώμα)	0,02	$k_{app} = 0,0018 \text{ min}^{-1}$ (9,8 ppm) $k_{app} = 0,0009 \text{ min}^{-1}$ (14,7 ppm) $R = 67,8\%$ (He, 6,3 ppm, 2 h) $R = 62,5\%$ (O_2 , 15 ppm, 3 h)	[16]
κοίλες ίνες	2,5	0,5	$k_{app} = 0,011 \text{ min}^{-1}$ (6,3 ppm) $k_{app} = 0,0078 \text{ min}^{-1}$ (10 ppm) $k_{app} = 0,0073 \text{ min}^{-1}$ (15 ppm)	Παρούσα εργασία

μεταξύ των σωματιδίων της τιτανίας και τους μακροπόρους μεταξύ των συσσωματωμάτων του φωτοκαταλύτη. Η σχετικά αναλογία των διαφόρων πόρων εξαρτάται από τις συνθήκες θερμικής κατεργασίας των ινών. Η προσθήκη χαλκού στο αρχικό στάδιο της διεργασίας οδηγεί στη δημιουργία υψηλά διασκορπισμένων σωματιδίων μεταλλικού χαλκού στην επιφάνεια των σωματιδίων της τιτανίας, με συνέπεια την αύξηση των πορωδών χαρακτηριστικών. Πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ επιβεβαιώνουν την ύπαρξη ανατάση και ρουτιλίου, ο σχετικός λόγος των οποίων εξαρτάται, κυρίως, από τις συνθήκες θερμικής κατεργασίας των δειγμάτων. Επίσης, η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των φάσεων της τιτανίας και των υπολειμμάτων άνθρακα. Συμπερασματικά, οι ακινητοποιημένοι φωτοκαταλύτες εμφανίζουν αυξημένες φωτοκαταλυτικές και μηχανικές ιδιότητες, καθώς και εξαιρετική αντοχή στην τριβή. Επίσης, η ενσωμάτωση του μεταλλικού χαλκού αυξάνει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική δράση των υλικών, ενώ μελετήθηκε και η κινητική αποικοδόμησης και εξήχθησαν συμπεράσματα για το μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του πρότυπου ρύπου. Η μελέτη των υλικών αυτών συνεχίζεται με δυναμικά πειράματα υπό ροή, για τη διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης τους σε βιομηχανικές διεργασίες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R. Thiruvengatchari, S. Vigneswaran, I.S. Moon. Korean J. Chem. Eng. 25 (2008) 64-72.
- [2] A.H. Jawad, N.S.A. Mubarak, M.A.M. Ishak, K. Ismail, W.I. Nawawi. J. Tai. Univ. Sci. 10 (2016) 352-362.
- [3] K. Mehrotra, G.S. Yablonsky, A.K. Ray. Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 2273-2281.
- [4] M.F.J. Dijkstra, A. Michorius, H. Buwalda, H.J. Panneman, J.G.M. Winkelman, A.A.C.M. Beenackers. Cat. Today 66 (2001) 487-494.
- [5] A. Haarstrick, O.M. Kut, E. Heinsle. Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 817-824.
- [6] M.T. Yilleng, E.C. Gimba, G.I. Ndukwe, I.M. Bugaje, D.W. Rooney, H.G. Manyar, J. Env. Chem. Eng. 6 (2018) 6382-6389.
- [7] X. Zeng, J. Wu, D. Zhang, G. Li, S. Zhang, H. Zhao, T. An, X. Wang, J. Fu, G. Sheng. Res. Chem. Intermed. 35 (2009) 827-838.
- [8] D. Hou, J. Wang, D. Qu, Z. Luan, X. Ren. Sep. & Pur. Technol. 69 (2009) 78-86.
- [9] E. Yousif, R. Haddad. SpringerPlus 2 (2013) 398-429.
- [10] C.K. Siew, P.A. Williams. Biomacromol. 6 (2005) 963-969.
- [11] S. Liu, H. Li, B. Tang, S. Bi, L. Li. Carbohydr. Polym. 135 (2016) 101-109.
- [12] O. Smidsrød. Faraday Discuss. Chem. Soc. 57 (1974) 263-274.
- [13] S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, J.W. Nolan, H.L. Deit, N.K. Kanellopoulos. J. of Haz. Mat. B137 (2006) 1765-1772.
- [14] L. Andronic, A. Duta. Th. Sol. Films 515 (2007) 6294-6297.
- [15] N. Guettaï, H.A. Amar. Des. 185 (2005) 439-448.
- [16] A. Bouarioua, M. Zerdaoui. J. Env. Chem. Eng. 5 (2017) 1565-1574.