



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΤΕΡΟΔΟΜΩΝ $WO_3/g-C_3N_4$ ΚΑΙ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ
ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

ΜΠΑΪΡΑΜΗΣ ΦΕΙΔΙΑΣ

Μηχανικός Περιβάλλοντος

Msc Χημείας

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2022



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΤΕΡΟΔΟΜΩΝ $WO_3/g-C_3N_4$ ΚΑΙ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ
ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

ΜΠΑΪΡΑΜΗΣ ΦΕΙΔΙΑΣ

Μηχανικός Περιβάλλοντος

Msc Χημείας

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2022

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΤΕΡΟΔΟΜΩΝ $WO_3/g-C_3N_4$ ΚΑΙ
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ
ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

**Κωνσταντίνου Ιωάννης
(επιβλέπων),**

Αλμπάνης Τριαντάφυλλος,

Λαμπροπούλου Δήμητρα,

Βαϊμάκης Τιβέριος,

Παπαγεωργίου Γεώργιος,

Τάσσης Δημήτριος,

Σακκάς Βασίλειος,

Καθηγητής Τμ. Χημείας,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Καθηγητής Τμ. Χημείας,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμ.

Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο
Θεσσαλονίκης

Ομότιμος Καθηγητής Τμ. Χημείας,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμ.

Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμ.

Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμ.

Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



Η ερευνητική εργασία υποστηρίχτηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.) στο πλαίσιο της Δράσης «Υποτροφίες ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. Υποψηφίων Διδασκόντων» (Αριθμός Υποτροφίας: 269)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με τίτλο «ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΤΕΡΟΔΟΜΩΝ $WO_3/g-C_3N_4$ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ» στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Ιωάννη.

Η αλήθεια είναι ότι, η στιγμή που γράφονται οι ευχαριστίες δεν είναι ούτε ιδανική αλλά ούτε και η κατάλληλη για να αποτυπωθούν στο χαρτί οι σκέψεις και τα συναισθήματα..

Θερμές ευχαριστίες στον επιβλέποντα της διδακτορικής διατριβής Καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Ιωάννη. Ευχαριστίες που κυμαίνονται σε εύρος από την ανάθεση του θέματος έως την καθημερινή επαφή και προστριβή με την παρουσία του και τις συμβουλές του σε καθημερινό επίπεδο ανεξαρτήτου ώρα και μέρας. Μεγάλο ευχαριστώ λοιπόν, στον συνεργάτη κατά κύριο λόγο και όχι στον επιστημονικό υπεύθυνο (όπως έχει πει ο ίδιος προς μεγάλη του τιμή), για την επιστημονική και ερευνητική υποστήριξη σε αυτό το μεγάλο και περίεργο από πολλές απόψεις ταξίδι. Η ερευνητική μου κατάρτιση και επιστημονική μου σκέψη έχει σίγουρα επηρεαστεί, εξελιχθεί, διαμορφωθεί και συνεχίζει να διαμορφώνεται από τον κύριο Κωνσταντίνου και είμαι ιδιαίτερα χαρούμενος για αυτό!

Θα ήθελα επίσης, να εκφράσω τις ευχαριστίες στον Καθηγητή κ. Αλμπάνη Τριαντάφυλλο για την συμμετοχή του στην τριμελή αλλά και την επταμελή επιτροπή.

Επιπλέον, στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Λαμπροπούλου Δήμητρα για την συμμετοχή της στην τριμελή μου επιτροπή αλλά και την συνεργασία που είχαμε σε άλλες εργασίες.

Ευχαριστίες στον Καθηγητή κ. Βαϊμάκης Τιβέριος για την συνεργασία που είχαμε από την μεταπτυχιακή μου διατριβή και για τις συμβουλές του.

Ακόμα τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παπαγεωργίου Γεώργιο για τη συμμετοχή του στην επταμελή επιτροπή και το ευχάριστο κλίμα στο εργαστήριο.

Τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Τάση Δημήτριο για την συμμετοχή του στην επιτροπή αλλά και για τις συνεργασίες που υπήρξαν σε διαφορετικές εργασίες.

Τέλος, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σακκά Βασίλειο για την συμμετοχή του στην επιτροπή.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Πετράκη Δήμητριο για τις συμβουλές του στην Ποροσιμετρία υγρού αζώτου.

Σίγουρα, θερμές ευχαριστίες σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας που έχουν περάσει κατά καιρούς!!

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συσσώρευση επικίνδυνων οργανικών ρύπων και ρύπων προτεραιότητας όπως φαρμακευτικές ενώσεις και παρασιτοκτόνα στο υδάτινο περιβάλλον οφείλονται κατά κύριο λόγο σε ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι συμβατικές τεχνικές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων υστερούν στην απομάκρυνσή τους, δίνοντας την σκυτάλη σε νέες μεθόδους επεξεργασίας τέτοιων ρύπων. Οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, Π.Ο.Μ.Α (Advanced Oxidation Processes, AOPs), χρησιμοποιώντας φιλικά προς το περιβάλλον αντιδραστήρια που μπορούν να οδηγήσουν στην ολική οξείδωση των χημικών ειδών ή στη μετατροπή τους σε πλέον ακίνδυνες μορφές μέσω μιας σειράς οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρασκευάστηκαν ίνες οξειδίου του βολφραμίου (WO_3) με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης και σύνθετα υλικά παρουσία του γραφιτικού νιτριδίου (ίνες $WO_3/g-C_3N_4$) με τη μέθοδο της υγρής διασποράς. Ως πρόδρομη ένωση του $g-C_3N_4$ χρησιμοποιήθηκε η ουρία και η μελαμίνη. Οι κωδικές ονομασίες των υλικών είναι οι ακόλουθες (x%) $WO_3/g-C_3N_4M$, x=1%, 5%, 6.5%, 8%, 10% και 15% βάρος κατά βάρος (wt%) και (x%) $WO_3/g-C_3N_4U$, x= 5% και 6.5%. Τα ποσοστά του γραφιτικού νιτριδίου που χρησιμοποιήθηκαν είναι αναλογικά σε σχέση με την ποσότητα των ινών οξειδίου του βολφραμίου που χρησιμοποιήθηκε στην αρχή.

Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των συντιθέμενων υλικών πραγματοποιήθηκε με τις εξής τεχνικές: Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), Ποροσιμετρία υγρού αζώτου, Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης ορατού-υπεριώδους (DRS), Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS).

Οι κορυφές του WO_3 που ανιχνεύθηκαν, αντιστοιχούν στην τρικλίνης κρυσταλλική φάση του οξειδίου του βολφραμίου. Οι εντάσεις των κορυφών του WO_3 γίνονται πιο εμφανείς με την αύξηση του ποσοστού φόρτισης των ινών στο $g-C_3N_4$. Τα κρυσταλλικά μεγέθη των σύνθετων υλικών που υπολογίστηκαν (12.4–15.3nm), παρουσιάζουν μικρή μεταβολή συγκριτικά με τις ίνες WO_3 (12.5 nm) και του $g-C_3N_4M$ (10.8 nm). Οι φωτογραφίες SEM επιβεβαίωσαν την ινώδη δομή του WO_3 με διάμετρο στα 250-300nm, ενώ

το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ παρουσίασε τη στοιβαγμένη (stacking) φυλλόμορφη δομή του.

Οι καμπύλες προσρόφησης των όλων των υλικών είναι χαρακτηριστικές για μεσοπορώδη υλικά ενώ οι ειδικές επιφάνειες (S_{BET}) των υλικών κυμάνθηκαν από $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ και $81.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Οι επικρατέστερες τιμές διαμέτρου των σύνθετων υλικών που αφορούν το υδροδυναμικό μέγεθός τους κυμάνθηκε από 282-447nm. Ενώ τα ενεργειακά χάσματα των σύνθετων υλικών κυμάνθηκαν από 2.29-2.62eV, επιβεβαιώνοντας τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης στην ορατή ακτινοβολία.

Αρχικά, η φωτοκαταλυτική ικανότητα των καταλυτών μελετήθηκε σε μονό και δυαδικό σύστημα ρύπων. Στο μονό σύστημα ρύπων μελετήθηκε η ικανότητα των υλικών ως προς την οξειδωση της φαινόλης, ενώ στο δυαδικό σύστημα ρύπων παρουσίας φαινόλης-εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)]. Από την σειρά των καταλυτών που συντέθηκαν παρουσίας του $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{M}$, στο μονό σύστημα ρύπων, ο φωτοκαταλύτης 10%WCNM είναι ο πιο αποδοτικός, ενώ στο δυαδικό σύστημα ρύπων είναι οι καταλύτες 5%WCNM και 6.5%WCNM.

Επιπλέον, η χρήση διαφορετικής πρόδρομης ένωσης για την σύνθεση του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ φαίνεται ότι επηρεάζει την φωτοκαταλυτική ικανότητα του υλικού. Στο μονό σύστημα ρύπου, η κινητική του υλικού $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{U}$ (με χρήση της ουρίας) είναι 8 φορές μεγαλύτερη από την κινητική του υλικού $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{M}$ (με χρήση μελαμίνης).

Οι αποδοτικότεροι καταλύτες 5%WCNU και 6.5%WCNU στο δυαδικό σύστημα ρύπων, μελετήθηκαν και ως προς την φωτοκαταλυτική απομάκρυνση της φαρμακευτικής ένωσης βαλσαρτάνη (valsartan) και του εντομοκτόνου clothianidin. Και στις δύο περιπτώσεις, ο καταλύτης 6.5%WCNU παρουσίασε υψηλότερες κινητικές αποδόμησης των ρύπων συγκριτικά με τον καταλύτη 6.5%WCNM. Σε όλες τις περιπτώσεις των υλικών που μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική τους ικανότητα, τα αποτελέσματα των κινητικών έδειξαν ότι η χρήση της ουρίας ως πρόδρομη ένωση για την σύνθεση του γραφιτικού νιτριδίου αλλά και των σύνθετων καταλυτών επιφέρει γρηγορότερες κινητικές διάσπασης των επιλεγμένων ρύπων.

Με βάση τα φωτοκαταλυτικά πειράματα παρουσία παρεμποδιστών για τον καταλύτη 10%WCNM και τα πειράματα φθορισμομετρίας, ο

φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των σύνθετων υλικών που προτείνεται είναι ο άμεσος Z-scheme (direct Z-scheme).

Τα προϊόντα μετασχηματισμού της valsartan και του clothianidin που σχηματίστηκαν στις εκάστοτε φωτοκαταλυτικές διεργασίες αποδόμησης ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματομετρία μάζας υψηλής ακρίβειας και διακριτικής ικανότητας (UHPLC-LTQ-ORBITRAP).

Κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της valsartan παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNU ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν 7 προϊόντα μετασχηματισμού. Η πορεία αποδόμησης της φαρμακευτικής ένωσης ακολούθησε τρεις κύριες οδούς: (α) αποκαρβοξυλίωση με περαιτέρω οξείδωση, (β) υδροξυλίωση της διφαινυλικής ομάδας και (γ) ρήξη του δεσμού C-N στην τριτοταγή ομάδα αμίνης. Μετά την ολοκλήρωση του φωτοκαταλυτικού πειράματος, η συγκέντρωση των NO_2^- αντιστοιχεί στο 4% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου στο μόριο της valsartan, ενώ οι συγκεντρώσεις των NO_3^- και των NH_4^+ στο 11% και 95%, αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με την στοιχειομετρική ποσότητα μπορεί να οφείλεται σε μερική οξείδωση τελικών ομάδων $-\text{NH}_2$ του g- C_3N_4 .

Τέλος, κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του clothianidin παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNU ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν 5 προϊόντα μετασχηματισμού και λαμβάνει χώρα η υδροξυλίωση, η πλήρης αποχλωρίωση και η αποθείωση από την μητρική ένωση. Τα καλύτερα ποσοστά αθροιστικά ως προς την σχηματισμό των ανιόντων NO_2^- και NO_3^- τα παρουσίασε ο καταλύτης 6.5%WCNU και ανέρχεται στο 21% ενώ για τον καταλύτη 6.5%WCNM ανέρχεται στο 7%. Ακόμη, το ποσοστό σχηματισμού των ανιόντων SO_4^{2-} για τον καταλύτη 6.5%WCNU είναι 47%, ενώ για τον καταλύτη 6.5%WCNM είναι 37%.

ABSTRACT

The accumulation of organic pollutants and priority pollutants such as pharmaceutical compounds and pesticides in the aquatic environment is mainly due to human activities. The conventional wastewater treatment techniques fall short in removing them, giving the opportunity to new methods of treating such pollutants. Advanced Oxidation Processes (AOPs), using environmentally friendly reagents that can lead to the total oxidation of chemical species or their conversion to more harmless forms through a series of oxidation-reduction reactions.

In this Ph.D. thesis, tungsten oxide (WO_3) fibers were prepared by the electrospinning technique and composite catalysts in the presence of graphitic nitride (fibers $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$) were prepared wet mixing method. Urea and melamine were used as the precursor compounds of $\text{g-C}_3\text{N}_4$. The as prepared catalysts were named as (x%) $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{M}$, $x=1\%$, 5% , 6.5% , 8% , 10% , 15% (wt%) and (x%) $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{U}$, $x=5\%$, 6.5% respectively to the weight of WO_3 fibers. The percentages of graphitic nitride used are proportional to the amount of tungsten oxide fibers used at the beginning.

The physicochemical characterization of the synthesized materials was performed using the following techniques: X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy (FT-IR), Liquid Nitrogen Porosimetry, Diffuse Reflectance Spectroscopy visible-ultraviolet (DRS), Dynamic Light Scattering (DLS).

The characteristic peaks of WO_3 correspond to the triclinic crystal phase of tungsten oxide. The diffraction peak intensity of WO_3 becomes more evident with increasing the loading of WO_3 to $\text{g-C}_3\text{N}_4$. The crystal sizes of the composite materials ranged between 12.4-15.3 nm and presented low variation in respect to pristine WO_3 (12.5 nm) and $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{M}$ (10.8 nm). SEM images confirmed the fibrous structure of WO_3 with a diameter of 250-300 nm, while the structure bulk of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ consisted of stacking sheets. The adsorption curves of all materials are typical for mesoporous materials while the specific surface areas (S_{BET}) of the materials ranged between 10.1 m^2/g and 81.3 m^2/g . The modal diameter of the composites concerning their hydrodynamic size ranged between 282-447 nm. While the energy

band gaps of the composites ranged between 2.29-2.62eV, confirming the shift of the absorption spectrum in visible irradiation.

Firstly, the photocatalytic capacity of the catalysts was studied in single and binary systems. In the single solute system, the oxidation capacity of the materials was studied against the phenol oxidation, while in the binary solute system in the presence of phenol-hexavalent chromium [Cr(VI)]. Among the series of catalysts synthesized in the presence of g-C₃N₄M, in the single solute system, the 10%WCNM photocatalyst is the most efficient, while in the binary solute system it is the 5%WCNM and 6.5%WCNM catalysts.

Moreover, the different precursor compound for the synthesis of g-C₃N₄ seems to affect the photocatalytic ability of the material. In the single solute system, the kinetic of the g-C₃N₄U material (using urea) is 8 times higher than the kinetic of the g-C₃N₄M material (using melamine).

The most efficient catalysts 5%WCNU and 6.5%WCNU in the binary solute system were also studied against the removal of the pharmaceutical compound valsartan and the insecticide clothianidin. In both cases, the 6.5%WCNU catalyst showed higher degradation kinetics of the pollutants compared to the 6.5%WCNM catalyst. In all cases of the materials studied for their photocatalytic ability, the kinetic results showed that the use of urea as a precursor compound for the synthesis of graphitic nitride and also the composite catalysts brought faster degradation kinetics of the selected pollutants.

Based on the photocatalytic experiments in the presence of inhibitors for the 10%WCNM catalyst and fluorescence experiments, the photocatalytic mechanism of the composites is the direct Z-scheme.

The transformation products of valsartan and clothianidin formed in the respective photocatalytic degradation processes were detected and identified by ultra-high performance liquid chromatography coupled with high precision and high resolution mass spectrometry technique (UHPLC-LTQ-ORBITRAP).

During the photocatalytic degradation of valsartan in the presence of the 6.5%WCNU catalyst, 7 transformation products were detected and identified. The degradation pathway of the pharmaceutical compound followed three main routes: (a) decarboxylation with further oxidation, (b)

hydroxylation of the biphenyl group and (c) C-N bond breaking at the tertiary amine group. After the photocatalytic experiment, the concentration of NO_2^- corresponds to 4% of the stoichiometrically available nitrogen in the valsartan molecule, while the concentrations of NO_3^- and NH_4^+ correspond to 11% and 95%, respectively. The higher percentage relative to the stoichiometric amount may be due to the partial oxidation of $-\text{NH}_2$ groups of $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Finally, during the photocatalytic degradation of clothianidin in the presence of 6.5%WCNU catalyst, 5 transformation products were detected and identified. The hydroxylation, complete dechlorination and desulfurization from the parent compound take place. The best percentages in terms of the formation of NO_2^- and NO_3^- anions were exhibited by the 6.5%WCNU catalyst and amounted to 21% while for the 6.5%WCNM catalyst it amounted to 7%. Furthermore, the formation rate of SO_4^{2-} anions for the 6.5%WCNU catalyst is 47%, while for the 6.5%WCNM catalyst it is 37%.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	16
1.1. Διαθεσιμότητα και ρύπανση υδάτων	16
2. ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ (Π.Ο.Μ.Α.)	18
2.1. Γενικά	18
2.2. Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα των Π.Ο.Μ.Α.....	22
2.3. Οι υπό μελέτη ρύποι σε υδατικά συστήματα.....	24
2.3.1. Εξασθενές χρώμιο Cr(VI).....	24
2.3.2. Φαινόλη-φαινολικές ενώσεις	26
2.3.3. Φαρμακευτική ένωση valsartan (VAL).....	26
2.3.4. Εντομοκτόνο clothianidin.....	28
3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	29
3.1. Γενικά	29
3.2. Πορεία της διεργασίας	31
3.3. Μηχανισμός.....	32
3.4. Επίδραση λειτουργικών παραγόντων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση.....	37
3.4.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος	37
3.4.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη	37
3.4.3. Επίδραση του pH του διαλύματος	38
3.4.4. Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβολήσης	39
3.4.5. Επίδραση οξειδωτικών.....	40
3.4.6. Επίδραση ανόργανων ιόντων, διαλυτών και χουμικών οξέων	40
3.4.7. Επίδραση του οξυγόνου	42
3.5. Πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.....	43
3.6. Μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης	44
4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ	45
4.1. Γενικά	45
4.2. Οξείδιο του βολφραμίου (WO ₃)	47
5. ΓΡΑΦΙΤΙΚΟ ΝΙΤΡΙΔΙΟ (g-C ₃ N ₄)	51

6. Φωτοκαταλυτικοί μηχανισμοί ημιαγωγών για την δημιουργία ετεροδομών με ενισχυμένη φωτοκαταλυτική απόδοση.....	54
6.1. Φωτοκαταλύτες Z-σχήματος (Z-scheme photocatalysts).....	56
6.2. Φωτοκαταλύτες άμεσου Z-σχήματος (direct Z-scheme photocatalysts) ..	59
6.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση σύνθετων καταλυτών άμεσου Z-σχήματος (direct Z-scheme) παρουσία g-C ₃ N ₄	60
7. Ηλεκτροστατική ινοποίηση (electrospinning).....	67
7.1. Διαδικασία ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning).....	69
7.2. Λειτουργικές παράμετροι που επηρεάζουν την ηλεκτροστατική ινοποίηση	71
7.2.1.Παράμετροι του διαλύματος	72
7.2.2. Παράμετροι της οργανολογίας της ηλεκτροστατικής ινοποίησης	74
7.3. Διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροστατική ινοποίηση	76
7.4 Εφαρμογές ηλεκτροστατικής ινοποίησης πολυμερικών υλικών	77
8. ΣΤΟΧΟΣ-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ	78
9. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	79
9.1. Αντιδραστήρια – Συσκευές – Αναλυτικά όργανα	79
9.1.1. Αντιδραστήρια	79
9.2. Σύνθεση καταλυτών.....	80
9.2.1. Σύνθεση γραφιτικού νιτριδίου (g-C ₃ N ₄).....	80
9.2.2. Σύνθεση σύνθετων υλικών WO ₃ /g-C ₃ N ₄	80
9.3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ.....	84
9.3.1. Περίθλαση Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD)	84
9.3.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR FT –IR)..	84
9.3.3. Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy).....	85
9.3.4. Ποροσιμετρία υγρού αζώτου (N ₂ porosimetry)	85
9.3.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	85

9.3.6. Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης ορατού – υπεριώδους (UV – Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS).....	86
9.3.7. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS).....	86
9.3.8. Φθορισμομετρία (Fluorescence) με τη μέθοδο του ύδροξυ–τερεφθαιλικού οξέος.	86
9.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ.....	88
9.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ.	91
9.5.1. Εκχύλιση στερεάς κατάστασης (SPE)	91
9.5.2. Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων διάσπασης με σύστημα χρωματογραφίας υπερυψηλής πίεσης συζευγμένης φασματομετρίας μάζας UHPLC-MS με ανιχνευτή μαζών LTQ-Orbitrap.....	92
9.5.3. Ιοντική χρωματογραφία	92
9.5.4. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC).....	94
9.5.5. Προσδιορισμός της οικοτοξικότητας με την τεχνική Microtox	95
10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	96
10.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	96
10.1.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	97
10.2. Περίθλαση Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD)	100
10.3. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS)	104
10.4. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR FT –IR)	107
10.5. Φασματοσκοπία Raman.....	109
10.6. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου N ₂ (μέθοδος BET)	109
10.7. Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης ορατού – υπεριώδους (UV – Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS)	114
10.8. ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ-ΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (Fluorescence technique).	117
10.9. Φωτοκαταλυτικά πειράματα	119

10.9.1. Κινητικές διάσπασης φαινόλης, συνολικών φαινολικών ενώσεων και εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) με καταλύτες WO ₃ /g-C ₃ N ₄ M.	119
10.9.2. Κινητικές διάσπασης φαινόλης, συνολικών φαινολικών ενώσεων και εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) με καταλύτες WO ₃ /g-C ₃ N ₄ M.	127
10.9.3. Κινητικές διάσπασης της φαρμακευτικής ένωσης valsartan και του εντομοκτόνου clothianidin.	130
10.10. Προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των σύνθετων υλικών WO ₃ /g-C ₃ N ₄	133
10.11. Επαναχρησιμοποίηση καταλυτών	138
10.12. Προσδιορισμός των προϊόντων μετασχηματισμού (transformation products, TP) της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της valsartan (VAL) και προτεινόμενα μονοπάτια αποδόμησης.	140
10.13. Προσδιορισμός των προϊόντων μετασχηματισμού (transformation products, TP) της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του clothianidin (CLO) και προτεινόμενα μονοπάτια αποδόμησης.	146
10.14. Μελέτη του βαθμού ανοργανοποίησης της φαρμακευτικής ένωσης valsartan.	150
10.15. Μελέτη του βαθμού ανοργανοποίησης του εντομοκτόνου clothianidin.	152
10.16. Μεταβολή της τοξικότητας κατά την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της valsartan και του clothianidin.	155
11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	158
12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	162

1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

1.1. Διαθεσιμότητα και ρύπανση υδάτων

Το 97.5% της συνολικής υπάρχουσας ποσότητας νερού είναι θαλασσινό. Από το εναπομένον 2.5%, περίπου 70% βρίσκεται σε παγωμένη μορφή στους παγετώνες και το υπόλοιπο υπάρχει ως υγρασία εδάφους ή σε μη προσβάσιμους υπόγειους υδροφορείς. Μόλις 1% είναι διαθέσιμο προς ανθρώπινη χρήση.

Η πρόσβαση σε καθαρό νερό αποτελεί βασική προϋπόθεση για την προώθηση και ενίσχυση της ανθρώπινης υγείας και ποιότητας ζωής. Ωστόσο, περισσότερο από το 40% του συνολικού πληθυσμού της γης καλείται να υποστεί τις συνέπειες από την έλλειψη νερού, εξαιτίας πολιτικών, οικονομικών και κλιματολογικών συνθηκών. Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία των Ηνωμένων Εθνών (United Nations, UN) 1.1 δισεκατομμύρια άνθρωποι παγκοσμίως δεν έχουν πρόσβαση σε ασφαλές πόσιμο νερό, ενώ περίπου 2.4 δισεκατομμύρια, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων ζει σε αναπτυσσόμενες χώρες της Αφρικής, Ασίας και Λατινικής Αμερικής, ζουν σε συνθήκες υγιεινής που δεν πληρούν τις βασικές προδιαγραφές.

Το διαθέσιμο νερό στον πλανήτη είναι φαινομενικά πάρα πολύ, το μεγαλύτερο όμως μέρος αυτού είναι αλμυρό (θάλασσα 98.78%) και δεν προσφέρεται για τις περισσότερες χρήσεις, ενώ το γλυκό νερό (1.22%) το πιο πολύ (1.195%) είναι παγιδευμένο στα πολικά καλύμματα των πάγων. Επομένως, το τελικά διαθέσιμο γλυκό νερό είναι πολύ ασήμαντο ποσοστό του συνολικού (ποτάμια 0.0014%) που όταν ρυπαίνεται, γίνεται ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις.

Έως τώρα οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που είχαν ως στόχο την απομάκρυνση καταστροφής του ρυπογόνου φορτίου ή τουλάχιστον την μετατροπή του σε ένα λιγότερο βλαβερό προϊόν, περιλαμβάνουν φυσικοχημικές, θερμικές ή βιολογικές διεργασίες. Ωστόσο, πολλές από αυτές τις τεχνολογίες απλά μεταφέρουν τη ρύπανση από τη μία φάση σε μία άλλη (επίπλευση, κατακρήμνιση, προσρόφηση, αντίστροφη

ώσμως) δίχως να μεταβάλλουν τη χημική σύσταση του αποβλήτου. Οι θερμικές μέθοδοι συνοδεύονται από έκλυση εν δυνάμει επικίνδυνων αέριων ρύπων (π.χ. διοξίνες), ενώ οι βιολογικές αποδεικνύονται συχνά ανεπαρκείς για την απομάκρυνση τοξικών ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα. Πέραν τούτου, οι μικροοργανισμοί απαιτούν μεγάλους υδραυλικούς χρόνους παραμονής προκειμένου να εγκλιματιστούν στο απόβλητο που καλούνται να αποδομήσουν. Επίσης, η συμβατική χημική επεξεργασία που περιλαμβάνει τη χρήση «παραδοσιακών» οξειδωτικών ουσιών όπως χλώριο, διοξείδιο του χλωρίου, όζον στην απολύμανση ή απορρύπανση αποβλήτων, ενίοτε δεν είναι αρκετά αποτελεσματική, ενώ πολλές φορές εντείνει το προϋπάρχον πρόβλημα (π.χ. δημιουργία τοξικών οργανοχλωριωμένων ενώσεων). Επιπλέον, απαιτείται η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων αντιδραστηρίων.

Η μεγάλη ετερογένεια στη σύσταση των αποβλήτων οδηγεί συχνά στην επιλογή διαφορετικής μεθόδου αντιμετώπισης για κάθε απόβλητο, που εφαρμόζεται εξειδικευμένα ή σε συνδυασμό με άλλες, απορρίπτοντας την ιδιαίτερα πρακτική λύση της υιοθέτησης μιας και μόνης τεχνολογίας που θα αντιμετωπίζει ταυτόχρονα πολλαπλά προβλήματα ρύπανσης (μείωση οργανικού φορτίου και τοξικότητας, ενίσχυση βιοαποδομησιμότητας, απολύμανση, απομάκρυνση μικρορύπων κ.α.). Η διερεύνηση και ανάπτυξη νέων εναλλακτικών βιώσιμων τεχνολογιών διαχείρισης και επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι πλέον μείζονος σημασίας. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ήδη αναγνωρίσει το σημαντικό ρόλο των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ) και την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας κατά την εφαρμογή τους.

Οι αναδυόμενοι οργανικοί ρύποι και οι ρύποι προτεραιότητας, που εντοπίζονται στα αστικά λύματα και κατ' επέκταση στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, πρόκειται για ουσίες που απελευθερώνονται στο περιβάλλον μέσω της ανθρώπινης δραστηριότητας. Ο έλεγχος των επιτρεπτών τους ορίων δεν περιλαμβάνεται στους ήδη υπάρχοντες κανονισμούς ελέγχου της ποιότητας των υδάτων. Στους αναδυόμενους ρύπους περιλαμβάνονται κυρίως οργανικές ενώσεις όπως φαρμακευτικά προϊόντα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, πρόσθετα τροφίμων, φυτοφάρμακα, συντηρητικά, απορρυπαντικά ρούχων, προϊόντα απολύμανσης, κ.α) Κύρια πηγή των

αναδυόμενων οργανικών ρύπων στα επιφανειακά υδάτινα συστήματα είναι οι μονάδες επεξεργασίας των υγρών αστικών αποβλήτων. Κατά την επεξεργασία τους στις κατάλληλες εγκαταστάσεις, δεν επιτυγχάνεται η ολική απομάκρυνση των οργανικών ρύπων, με αποτέλεσμα να καταλήγουν σε διάφορα υδάτινα συστήματα που θεωρούνται αποδέκτες όπως θάλασσες, ποταμοί κ.α., μέσω της διοχέτευσης των επεξεργασμένων λυμάτων. Επομένως, οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων γίνονται ολοένα και περισσότερο στόχος μελέτης για την ποιότητα των εκροών που καταλήγει στους υδάτινους αποδέκτες και το βαθμό απομάκρυνσης των οργανικών μικρορύπων που επιτυγχάνεται (1).

2. ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ (Π.Ο.Μ.Α.)

2.1. Γενικά

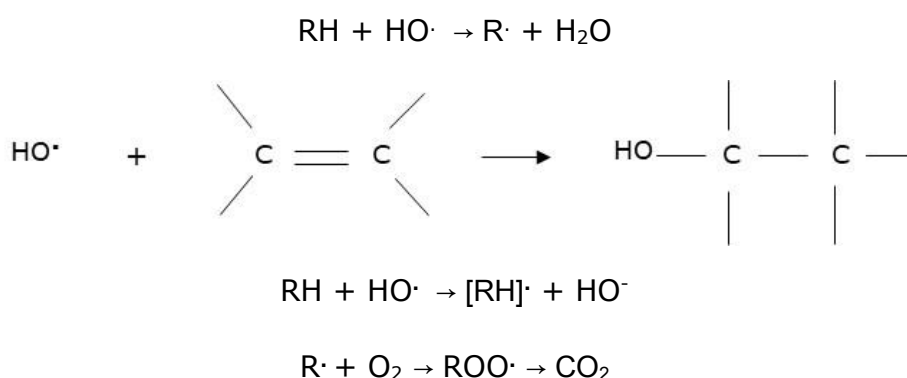
Η συνεχής αύξηση των πηγών ρύπανσης και η προοδευτική εξάντληση της ικανότητας αυτοκαθαρισμού του υδάτινου περιβάλλοντος, σε συνδυασμό με την ευαισθητοποίηση της κοινωνίας για την περιβαλλοντική υποβάθμιση, οδήγησε στην ανάγκη έρευνας, εφαρμογής και ανάπτυξης καινοτόμων μεθόδων για την επεξεργασία των αποβλήτων και την αποδόμηση νέων και αναδυόμενων ρύπων. Τα τελευταία χρόνια, οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, Π.Ο.Μ.Α (Advanced Oxidation Processes, AOPs), κερδίζουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σε παγκόσμιο επίπεδο χρησιμοποιώντας φιλικά προς το περιβάλλον αντιδραστήρια που μπορούν να οδηγήσουν στην ολική οξείδωση των χημικών ειδών ή στη μετατροπή τους σε πλέον ακίνδυνες μορφές μέσω μιας σειράς οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Ο όρος «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.)» εισήχθη για πρώτη φορά το 1987 από τον Glaze ως «διεργασίες επεξεργασίας ύδατος σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που πλησιάζουν τις συνθήκες περιβάλλοντος, οι οποίες περιλαμβάνουν την παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε επαρκή ποσότητα ώστε να επιτευχθεί ο αποτελεσματικός καθαρισμός του ύδατος». Βασίζονται στην επιτόπια παραγωγή εξαιρετικά δραστικών οξειδωτικών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$) ένα ισχυρό, μη

εκλεκτό οξειδωτικό, το οποίο αντιδρά ραγδαία με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, οξειδώνοντάς τις σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, εξαιτίας του υψηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής (2.8V) που διαθέτει (2).

Η ρίζα υδροξυλίου αποτελεί το ισχυρότερο γνωστό οξειδωτικό μετά το φθόριο. Μια σημαντική ιδιότητα που το κάνει να ξεχωρίζει σε σχέση με τα λοιπά οξειδωτικά είναι η τάση του να αντιδρά, μη εκλεκτικά, με όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους, ακόμη και αυτούς που είναι αρκετά σταθεροί στη χημική οξείδωση. Οι περισσότερες αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα που συμμετέχουν ρίζες υδροξυλίου έχουν σταθερές αντίδρασης της τάξης των 10^6 έως $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^{5,6}.

Ανάλογα με τη φύση της οργανικής ένωσης ποικίλει και ο μηχανισμός με τον οποίο δρα η ρίζα υδροξυλίου. Έτσι, στην περίπτωση των αλκανίων και αλκοολών, η οξείδωση λαμβάνει χώρα με την απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου με ταυτόχρονο σχηματισμό νερού. Στην περίπτωση των ολεφίνων και των αρωματικών ενώσεων γίνεται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη της ρίζας στον διπλό δεσμό, ενώ δύναται επίσης να γίνει άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων. Με την προσθήκη της ρίζας υδροξυλίου, δημιουργούνται ελεύθερες οργανικές ρίζες ($\text{R}\cdot$) οι οποίες αντιδρούν με τη σειρά τους με μοριακό οξυγόνο O_2 παράγοντας περοξειδικές ρίζες ($\text{ROO}\cdot$). Κατ' αυτό τον τρόπο ενεργοποιείται ένα σύστημα αλυσιδωτών αντιδράσεων που καταλήγει στην πλήρη ανοργανοποίηση του ρύπου και την παραγωγή CO_2 , H_2O και ανόργανων αλάτων. (Σχήμα 2.1).

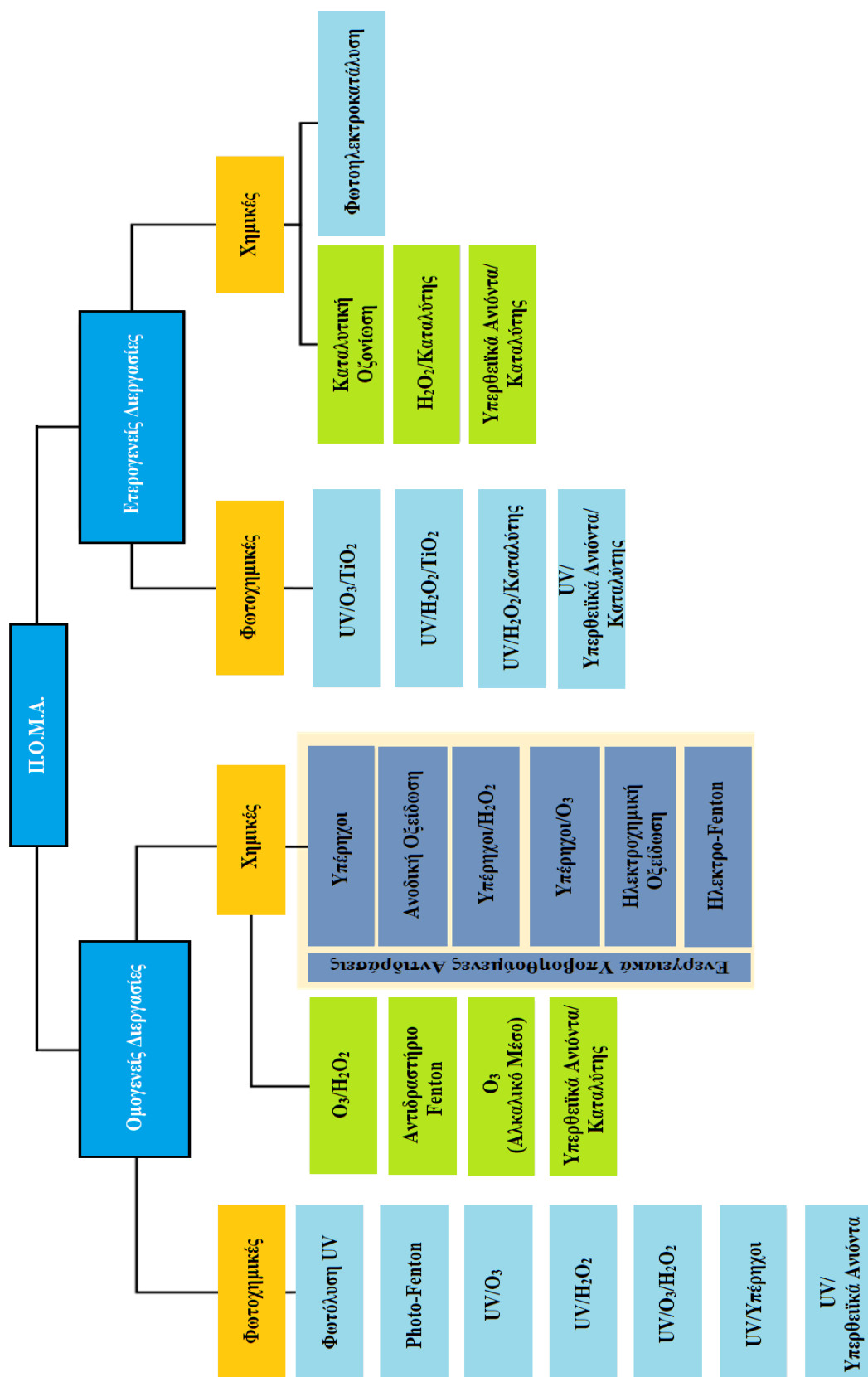


Σχήμα 2.1. Παραδείγματα από αντιδράσεις οργανικών μορίων με ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$)

Οι Π.Ο.Μ.Α. είναι κατάλληλες για την αποδόμηση διαλυμένων οργανικών ρύπων όπως αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (τριχλωροαιθάνιο, τριχλωροαιθυλένιο), αρωματικές ενώσεις (βενζόλιο, τολουόλιο), πενταχλωροφαινόλη (PCP), νιτροφαινόλες, επιφανειοδραστικές ουσίες, φυτοφάρμακα κ.λ.π. Επίσης μπορούν να οξειδώσουν ή να ανάγουν ανόργανους ρύπους (π.χ. κυανιούχα, σουλφίδια και νιτρώδη) και βαρέα μέταλλα (π.χ. Cr(VI)) κ.α.

Οι Π.Ο.Μ.Α. μπορούν να χωριστούν σε τρεις γενικές κατηγορίες: τις φωτοχημικές, όπου η παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί βασικό παράγοντα της δημιουργίας των ριζών υδροξυλίου, τις μη φωτοχημικές και τις ηλεκτροχημικές. Ως πηγές φωτός μπορούν να χρησιμοποιηθούν λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους ή ορατού φωτός, ενώ σε περιπτώσεις δύναται να χρησιμοποιηθεί και το ηλιακό φως. Το στάδιο παραγωγής των ριζών υδροξυλίου αποτελεί την κύρια διαφοροποίηση μεταξύ των ακόλουθων τεχνικών, μιας και ο μηχανισμός της καταστροφικής δράσης των ριζών είναι κοινός σε όλες τις περιπτώσεις (Πίνακας 2.1.) (3,4)

Πίνακας 2.1. Οξειδωτικές μέθοδοι Αντιρρύπανσης (5)



Επίσης, η ταξινόμηση των Π.Ο.Μ.Α. μπορεί να γίνει ανάλογα με τη φάση στην οποία συμβαίνει η αντίδραση (ομογενής ή ετερογενής) ή ανάλογα με

την πηγή παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Έτσι, έχουμε τις Π.Ο.Μ.Α. που βασίζονται στο υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), το όζον (O_3), τη φωτοκατάλυση, την τεχνολογία υπερήχων, την ηλεκτροχημική οξειδωση, τις «θερμές» Π.Ο.Μ.Α. (υγρή οξειδωση απουσία ή παρουσία καταλύτη και την υπερκρίσιμη υγρή οξειδωση και υγρή περοξειδική οξειδωση).

Αν και η μεγάλη ποικιλία των διαθέσιμων τεχνικών Π.Ο.Μ.Α. σε συνδυασμό με την μικρή εκλεκτικότητα της δράσης των $\cdot OH$ τις καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικές στο χώρο της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, εντούτοις συνοδεύονται και από αρκετά υψηλό λειτουργικό κόστος. Συχνά απαιτείται υψηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (λάμπες υπεριώδους) και χημικών αντιδραστηρίων (O_3 , H_2O_2 κ.λ.π.) που περιορίζουν την εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α. κυρίως σε απόβλητα με χαμηλές παροχές (λιγότερο από $50 m^3 h^{-1}$) και χαμηλό οργανικό φορτίο ($<1000 mgL^{-1}$). Ωστόσο, η ετερογενής (π.χ. TiO_2 ή άλλοι φωτοκαταλύτες) και ομογενής (π.χ. φώτο-Fenton) φωτοκατάλυση έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, μιας και μπορούν να λάβουν χώρα με την επίδραση του ηλιακού φωτός ($\lambda > 300 nm$) που αποτελεί μια ήπια μορφή ενέργειας η οποία είναι άφθονη στη χώρα μας μειώνοντας σημαντικά το οικονομικό κόστος. Κάθε μια από τις Π.Ο.Μ.Α. βρίσκεται σε διαφορετικό επίπεδο ανάπτυξης και εμπορευματοποίησης.

2.2.Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα των Π.Ο.Μ.Α.

Η ανάπτυξη των Π.Ο.Μ.Α. και οι συνεχείς εφαρμογές τους οφείλεται σε μια σειρά πλεονεκτημάτων όπως:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος, εφόσον συμβάλλουν στην πλήρη ανοργανοποίηση του ρύπου με τελικά προϊόντα CO_2 , H_2O και ανόργανα ιόντα
- Τη μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ρύπων από τις ρίζες υδροξυλίου, επιτρέποντας την εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α. σε όλα σχεδόν τα είδη αποβλήτων που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων με κάποιες από τις προηγμένες τεχνολογίες οξειδωσης διευκολύνει την βιολογική επεξεργασία που

ακολουθεί, λόγω της δημιουργίας βιοαποδομήσιμων προϊόντων, αλλά και εξαιτίας της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.

- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντο-ανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικότερα προς το περιβάλλον
- Οι ρίζες υδροξυλίου είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο με αποτέλεσμα τον μικρό χρόνο της αντίδρασης.
- Δυνατότητα χρήσης ηλιακής ακτινοβολίας, με επακόλουθη μείωση του κόστους για την χρήση τεχνολογίας.

Ωστόσο υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα που θέτουν περιορισμούς όπως:

- Η χρήση μεγάλων ποσοτήτων οξειδωτικών αντιδραστηρίων για απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού ρύπου
- Υψηλό κόστος λόγω της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας για την χρήση πηγών φωτός συνήθως υπεριώδους ακτινοβολίας και στο ορατό φάσμα.
- Η παρουσία ιόντων (π.χ. ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων) ή άλλων ενώσεων (π.χ. χουμικές ή φουλβικές ενώσεις) στα φυσικά νερά ή τα απόβλητα που λειτουργούν ως αποσβέστες για τις $\cdot\text{OH}$ μειώνοντας τους ρυθμούς οξείδωσης.

Σύμφωνα με τα παραπάνω η βέλτιστη εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α. μπορεί να προταθεί ως ένα στάδιο επεξεργασίας, το οποίο θα αποδομεί τους τοξικούς και μη βιοδιασπώμενους ρύπους και εν συνεχεία ο συνδυασμός τους με βιολογικές μεθόδους, προκειμένου να επιτευχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα ως προς την απομάκρυνση των ρύπων με το δυνατότερο χαμηλό κόστος.

Εναλλακτικά, μπορούν να εφαρμοσθούν ως ένα προηγμένο στάδιο επεξεργασίας για την απομάκρυνση υπολειμματικών συγκεντρώσεων

οργανικών ρύπων μετά τα στάδια επεξεργασίας που έχουν προηγηθεί κατά τις συμβατικές μεθόδους.

Οι Π.Ο.Μ.Α. γίνονται όλο και πιο ανταγωνιστικές σε σχέση με τις κλασσικές μεθόδους αντιρρύπανσης, λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, της ολοένα και εντονότερης επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, καθώς και της ανάγκης επίλυσης και όχι μεταφοράς των εμφανιζόμενων προβλημάτων ρύπανσης. (6,7).

2.3. Οι υπό μελέτη ρύποι σε υδατικά συστήματα.

Από το σύνολο των ρύπων που περιλαμβάνονται σε διεθνείς λίστες προτεραιότητας, οι ενώσεις που επιλέχθηκαν να μελετηθούν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η φαινόλη, το Cr(VI), η φαρμακευτική ένωση valsartan και το εντομοκτόνο clothianidin.

2.3.1. Εξασθενές χρώμιο Cr(VI)

Τα βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), ο χαλκός (Cu), το κάδμιο (Cd) και το χρώμιο (Cr), σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις, δεν αποδομούνται και για αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Ένα μέρος αυτών καταλήγει μέσου της βιολογικής τροφικής αλυσίδας στον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες. Το χρώμιο (Cr) είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα υλικά στον κόσμο, παρουσιάζοντας μεγάλη έκταση εφαρμογών στη χημική βιομηχανία και στις βιομηχανίες μετάλλου. Συνέπεια των πολλών βιομηχανικών εφαρμογών του χρωμίου είναι η παραγωγή ποσοτήτων αποβλήτων με χρωμικά ιόντα. Το χρώμιο συναντάται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, από τις οποίες το εξασθενές [Cr(VI)] και το τρισθενές χρώμιο [Cr(III)] είναι μεγάλης περιβαλλοντικής σημασίας εξαιτίας της σταθερότητας των μορφών αυτών στο περιβάλλον.

Ωστόσο, το εξασθενές και το τρισθενές χρώμιο διαφέρουν σημαντικά στις φυσικοχημικές ιδιότητες, καθώς και στη χημική και βιοχημική αντιδραστικότητα της κάθε μορφής. Το εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)] είναι υψηλά διαλυτό προκαλώντας τοξικές επιδράσεις στα βιολογικά συστήματα,

ενώ έχει αναφερθεί ότι η εργασιακή έκθεση σε σύμπλοκα εξασθενούς χρωμίου επιφέρει στον ανθρώπινο οργανισμό διάφορα κλινικά προβλήματα. Η εισπνοή και η κατακράτηση ουσιών που περιέχουν χρώμιο μπορεί να προκαλέσει διάτρηση του ρινικού διαφράγματος, άσθμα, βρογχίτιδα, πνευμονία, φλεγμονές του λάρυγγα και του συκωτιού και αυξανόμενη πιθανότητα εμφάνισης του βρογχογενετικού καρκινώματος. Η δερματική επαφή με σύμπλοκα του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να επιφέρει δερματικές αλλεργίες, δερματίτιδες καθώς και δερματική νέκρωση και απόπτωση. Το τρισθενές χρώμιο [Cr(III)] αποτελεί βασικό συστατικό για την ισορροπημένη διατροφή ανθρώπων κ ζώων. Η έλλειψή του μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στο μεταβολισμό της γλυκόζης και των λιπιδίων, ενώ αποτελεί την πιο σταθερή οξειδωτική μορφή του χρωμίου και επιπλέον είναι 100 φορές λιγότερο τοξικό από το εξασθενές χρώμιο. (8)

Τα τελευταία χρόνια έχει κλιμακωθεί το ενδιαφέρον για την επεξεργασία και διάθεση των αποβλήτων με χρωμικά ιόντα εξαιτίας της αύξησης τους σε τοξικά επίπεδα για το περιβάλλον, με συνέπεια την επανεξέταση των ανώτερων επιτρεπτών συγκεντρώσεων καθώς και των μεθόδων επεξεργασίας των χρωμικών αποβλήτων. Για τους παραπάνω λόγους το εξασθενές χρώμιο θεωρείται σήμερα ένας από τους πιο επικίνδυνους ρύπους και τα αντίστοιχα επιτρεπτά όρια έχουν θεσπιστεί σε ιδιαίτερα αυστηρές τιμές. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO) και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO) με την Environmental Protection Agency (EPA) η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι τα 0.05 mg/L, η αντίστοιχη επιτρεπτή συγκέντρωση για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό είναι τα 0.1mg/L, η αντίστοιχη επιτρεπτή συγκέντρωση των βιομηχανικών εκροών στα επιφανειακά είναι τα 0.2mg/L, ενώ το αντίστοιχο όριο για το ολικό χρώμιο στα επιφανειακά νερά έχει θεσπιστεί στα 2 mg/L. Τα παραπάνω επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων για τα διάφορες μορφές του χρωμίου έχουν υιοθετηθεί από την Ευρωπαϊκή Κοινοτική νομοθεσία και έχουν ενσωματωθεί και στην Ελληνική νομοθεσία (ΦΕΚ Α/15/2001) (9–12).

2.3.2. Φαινόλη-φαινολικές ενώσεις

Η κατηγορία των οργανικών ενώσεων στις οποίες μία τουλάχιστον ομάδα υδροξυλίου (-OH) συνδέεται με ένα αρωματικό (βενζολικό) δακτύλιο, ονομάζονται φαινολικές ενώσεις. Η απλούστερη από αυτές τις ενώσεις είναι η φαινόλη. Η φαινόλη και τα αρκετά υδροξυ-παράγωγά της (κατεχόλη, υδροκινίνη, πυραγόλη) είναι από τις διαδομένες κατηγορίες ρύπων της υδατικής φάσης. Οι διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες (παραγωγή λαδιού και κρασιού, παραγωγή χρωμάτων, υφασμάτων και πετρελαίου, γεωργικά προϊόντα κ.ά.) έχουν σαν αποτέλεσμα την ανίχνευση των φαινολών στο περιβάλλον.

Η ΕΕ έχει θεσπίσει ως ανώτερο επιτρεπτό όριο των φαινολικών ενώσεων τα 0.5μg/L και τη συγκέντρωση κάθε της φαινόλης να μην ξεπερνά τα 0.1 μg/L. Οι φαινόλες μπορούν να οξειδωθούν σχετικά εύκολα σε συνθήκες περιβάλλοντος, ενώ οι χλωροφαινόλες είναι ανθεκτικές στην οξείδωση σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον, τόσο οι φαινόλες όσο και οι χλωροφαινόλες αποδομούνται υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας. Έτσι λαμβάνοντας υπόψη όλα τα προαναφερθέντα δεδομένα η εκτίμηση για τις συγκεντρώσεις της φαινόλης στην υδρόσφαιρα, την ατμόσφαιρα και το έδαφος των Ευρωπαϊκών Χωρών είναι 2.41 μg/L, 0.026μg/m³ και 0.59μg/kg εδάφους αντίστοιχα. Ωστόσο στις παραπάνω τιμές εκτός του ότι σε αρκετές περιπτώσεις γίνονται εκτιμήσεις λόγω έλλειψης δεδομένων, δεν συμπεριλαμβάνονται οι περιπτώσεις στις οποίες γίνεται μη ελεγχόμενη απόρριψη φαινολικών αποβλήτων στο περιβάλλον όπως για παράδειγμα διαρροές και ατυχήματα σε δεξαμενές αποθήκευσης ή κατά την μεταφορά. (13)

2.3.3. Φαρμακευτική ένωση valsartan (VAL)

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, οι μελέτες σχετικά με την τύχη και τον μετασχηματισμό των φαρμακευτικών ενώσεων κερδίζουν την επιστημονική προσοχή λόγω της συνεχούς εμφάνισής τους και της αυξανόμενων συγκεντρώσεων σε διάφορους τύπους υδάτων, όπως τα λύματα, τα επιφανειακά ύδατα, υπόγεια ύδατα και ακόμη και πόσιμο νερό. Μεταξύ αυτών, η χρήση των αντιυπερτασικών βρίσκεται σε συνεχή άνοδο. Δεδομένου ότι σήμερα υπάρχουν περίπου 1,5 δισεκατομμύρια άνθρωποι

που ζουν με υπέρταση παγκοσμίως, όπως αναφέρει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, και ότι ο αριθμός αυτός προβλέπεται να αυξάνεται σταθερά, η συνταγογράφηση και η κατανάλωση αντιυπερτασικών θα συνεχίσουν να έχουν αυξητική τάση. Η υπέρταση, η οποία θεωρείται ότι ευθύνεται άμεσα για το 12,8% των συνολικών θανάτων παγκοσμίως το 2004, είναι ένας ιδιαίτερα διαδεδομένος παράγοντας καρδιαγγειακού κινδύνου. Ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αντιυπερτασικά φάρμακα που καταναλώνονται παγκοσμίως είναι η βαλσαρτάνη (valsartan, VAL). Η βαλσαρτάνη ταξινομείται ως ανταγωνιστής του υποδοχέα της αγγειοτενσίνης II και θεωρείται αποτελεσματικός παράγοντας για την αντιμετώπιση της υπέρτασης και των περιπτώσεων καρδιακής ανεπάρκειας. Με τον αποκλεισμό της σωματικής ορμόνης της αγγειοτενσίνης II, η αρτηριακή πίεση μειώνεται- βοηθώντας έτσι στη θεραπεία της υπέρτασης. Το VAL και κυρίως οι μεταβολίτες του απεκκρίνονται μέσω των ούρων και των κοπράνων από τον ανθρώπινο οργανισμό μετά την κατανάλωσή του (14-16).

Τα υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης της βαλσαρτάνης σε διάφορους τύπους νερού έχουν αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες ανά τον κόσμο. Για παράδειγμα, η μέση και η μέγιστη συγκέντρωση της βαλσαρτάνης σε επιφανειακά ύδατα από 33 ευρωπαϊκές χώρες ήταν 1507 και 7479 ng/L, αντίστοιχα. Επιπλέον, σύμφωνα με τις μελέτες των Castro et al. και Peña Guzman et al., οι μέγιστες συγκεντρώσεις βαλσαρτάνης που παρατηρήθηκαν σε λύματα για την Ισπανία και 11 χώρες της Λατινικής Αμερικής ήταν 9986 ng/L και 1900 ng/L, αντίστοιχα. Με βάση τη βιβλιογραφική έρευνα ενδεικτικά στα υγρά απόβλητα οι συγκεντρώσεις της VAL κυμαίνονται από 7.73 ng/L έως 9986 ng/L και στα επιφανειακά νερά από 2.7 ng/L έως 7479 ng/L, ενώ στην Ελλάδα σε δείγματα από εκροή λυμάτων μετρήθηκε στα 624ng/L (15,17-21). Τέλος, η παρουσία της φαρμακευτικής ένωσης σε ακατέργαστα, δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα και επιφανειακά ύδατα έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες (22,23).

2.3.4. Εντομοκτόνο clothianidin

Περίπου 16 εκατομμύρια διαφορετικά φυτοφάρμακα είναι γνωστά και περίπου 250.000 νέες ενώσεις συντίθενται κάθε χρόνο. Τα φυτοφάρμακα της κατηγορίας των νεονικοτινοειδών είναι αποτελεσματικά εντομοκτόνα με χαμηλή τοξικότητα, αλλά η μακροχρόνια χρήση τους έχει δημιουργήσει εκτεταμένα περιβαλλοντικά προβλήματα. Οι ενώσεις αυτές δεν επηρεάζουν μόνο την ανάπτυξη των φυτών και των ζώων, αλλά προκαλούν επίσης αλλαγές στις γονιδιακές εκφράσεις. Ύστερα από εκτεταμένη χρήση των νεονικοτινοειδών, αποτελούν επικίνδυνη απειλή για τον άνθρωπο και τα οικοσυστήματα. Αυτά τα εντομοκτόνα θεωρούνται βασικός παράγοντας για τη μείωση των επικονιαστικών εντόμων, ιδιαίτερα των μελισσών (24,25).

Προκειμένου να αποφευχθούν οι οικοτοξικολογικοί κίνδυνοι και να βελτιωθεί η ποιότητα των υδάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση, συντάχθηκε από την Ένωση ένας κατάλογος παρακολούθησης από το 2015. Μια πρόσφατη λίστα εκδόθηκε το 2018 (απόφαση 2015/495/ΕΕ, n.d., απόφαση 2018/840, 2018). Όλες οι χώρες μέλη της ΕΕ είναι υποχρεωμένες να παρακολουθούν τα επιφανειακά ύδατά τους για τις ουσίες του καταλόγου επιτήρησης της ΕΕ για να αξιολογηθεί ο βαθμός επικινδυνότητας τους. Η τρέχουσα λίστα από το 2018 περιέχει 15 οργανικές ουσίες (απόφαση 2018/840, 2018). Αξίζει να σημειωθεί, ότι η χρήση των νεονικοτινοειδών στην ύπαιθρο έχει απαγορευτεί στην Ευρώπη από κάποια κράτη μέλη (Γαλλία). Μεταξύ αυτών, τα νεονικοτινοειδή που περιλαμβάνονται στον κατάλογο, είναι τα πέντε ακόλουθα: acetamiprid, clothianidin, imidacloprid, thiacloprid και thiamethoxam. (26,27).

Το εντομοκτόνο clothianidin ως η δεύτερη γενιά των νεονικοτινοειδών, τα οποία είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα παγκοσμίως (περίπου το 30% της αγοράς αγροχημικών). Επιπλέον, παρουσιάζει μεγάλους χρόνους παραμονής και χημική σταθερότητα (περιορισμένη υδρόλυση, κ.ά.) καθώς και ευνοϊκές φυσικοχημικές ιδιότητες που της επιτρέπουν να εισέρχεται γρήγορα στην επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα. Το clothianidin είναι εξαιρετικά τοξικό για τις μέλισσες και τους μεταξοσκώληκες, καταστρέφοντας τον πληθυσμό των μελισσών και προκαλώντας σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Η αυξανόμενη χρήση

φυτοφαρμάκων και η συσσώρευση τους σε εδάφη, στα υπόγεια ύδατα και στον υδάτινο βιόκοσμο αποτελεί σοβαρή απειλή για το οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία (28). Το πρόβλημα έγκειται στην αποικοδόμηση των προϊόντων τους καθώς τα περισσότερα είναι πολικά και τα οποία πρακτικά αγνοούνταν μέχρι σήμερα. Τα προϊόντα τους ενδεχομένως να είναι περισσότερο τοξικά από μητρικές ενώσεις.

Παρ' όλα αυτά, πολλές κατηγορίες εντομοκτόνων έχουν ανιχνευθεί πρόσφατα στα υγρά απόβλητα, μετά τη χρήση τους και την κατάληξή τους στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, λόγω ατελούς απομάκρυνσης στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), υποβιβάζοντας την ποιότητα του νερού. Η αποδόμηση του CLO, ως νέου τύπου ανθεκτικού οργανικού ρύπων (POPs), δεν έχει μελετηθεί επαρκώς κατά την υγρών αποβλήτων μέσω συμβατικών ή προηγμένων μεθόδων επεξεργασίας.

Οι συγκεντρώσεις του clothianidin που έχουν αναφερθεί στα επιφανειακά νερά και στα υγρά απόβλητα (εισροή και εκροή στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων) σε περιοχές όπως το Σύδνεϋ της Αυστραλίας, το Οντάριο του Καναδά και την Οσάκα της Ιαπωνίας ανέρχονται από < 1 ng/L έως 3430 ng/L (29–32). Επιπλέον, υπήρξε ανίχνευση στο τελικό πόσιμο νερό στην Άϊόβα των ΗΠΑ και στο Οντάριο του Καναδά με συγκεντρώσεις που έφτασαν τα 57,3 και 280 ng/L, αντίστοιχα (33).

Η αυξημένη έκθεση σε τέτοιου είδους ξενοβιοτικά στο περιβάλλον και η ανθεκτικότητά τους σε συμβατικές τεχνικές επεξεργασίας του νερού έχει αυξήσει την ανάγκη ανάπτυξης νέων αποτελεσματικών μεθόδων για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων από το περιβάλλον.

3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

3.1. Γενικά

Η ετερογενής φωτοκατάλυση μία από τις πλέον χρησιμοποιούμενες Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.), αποτελεί μια από τις κυριότερες εναλλακτικές τεχνολογίες απομάκρυνσης οργανικών ρύπων τόσο από το νερό όσο και από τον αέρα. Η φωτοκατάλυση μπορεί,

να προσδιοριστεί ως η διεργασία στην οποία η επιτάχυνση της αντίδρασης επιτυγχάνεται όταν ένας ημιαγωγός αλληλοεπιδρά με φως επαρκούς ενέργειας (ή συγκεκριμένου μήκους κύματος) για την παραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων και θετικών οπών και εν συνεχεία, δραστικών οξειδωτικών ειδών τα οποία μπορούν να οδηγήσουν στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση ενός ρύπου. Κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και για την παραγωγή δραστικών οξειδωτικών ειδών απαιτείται η ταυτόχρονη πραγματοποίηση τουλάχιστον δύο αντιδράσεων. Τυπικά, η πρώτη περιλαμβάνει την οξείδωση των προσροφημένων μορίων νερού από τις φωτοπαραγόμενες οπές και η δεύτερη την αναγωγή ενός δέκτη ηλεκτρονίων (συνήθως του διαλυμένου οξυγόνου) από τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια, για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου (OH^\cdot) και υπεροξειδικών ανιονικών ριζών (O_2^\cdot) αντίστοιχα (34).

Ο όρος φωτοκατάλυση είναι συνδυασμός φωτοχημείας και κατάλυσης κατά την διάρκεια μιας διεργασίας. Σημαίνει, ότι το φως και ένας καταλύτης είναι απαραίτητοι παράγοντες για την πραγματοποίηση ή επιτάχυνση μιας χημικής αντίδρασης. Η φωτοκαταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην φωτοκατάλυση γίνεται φωτονική ενεργοποίηση του καταλύτη, σε αντίθεση με την κλασική κατάλυση, στην οποία η ενεργοποίηση του καταλύτη γίνεται με θερμότητα. Η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να διακριθεί σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την αρχική διέγερση:

- Άμεση φωτοκατάλυση ή καταλυτική φωτοαντίδραση (direct catalyzed photoreaction) παρατηρείται όταν ένας ημιαγωγός δέχεται ακτινοβολία καταλλήλου μήκους κύματος και λαμβάνει χώρα διέγερση ηλεκτρονίων από τη στιβάδα αγωγιμότητας στην στιβάδα σθένους με δημιουργία του δραστικού ζεύγους θετικής οπής- ηλεκτρονίου.

- Ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση ή φωτοαντίδραση (sensitized photoreaction). Πραγματοποιείται με ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού ($\lambda > 420 \text{ nm}$) και περιλαμβάνει τη διέγερση ενός ροφημένου μορίου στον καταλύτη, το οποίο στη συνέχεια αλληλεπιδρά με τη θεμελιώδη κατάσταση του καταλυτικού υποστρώματος.

Μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι η οξείδωση ενώσεων στην αέρια φάση, σε νερά και

απόβλητα όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, διοξίνες, πολυχλωρισμένα διφαινύλια (PCBs), τασενεργές ουσίες, παρασιτοκτόνα, οργανοφωσφορικές ενώσεις, χρωστικές ουσίες, οργανικά οξέα, φαρμακευτικές ενώσεις κ.ά. Έχει διαπιστωθεί, ότι η φωτοκαταλυτική οξειδωση αυτών των ενώσεων οδηγεί σε πλήρη ή σε μερική διάσπαση αυτών, ανάλογα με τον χρόνο αντίδρασης.

Εκτός από τη δυνατότητα καταστροφής των τοξικών ουσιών οργανικής προελεύσεως, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατή και η οξειδωση ανόργανων ιόντων ή ενώσεων όπως π.χ.: NH_3 , NO_2^- , CN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ κ.α. Επίσης, η ετερογενής φωτοκατάλυση βρίσκει εφαρμογή και στην απομάκρυνση πολύτιμων αλλά και τοξικών βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα όπως π.χ. του λευκόχρυσου, του χρυσού, του αργύρου, (Pt, Au, Ag) ή του χαλκού, του υδραργύρου, του μόλυβδου, του χρωμίου (Cu^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+6}) κ. ά. Στις περιπτώσεις αυτές τα φωτοδημιουργούμενα e- ανάγουν το μέταλλο το οποίο είτε επικάθεται στα σωματίδια του καταλύτη με αποτέλεσμα μαζί με την απομάκρυνση του καταλύτη να λαμβάνει χώρα και η απομάκρυνση του μετάλλου από τα επεξεργασμένα απόβλητα είτε μπορεί να καταβυθιστεί με αδιάλυτα υδροξείδια με ρύθμιση του pH. Επίσης, η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των $\cdot\text{OH}$ σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτική τους δράση επιτρέπει την οξειδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των μικροοργανισμών. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι αποφεύγεται ο σχηματισμός των χλωριωμένων παραγώγων τα οποία παράγονται κατά την απολύμανση του νερού με χλώριο. Ωστόσο, δεν εμφανίζει υπολειμματική δράση όπως το χλώριο και γι' αυτό το λόγο συχνά χρησιμοποιείται σαν μέθοδος προκατεργασίας, πριν από την χλωρίωση κυρίως για δίκτυα τα οποία δεν είναι καινούρια και έχουν προβλήματα στεγανότητας.

3.2. Πορεία της διεργασίας

Η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξειδωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορα μέσα: στην αέρια φάση, σε οργανική υγρή φάση ή σε υδατικά διαλύματα. Η κλασική ετερογενής καταλυτική οξειδωση μπορεί να διαχωριστεί σε επτά ανεξάρτητα στάδια:

1. Μεταφορά μάζας τους αντιδρώντος (ρύπος) από την ρευστή φάση, δια μέσου της περατωτικής στιβάδας στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη (εξωτερική μεταφορά ή διάχυση).

2. Μεταφορά μάζας του αντιδρώντος από την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη στους πόρους του στερεού (εσωτερική μεταφορά ή διάχυση).

3. Ρόφηση του αντιδρώντος στην επιφάνεια του στερεού

4. Χημική αντίδραση με την στερεή επιφάνεια

5. Εκρόφηση των προϊόντων της αντίδρασης από την επιφάνεια του καταλύτη

6. Μεταφορά μάζας των προϊόντων της αντίδρασης από τους πόρους του καταλύτη προς την εξωτερική επιφάνεια

7. Εξωτερική μεταφορά μάζας από την εξωτερική επιφάνεια του στερεού, δια μέσω της περατωτικής στιβάδας προς την κύρια μάζα του ρευστού.

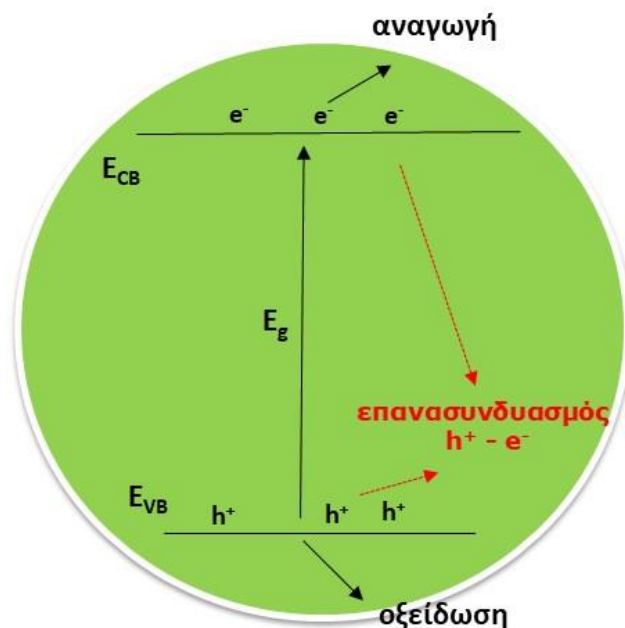
Είναι προφανές ότι τα στάδια 1, 2, 6 και 7 της καταλυτικής διεργασίας λαμβάνουν χώρα και στην φωτοκαταλυτική διεργασία. Τα στάδια της προσρόφησης- εκρόφησης του αντιδρώντος (στάδια 3 και 5) είναι επίσης σημαντικά για την φωτοκατάλυση και εξαρτώνται άμεσα από την ακτινοβολία που εφαρμόζεται. Η ιδιαιτερότητα της φωτοκατάλυσης έγκειται στο βήμα της χημικής αντίδρασης στην επιφάνεια του καταλύτη. Σύμφωνα με τα παραπάνω, μία φωτοκαταλυτική διεργασία είναι όμοια με την συνήθη κατάλυση με την ιδιαιτερότητα ότι η οξειδοαναγωγική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη διεξάγεται μέσω των παραγόμενων ζεύγους θετικής οπής-ηλεκτρονίου ως αποτέλεσμα της διέγερσης του ημιαγωγού από την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία (4).

3.3. Μηχανισμός

Γενικά η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους τρεις τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική. Λειτουργεί δε κατά τρόπο ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, στα οποία ο φωτισμός ενός ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, παρουσία της κατάλληλης ενέργειας φωτός, δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος (ηλεκτρόνια και

οπές). Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια (οπές και ηλεκτρόνια) συνεισφέρουν μέσω των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.

Πιο αναλυτικά, ξεκινώντας από τις βασικές αρχές ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης των ατόμων, γνωρίζουμε ότι τα άτομα έχουν διακεκριμένα ενεργειακά επίπεδα όπου κατανέμονται τα ηλεκτρόνια. Τα μόρια που περιέχουν όμοια άτομα, λόγω της «απαγορευτικής αρχής του Pauli» η οποία απαγορεύει τους όμοιους κβαντικούς αριθμούς στα ηλεκτρόνια, οδηγούνται σε διαίρεση ενός ατομικού ενεργειακού επιπέδου σε μία ομάδα από πολύ κοντινά ενεργειακά επίπεδα συνήθως τόσα όσα και τα άτομα που συμμετέχουν. Η δομή των στερεών, με ατομική πυκνότητα της τάξεως των 10^{22} ατόμων/cm³, παρουσιάζει τόσο εξαιρετική διαίρεση των ενεργειακών επιπέδων ώστε προκύπτει η δομή των «ζωνών» επιτρεπτής ενέργειας με απειροελάχιστη ή σχεδόν συνεχόμενη κατανομή ενεργειακών επιπέδων μέσα στο κάθε τροχιακό. Για έναν ημιαγωγό, όπως για παράδειγμα το διοξείδιο του τιτανίου, η υψηλότερη ενεργειακά κατειλημμένη ζώνη ονομάζεται «ζώνη σθένους» και η χαμηλότερη ενεργειακά ελεύθερη ζώνη ονομάζεται «ζώνη αγωγιμότητας». Η διαφορά από την ζώνη σθένους μέχρι την ζώνη αγωγιμότητας ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (E_g) και αποτελεί μια περιοχή μη επιτρεπτών ενεργειακών επιπέδων για ένα τέλειο στερεό. Για τους σημαντικότερους ημιαγωγίμους καταλύτες όπως το TiO_2 , το ενεργειακό χάσμα είναι περίπου 3.0-3.2 eV. Η ενέργεια αυτή, με βάση την εξίσωση που δίνει την ενέργεια ενός φωτονίου $E = hc / \lambda$ (όπου $h = \eta$ σταθερά του Planck, $c = \eta$ ταχύτητα του φωτός και $\lambda =$ το μήκος κύματος), αντιστοιχεί σε ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερη από 400 nm (6).

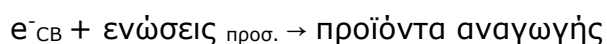
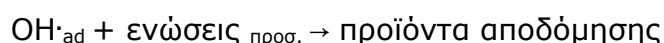
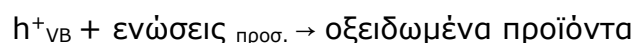
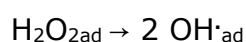
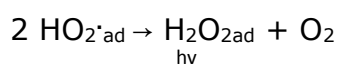
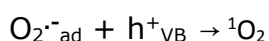
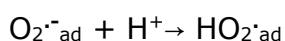
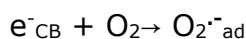
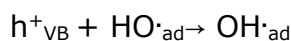
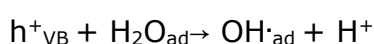
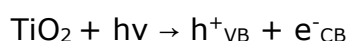


Σχήμα 3.1. Διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών ενός σωματιδίου ημιαγωγού.

Οι ημιαγωγοί μπορούν να δράσουν σαν ευαίσθητοποιητές στις υποκινούμενες από το φως οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις λόγω της ηλεκτρονιακής τους δομής η οποία χαρακτηρίζεται από μία συμπληρωμένη ζώνη σθένους και μία ελεύθερη ζώνη αγωγιμότητας. Όταν ένα φωτόνιο με ενέργεια $h\nu$ φτάνει ή ξεπερνάει την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος E_g του ημιαγωγού, ένα ηλεκτρόνιο (e^-) διεγείρεται από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας πίσω του μία οπή (h^+) (Σχήμα 3.1). Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και οι οπές της ζώνης σθένους μπορούν να επανασυνδυαστούν στην κυρίως μάζα ή στην επιφάνεια και να διαθέσουν την αποθηκευμένη ενέργεια σαν θερμότητα ή να αντιδράσουν με ηλεκτρονιοδότες ή ηλεκτρονιοδέκτες που είναι προσροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού ή στην περιβάλλουσα ηλεκτρική διεπιφάνεια των φορτισμένων σωματιδίων.

Απουσία κατάλληλων ενώσεων που μπορούν να δράσουν σαν «παγίδες» των ηλεκτρονίων ή των οπών η αποθηκευμένη ενέργεια χάνεται μέσα σε λίγα nanoseconds με τον επανασυνδυασμό. Αντιθέτως, η παρουσία ενώσεων δεκτών/δοτών ηλεκτρονίων (e^-) στο μέσο αντίδρασης οδηγεί σε αντίδραση με τα ηλεκτρόνια ή τις οπές (h^+) εμποδίζοντας τον επανασυνδυασμό τους εκκινώντας οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που οδηγούν στην μετατροπή/διάσπαση των αρχικών ενώσεων. Οι οπές της ζώνης σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά (δυναμικά οξείδωσης από +1.0

μέχρι +3.5 V vs NHE) ανάλογα με τον ημιαγωγό και το pH, ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας είναι ισχυρά αναγωγικά (από +0.5 μέχρι -1.5 V vs NHE). Οι περισσότερες αντιδράσεις φωτοαποδόμησης οργανικών ενώσεων χρησιμοποιούν την οξειδωτική ισχύ των οπών είτε άμεσα είτε έμμεσα. Ωστόσο όμως, για να αποφευχθεί η συσσώρευση φορτίου πρέπει να παρέχονται στο σύστημα ενώσεις που μπορούν να αναχθούν, ώστε να αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια. Αντιθέτως στα ημιαγωγικά ηλεκτρόδια, λόγω του διαχωρισμού της οξειδωτικής από την αναγωγική δράση, μόνο ένα είδος, το ηλεκτρόνιο ή η οπή, είναι διαθέσιμο για αντίδραση. Στα πολύ λεπτόκοκκα αιωρήματα των ημιαγωγών και τα δύο είδη είναι παρόντα στην επιφάνεια. Επομένως, απαιτείται πολύ σημαντική διερεύνηση, όχι μόνο της οξείδωσης αλλά και της αναγωγής που λαμβάνει χώρα κατά το μηχανισμό (2). Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης οργανικών ενώσεων από φωτοκαταλύτες όπως π.χ. το TiO₂ μπορεί να περιγραφεί με τις επόμενες αντιδράσεις.



Το πρώτο βήμα είναι η διέγερση του καταλύτη και η δημιουργία του ζεύγους οπών/ηλεκτρονίων. Οι φωτοδημιουργούμενες οπές μπορούν στη συνέχεια να αντιδράσουν με μόρια νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου. Μπορούν επίσης να αντιδράσουν και με προσροφημένα ιόντα υδροξυλίου με αποτέλεσμα και πάλι το σχηματισμό των αντίστοιχων ριζών. Στην επιφάνεια του καταλύτη το οξυγόνο ή άλλοι δέκτες ηλεκτρονίων που μπορεί να έχουν προστεθεί (π.χ. H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$) αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και αναγονται. Η αναγωγή του O_2 από τα ηλεκτρόνια οδηγεί στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο με τη σειρά του μέσω ομολυτικής φωτοχημικής σχάσης με ακτινοβολία UV παράγει ρίζες υδροξυλίου.

Στην συνέχεια έχουμε δύο πιθανές περιπτώσεις οξειδωσης των οργανικών ενώσεων από την φωτοκαταλυτική δράση του ημιαγωγού: είτε άμεσα, από τις φωτοδημιουργούμενες οπές, είτε έμμεσα από τις ρίζες υδροξυλίου που παράγονται. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τον επανασυνδυασμό του ζεύγους ηλεκτρονίων/οπών και την αναγωγή των προσροφημένων ριζών υδροξυλίου από τα ηλεκτρόνια αντιστοίχως, είναι υπεύθυνες για την μειωμένη απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.

Όσο αφορά την άμεση οξειδωση των ενώσεων από τις οπές ή τις ρίζες $\cdot OH$ στην επιφάνεια του καταλύτη, έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί άμεσης φωτοκαταλυτικής οξειδωσης: ο μηχανισμός Langmuir – Hinshelwood και ο μηχανισμός Eley-Rideal.

Γενικά δεν είναι ξεκάθαρο πότε επικρατεί ο μηχανισμός της άμεσης οξειδωσης από τις οπές ή της έμμεσης από τις ρίζες $\cdot OH$. Γενικά, οι οργανικές ενώσεις είναι πιο εύκολο να οξειδωθούν απ' ό,τι το νερό. Επομένως όταν η συγκέντρωση μιας οργανικής ένωσης είναι μεγάλη και ροφάται σε σημαντικό βαθμό στην επιφάνεια του καταλύτη, αυξάνεται η πιθανότητα άμεσης οξειδωσης από τις φωτοπαραγώμενες οπές.

Ωστόσο όμως η παραγωγή των ριζών υδροξυλίου είναι συνήθως η κύρια οδός οξειδωσης όπως επιβεβαιώνεται και από τα ενδιάμεσα υδροξυλιομένα προϊόντα που παράγονται κατά την φωτοκαταλυτική διαδικασία. Αυτά τα ενδιάμεσα είναι αντίστοιχα με αυτά που παράγονται από την αντίδραση των αντίστοιχων αρωματικών ενώσεων με γνωστές πηγές παραγωγής ριζών υδροξυλίου.

3.4. Επίδραση λειτουργικών παραγόντων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση

3.4.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος

Η μελέτη της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο για τη διερεύνηση του μηχανισμού όσο και για την πρακτική εφαρμογή της διεργασίας. Γενικά, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αρχικού υποστρώματος μέχρι ενός επιπέδου, πέραν του οποίου διαπιστώνεται μείωση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης. Η ταχύτητα της αντίδρασης συνδέεται άμεσα με την πιθανότητα αντίδρασης των σχηματιζόμενων ριζών HO \cdot και των θετικών ιόντων H $^+$ με τα μόρια του υποστρώματος (ρύπου). Ως εκ τούτου, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα, αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης σχηματιζόμενων ριζών και των μορίων του ρύπου, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης. Αντίθετα με περαιτέρω αύξηση του υποστρώματος, η φωτοκαταλυτική απόδοση μειώνεται. Η μείωση αυτή πιθανότατα οφείλεται στη μείωση του ρυθμού σχηματισμού των δραστικών ριζών HO \cdot καθώς και στο γεγονός ότι στα ενεργά κέντρα του καταλύτη προσροφώνται ανταγωνιστικά με το νερό μόρια του υποστρώματος. Επιπλέον, σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπου και ιδιαίτερα για τις ενώσεις που φέρουν χρωμοφόρες ομάδες, μειώνεται το ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του TiO $_2$, λόγω της απορρόφησης φωτονίων από τα μόρια του υποστρώματος (UV screening effect) οδηγώντας στη δημιουργία λιγότερων δραστικών ειδών, HO \cdot και O $_2^{\cdot-}$ και ως εκ τούτου στη μείωση της αποδόμησης της διεργασίας.

3.4.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

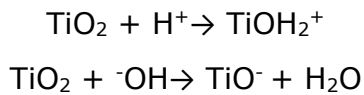
Ο αρχικός ρυθμός φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων σε αιωρήματα έχει βρεθεί ότι είναι απευθείας ανάλογος με τη συγκέντρωση του καταλύτη, μέχρι ενός επιπέδου πέραν του οποίου ο ρυθμός της αντίδρασης γίνεται ανεξάρτητος από αυτή ή μπορεί και να μειώνεται. Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη συνδέεται άμεσα με την παρουσία των

ενεργών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια του TiO_2 καθώς και με τη δυνατότητα διείσδυσης του φωτός στο αιώρημα. Η αρχική αύξηση της ταχύτητας, αποδίδεται στον πολλαπλασιασμό των φωτοενεργών κέντρων και ως εκ τούτου στην αύξηση των δραστικών οξειδωτικών ειδών, κυρίως των $\cdot\text{OH}$, που παράγονται και προσβάλλουν τους οργανικούς ρύπους όσο η ποσότητά του στο αιώρημα αυξάνεται. Από ένα σημείο όμως και μετά, που χαρακτηρίζεται ως βέλτιστο, η προσθήκη καταλύτη δεν επιταχύνει την αποδόμηση καθώς η περίσσεια των σωματιδίων του καταλύτη εμποδίζουν την απορρόφηση των φωτονίων που φθάνουν στο δείγμα και έτσι δεν είναι δυνατόν να ενεργοποιηθεί το σύνολο της ποσότητας του καταλύτη. Επιπλέον, υψηλές συγκεντρώσεις καταλύτη μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση του σκεδασμού του φωτός και σε συσσωμάτωση των σωματιδίων του, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την ενεργό του επιφάνεια και τα δραστικά κέντρα. Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη εξαρτάται από τη γεωμετρία και τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, από την πηγή της ακτινοβολίας και από την αρχική συγκέντρωση του ρύπου (35).

3.4.3. Επίδραση του pH του διαλύματος

Εξαιτίας του αμφοτερικού χαρακτήρα του TiO_2 , όπως και των περισσότερων οξειδίων ημιαγωγών σε υδατικά αιωρήματα, ένας σημαντικός παράγοντας της αντίδρασης που επιδρά στο φορτίο της επιφάνειας των σωματιδίων είναι το pH των αιωρημάτων. Ωστόσο, η ερμηνεία της επίδρασης του pH στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας παρουσιάζει δυσκολία λόγω των πολλών ισορροπιών που μπορούν να μεταβληθούν με τη μεταβολή του.

Πρώτος παράγοντας που μεταβάλλεται σημαντικά με τη μεταβολή του pH είναι η κατάσταση ιοντισμού της επιφάνειας του καταλύτη. Στην περίπτωση του TiO_2 της εταιρείας Degussa (P-25), όπου το ισοηλεκτρικό σημείο έχει προσδιοριστεί, σε τιμές pH μικρότερες από 6.8, επικρατούν οι θετικά φορτισμένες ομάδες και ευνοείται η προσρόφηση αρνητικά φορτισμένων μορίων. Αντίθετα, σε pH μεγαλύτερο από 6.8 επικρατούν οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες και άρα αυξάνει η έκταση της προσρόφησης θετικά φορτισμένων μορίων.



Κατά συνέπεια, το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά το στάδιο της προσρόφησης του υποστρώματος, το καθοριστικό δηλαδή στάδιο για τη φωτοκαταλυτική πορεία της αντίδρασης.

Κατά δεύτερο λόγο, το pH του διαλύματος επηρεάζει τη δημιουργία ριζών HO[·] που προκύπτουν από την αντίδραση μεταξύ των φωτοπαραγόμενων οπών και ιόντων υδροξυλίου(·OH). Σε χαμηλές τιμές pH οι οπές αποτελούν τα κύρια οξειδωτικά μέσα, ενώ σε ουδέτερες ή υψηλές τιμές pH επικρατεί η παρουσία ριζών ·OH μέσω των οποίων πραγματοποιείται η φωτοκαταλυτική διαδικασία. Αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης έχει παρατηρηθεί σε αλκαλικά διαλύματα καθώς ευνοείται ο σχηματισμός ριζών ·OH αφού περισσότερα OH⁻ είναι διαθέσιμα στην επιφάνεια του TiO₂. Ένας άλλος τρόπος επίδρασης της τιμής του pH σχετίζεται με την τάση των σωματιδίων του TiO₂ να συσσωματώνονται σε όξινες συνθήκες με αποτέλεσμα τη μείωση της επιφάνειας που είναι διαθέσιμη για την προσρόφηση του ρύπου και κατά συνέπεια της αποτελεσματικής απορρόφησης των φωτονίων (35).

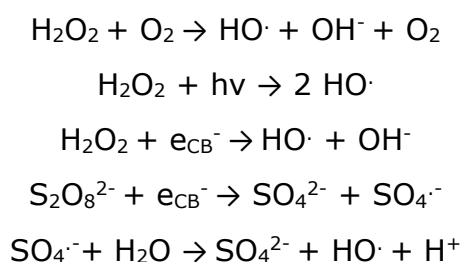
3.4.4. Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβόλησης

Όσον αφορά στην ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, συνοψίζοντας τις μέχρι τώρα ερευνητικές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι σε χαμηλή ένταση φωτός (0-20 mWcm⁻²) η ταχύτητα της φωτοαποδόμησης αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε μέση ένταση φωτός (~ 25mWcm⁻²) η ταχύτητα είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της έντασης του φωτός ενώ σε μεγάλη ένταση φωτός η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη της έντασης του φωτός. Η παραπάνω επίδραση της έντασης του φωτός στην ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης οφείλεται στον ανταγωνισμό ανάμεσα στο σχηματισμό και την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής. Σύμφωνα με μελέτες σε χαμηλή ένταση επικρατεί ο σχηματισμός φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών, ενώ όσο αυξάνεται η ένταση του φωτός, η επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής δρα ανταγωνιστικά προς το

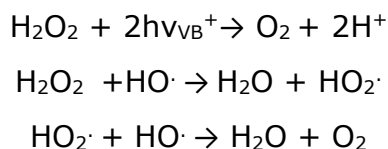
μηχανισμό σχηματισμού. Επιπλέον, σε υψηλές εντάσεις, η προσφερόμενη ακτινοβολία δε μπορεί να απορροφηθεί εξ ολοκλήρου από το διαθέσιμο φωτοκαταλύτη, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης.

3.4.5. Επίδραση οξειδωτικών

Γενικά, η προσθήκη οξειδωτικών αντιδραστηρίων, όπως το H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, επιδρά θετικά στη φωτοαποικοδόμηση οργανικών ενώσεων διαφόρων χημικών κατηγοριών. Παρουσία φωτοκαταλυτικών τα οξειδωτικά μέσα αντιδρούν με τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια δρώντας ως παγίδες και αναστέλλουν τον επανασυνδυασμό τους στην επιφάνεια του καταλύτη και οδηγούν ταυτόχρονα στον σχηματισμό ενδιάμεσων δραστικών οξειδωτικών ριζών (π.χ. $\text{HO}\cdot$ και $\cdot\text{SO}_4^-$) σύμφωνα με τις αντιδράσεις που ακολουθούν:

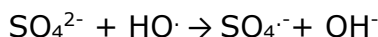
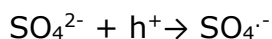
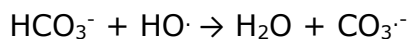
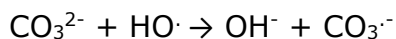
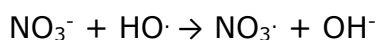
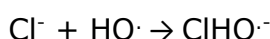


Σε μεγάλες συγκεντρώσεις, το υπεροξείδιο του υδρογόνου δεν επιφέρει περαιτέρω βελτίωση του ρυθμού αποδόμησης καθώς μπορεί να δράσει ως παγίδα των ριζών $\text{HO}\cdot$ και των οπών σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις. Επιπλέον, το H_2O_2 μπορεί να προσροφηθεί στα σωματίδια του TiO_2 και να τροποποιήσει τα επιφανειακά χαρακτηριστικά τους οδηγώντας σε μείωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 .



3.4.6. Επίδραση ανόργανων ιόντων, διαλυτών και χουμικών οξέων

Η παρουσία ιόντων, οργανικών διαλυτών και χουμικών οξέων, συστατικών που συχνά συνυπάρχουν με τους ρύπους στα φυσικά ύδατα και απόβλητα έχει αποδειχθεί να επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Οι ενώσεις αυτές είτε συναγωνίζονται με τα μόρια των οργανικών ουσιών προκειμένου να προσροφηθούν στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του καταλύτη είτε απενεργοποιούν τον καταλύτη, μειώνοντας το ρυθμό διάσπασης των ρύπων. Πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι οργανικοί διαλύτες όπως ακετονιτρίλιο και αιθανόλη επιφέρουν σημαντική μείωση στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Όμοια, η παρουσία ανόργανων ιόντων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα οδηγεί κατά κανόνα σε μειωμένους ρυθμούς αποδόμησης, οι οποίοι σχετίζονται με την ιδιότητα των ανιόντων να δρουν σε παγίδες των οπών και των ριζών HO·. Από τα ανιονικά είδη που έχουν μελετηθεί (με προσθήκη HCl, NaCl, NaNO₃, H₃PO₄ και NaHCO₃), το Cl⁻ παρουσίασαν τη μεγαλύτερη αναστολή ακολουθούμενο από PO₄³⁻. Ο σχηματισμός ανόργανων ιοντικών ριζών (π.χ. Cl·, NO₃·) που λαμβάνει χώρα μέσω της αντίδρασης των ανιόντων με τις οπές και τις ρίζες HO·, δεν επιταχύνει τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση καθώς οι παραγόμενες ρίζες παρουσιάζουν μικρότερη οξειδωτική ικανότητα από τις HO· και h⁺. Παράλληλα, η ισχυρή προσρόφηση των ανιόντων στην επιφάνεια του καταλύτη αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης.



Η παρουσία χουμικών οξέων στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, επιδρά συνήθως αρνητικά, προκαλώντας μείωση του ρυθμού αποικοδόμησης των οργανικών ενώσεων. Η αρνητική επίδραση των χουμικών οξέων σχετίζεται αφενός με την προσρόφηση τους στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία και

οδηγεί σε κατάληψη των ενεργών κέντρων του καταλύτη, δρώντας ανταγωνιστικά ως προς τα μόρια της οργανικής ένωσης-ρύπου και αφετέρου με τη δράση τους ως οπτικό φίλτρο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, παρεμποδίζοντας την αποτελεσματική απορρόφησή της από τον καταλύτη.

Επιπλέον, η επίδραση διάφορων μεταλλικών ιόντων (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} και Cd^{2+}) έχει μελετηθεί και έχει βρεθεί μια διπλή δράση για ορισμένα από αυτά. Η επίδρασή τους εξαρτάται από τον τύπο της οργανικής ένωσης και μπορεί να επιταχύνουν ή να επιβραδύνουν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση. Για παράδειγμα, η προσθήκη Cu^{2+} και Fe^{3+} βρέθηκε να μειώνει την αναγωγή του O_2 από τα e^- , παρεμποδίζοντας ταυτόχρονα την επιβράδυνση της φωτοαποικοδόμησης. Αντιθέτως, προσθήκη συγκεκριμένων μεταλλικών ιόντων όπως Fe^{3+} και Cu^{2+} σε πειράματα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του ζιζανιοκτόνου glyphosate και διαφόρων φαινολικών ενώσεων έχει βρεθεί να επιταχύνουν τη διεργασία λόγω παγίδευσης των e^- από τα μεταλλικά ιόντα που ευνοεί την αναστολή της επανασύνδεσης $h^+ - e^-$ και τη δημιουργία δραστικών ειδών όπως $\text{HO}\cdot$ και $\text{O}_2^{\cdot-}$ (35).

3.4.7. Επίδραση του οξυγόνου

Το οξυγόνο είναι ουσιαστικής σημασίας για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων. Το διαλυμένο μοριακό οξυγόνο ως ένα έντονα ηλεκτρονιόφιλο είδος έχει την ικανότητα να δεσμεύει ηλεκτρόνια παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων καθώς επίσης να μετέχει σε αντιδράσεις παραγωγής δραστικών ειδών όπως $\text{HO}\cdot$, H_2O_2 , $\text{O}_2^{\cdot-}$. Δεδομένης της στοιχειομετρίας της συνολικής αντίδρασης ανοργανοποίησης ενός οργανικού ρύπου η παρουσία του οξυγόνου είναι αναγκαία και δεν δρα ανταγωνιστικά με τα υπόλοιπα αντιδρώντα κατά την προσρόφησή τους στην επιφάνεια του καταλύτη απ' ό,τι η αναγωγή. Ωστόσο η ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, η οποία αυξάνεται παρουσία μοριακού οξυγόνου, δεν διαφοροποιείται σημαντικά κατά τη χρήση αέρα ($P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ bar}$) ή καθαρού οξυγόνου ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$). Σημαντικό μειονέκτημα του οξυγόνου αποτελεί η μικρή διαλυτότητά του ($\approx 8 \text{ mgL}^{-1}$) σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας με αποτέλεσμα πολλές φορές να

κρίνεται αναγκαία η προσθήκη οξειδωτικών ειδών όπως H_2O_2 , προκειμένου να αποτραπεί η επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ζευγών οπών-ηλεκτρονίων (6).

3.5. Πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξειδωσης

Τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξειδωσης παρουσία ημιαγωγών, έναντι των συνήθων αντιρυπαντικών μεθόδων, μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Προκαλεί μη επιλεκτικά, πλήρη διάσπαση των οργανικών ρύπων σε αντίθεση με άλλες μεθόδους (π.χ. προσρόφηση) οι οποίες απλά μεταφέρουν τους ρύπους από την μία φάση στην άλλη.
- Η αποτελεσματικότητα της στηρίζεται κυρίως στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο.
- Τα ημιαγωγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες (συνήθως οξειδία των μετάλλων) είναι γενικά αβλαβείς ενώσεις.
- Χρησιμοποιούνται ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- Απαιτούνται μικροί χρόνοι αντίδρασης.
- Η δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων είναι ελάχιστη.
- Η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων μπορεί να επιτευχθεί από το οξυγόνο του αέρα χωρίς την προσθήκη κάποιου άλλου οξειδωτικού, αν και σε πολλές περιπτώσεις γίνεται ταυτόχρονη χρήση οξειδωτικών όπως τα H_2O_2 , $K_2S_2O_8$ και O_3 για την αύξηση της ταχύτητας αποικοδόμησης.
- Αξιοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία. Αυτή η παράμετρος είναι πολύ σημαντική, ειδικά για της μεσογειακές χώρες με μεγάλη ηλιοφάνεια όπως η Ελλάδα.

- Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο, το TiO_2 , είναι ανθεκτικός στην φωτοδιάβρωση, μη τοξικός, φθηνός και αδιάλυτος σε μεγάλη περιοχή του pH.
- Επιτυγχάνεται οξείδωση των οργανικών ρύπων ακόμα και σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων (ppb).
- Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες δεν υπόκεινται σε περιορισμούς αντιδραστών αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε με την μορφή αιωρήματος είτε με την ακινητοποίηση τους σε μεμβράνες ή άλλα αδρανή υποστρώματα. Συνέπεια των παραπάνω είναι ο σχεδιασμός κατάλληλων αντιδραστών που εκμεταλλεύονται αποδοτικότερα την ηλιακή ακτινοβολία.

3.6. Μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης

Κύρια μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι:

- ο δύσκολος διαχωρισμός των σωματιδίων του ημιαγωγού μετά το τέλος της διεργασίας όταν χρησιμοποιείται με τη μορφή αιωρήματος οπότε κρίνεται αναγκαία και η ύπαρξη ενός επιπλέον σταδίου επεξεργασίας για το διαχωρισμό του καταλύτη και
- η εκμετάλλευση μόνο του 5-8% της ηλιακής ακτινοβολίας όταν χρησιμοποιείται το TiO_2 ως φωτοκαταλύτης καθώς για την ενεργοποίηση του απαιτούνται φωτόνια με μήκη κύματος $<400\text{ nm}$.

4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

4.1. Γενικά

Ο όρος φωτοκαταλύτες στην ετερογενή φωτοκατάλυση, αναφέρεται στα στερεά τα οποία μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν έχουν καταναλωθεί μετά το τέλος της συνολικής αντίδρασης. Συνήθως τέτοιοι καταλύτες είναι τα ημιαγώγιμα στερεά. Ωστόσο, πρακτικά ένας φωτοκαταλύτης θεωρείται αποτελεσματικός όταν συγκεντρώνει ορισμένα χαρακτηριστικά όπως:

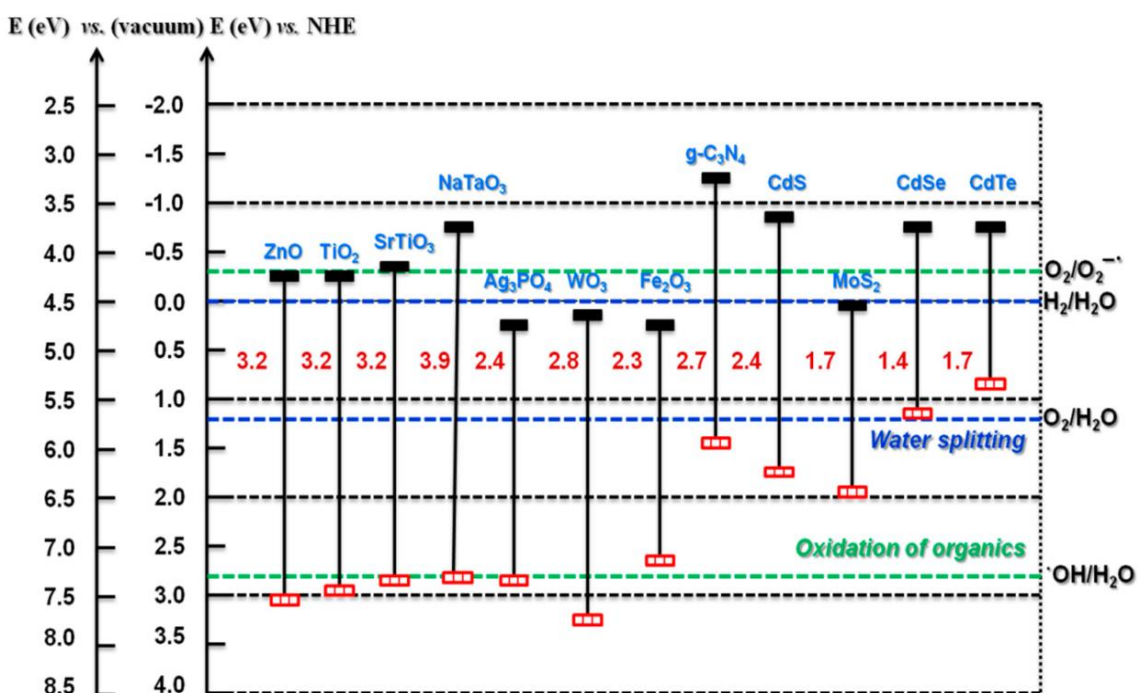
- Να είναι φωτοενεργός, δηλαδή να μπορεί να ενεργοποιηθεί παρουσία ακτινοβολίας (ορατό φως ή/ και εγγύς υπεριώδες).
- Να είναι βιολογικά αδρανής.
- Να είναι σταθερός (π.χ. να μην υφίσταται διάβρωση ή φωτοδιάβρωση).
- Να έχει χαμηλό κόστος.
- Να μην είναι τοξικός.

Σύμφωνα με το πρώτο χαρακτηριστικό, για να παρουσιάζει ένας ημιαγωγός υψηλή δραστηριότητα θα πρέπει το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοδημιουργούμενης οπής να είναι επαρκώς θετικό ώστε με βάση τον μηχανισμό που αναφέρθηκε παραπάνω, να μπορούν να δημιουργηθούν ρίζες υδροξυλίου οι οποίες στη συνέχεια, θα μπορούν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις. Επίσης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοδημιουργούμενου ηλεκτρονίου θα πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό ώστε να μπορεί να ανάγει το προσροφημένο οξυγόνο.

Σαν φωτοκαταλύτες στην ετερογενή φωτοκατάλυση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ημιαγωγοί όπως το TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 , WSe_2 , Fe_2O_3 κ.α. Στον Πίνακα 4.1. και στο Σχήμα 4.1. δίνονται τα ενεργειακά χάσματα και τα δυναμικά των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους διαφόρων ημιαγωγών καθώς και τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των ζευγών $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}\cdot$ και $\text{O}_2/\text{HO}_2\cdot$.

Η οξείδωση πολλών ρύπων, ιδίως των οργανικών ενώσεων απαιτεί υψηλά δυναμικά οξειδοαναγωγής με αποτέλεσμα η θέση της ζώνης σθένους

να πρέπει να είναι αρκετά θετική όπως συμβαίνει π.χ. με το TiO_2 , ZnO , και WO_3 . Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι φωτοδημιουργούμενες οπές θα έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να μπορούν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις μέσω του σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου. Παρ' όλα αυτά κάποιοι από τους καταλύτες δεν παρουσιάζουν σταθερότητα λόγω φωτοδιάβρωσης, κυρίως οι CdS και ZnO . Τα σουλφίδια μετάλλων είναι ασταθή καθ' ότι υφίστανται φωτοανοδική διάβρωση, ενώ ο $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ υφίσταται φωτοκαθοδική διάβρωση. Γενικά, το δυναμικό οξειδοαναγωγής της επιθυμητής αντίδρασης πρέπει να βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγώγιμου φωτοκαταλύτη.



Σχήμα4.1. Θέση του ενεργειακού χάσματος διαφόρων ημιαγωγών και των ζευγών $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, O_2/O_2^- και $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. (Kumar et. al. 2018)

Πίνακας 4.1. Ενεργειακό χάσμα και μήκος κύματος ακτινοβολίας που απαιτείται για την ενεργοποίηση συγκεκριμένων φωτοκαταλυτών.

Υλικό	Ενεργειακό χάσμα (eV)	Μέγιστο μήκος κύματος για την ενεργοποίηση (nm)
SnO ₂	3.9	318
ZnS	3.7	336
SrTiO ₃	3.2	365
ZnO	3.2	380
g-C ₃ N ₄	2.7	390
TiO ₂	3.2	380
WO ₃	2.8	443
CdS	2.4	497
GaP	2.3	540
Fe ₂ O ₃	2.3	565
CdO	2.1	590
CdSe	1.4	730
Ag ₃ PO ₄	2.4	887

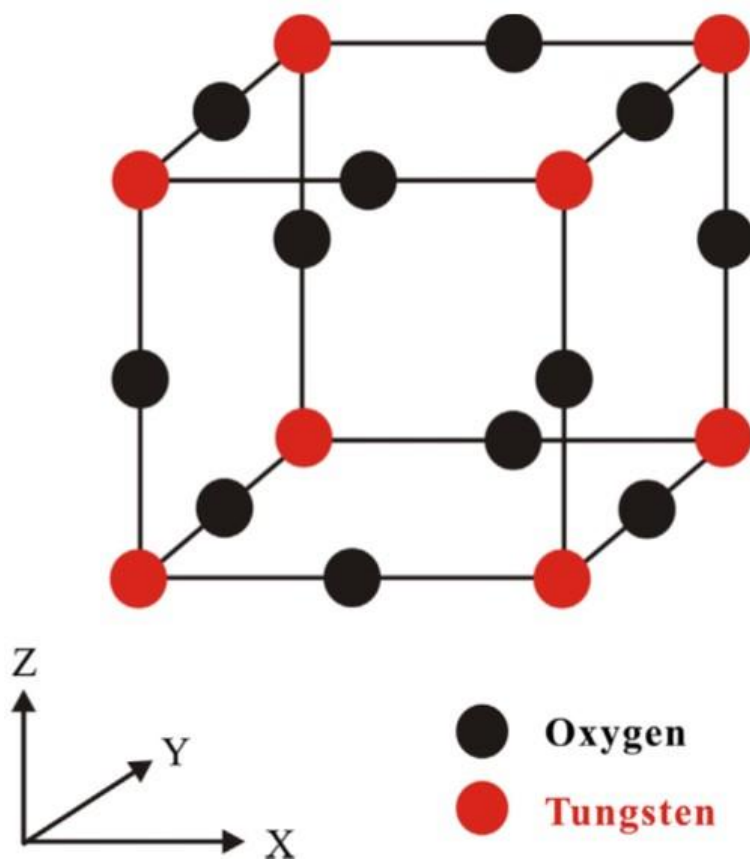
4.2. Οξειδίο του βολφραμίου (WO₃)

Το WO₃, ένα οξειδίο που ανακαλύφθηκε το 1976 που αφθονεί στη γη έχει κερδίσει την προσοχή, ιδίως στον τομέα του περιβάλλοντος και της παραγωγής ενέργειας. Το τριοξειδίο του βολφραμίου (WO₃) είναι ένα από τα σημαντικότερα οξειδία μετάλλων με καλές ηλεκτρονικές και μορφολογικές ιδιότητες, καλή σταθερότητα και ενισχυμένη

φωτοδραστικότητα με ποικίλες κρυσταλλικές φάσεις. Ως ενεργός ημιαγωγός στο ορατό φως, το WO_3 είναι ένας από τους πολλά υποσχόμενους ημιαγωγούς για χρήση σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Οι καλές χημικές και φυσικές του ιδιότητες, το ενεργειακό του χάσμα 2.4eV-2.8eV, η αντοχή του στο φαινόμενο της φωτοδιάβρωσης, η μεγάλη ειδική επιφάνεια που διαθέτει και το χαμηλό κόστος του το καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικό για διάφορες εφαρμογές (36). Εκτός από την εφαρμογή του στη φωτοκατάλυση, το WO_3 βρίσκει εφαρμογές σε αισθητήρες, σε ηλιακές κυψέλες, στην φωτοηλεκτροχημική διάσπαση νερού, στην αποδόμηση ρύπων, τη φωτοαναγωγή CO_2 , την προσρόφηση ιόντων βαρέων μετάλλων και στη διάσπαση πτητικών οργανικών ενώσεων.

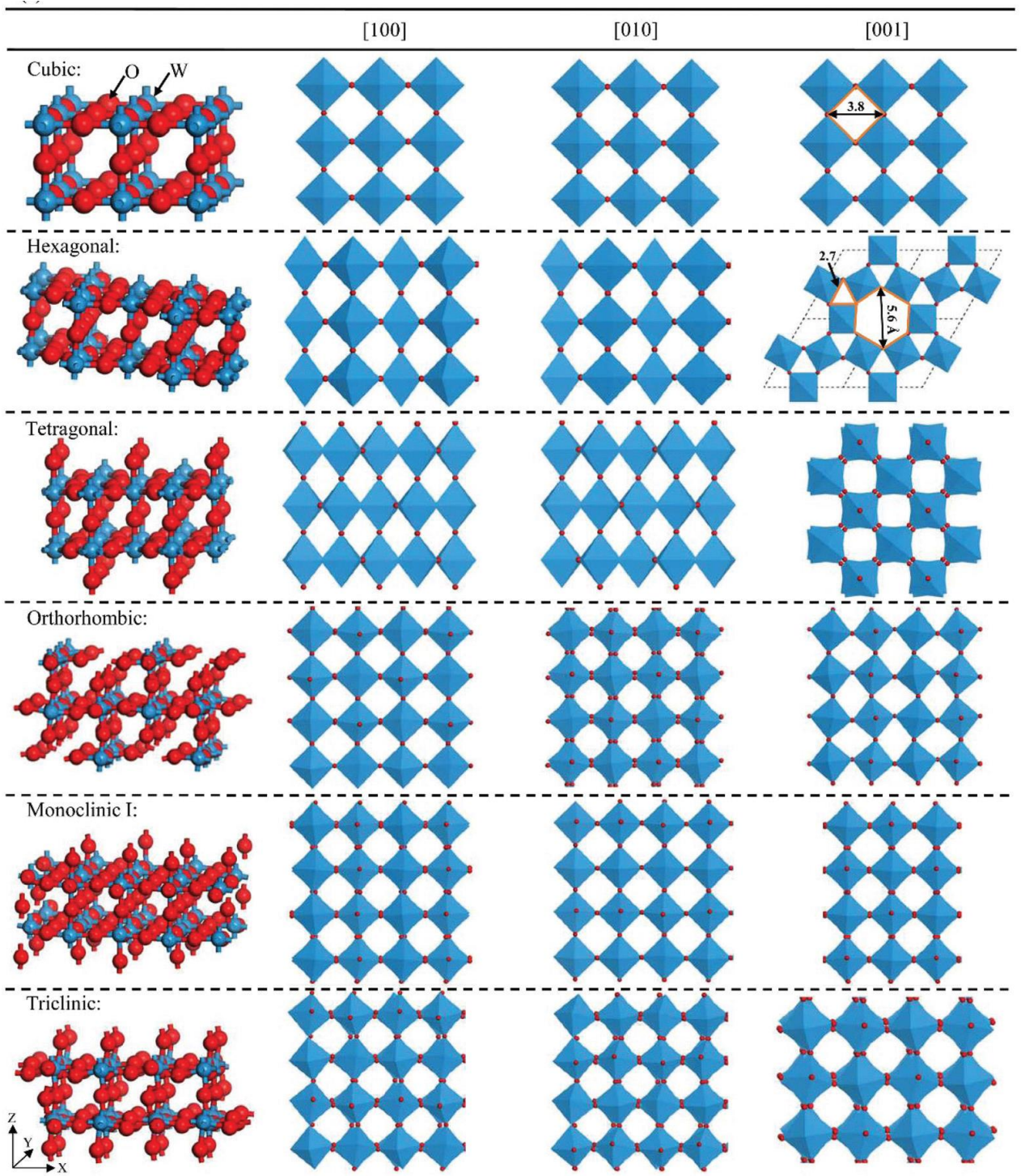
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το WO_3 είναι ενδιαφέρον καταλύτης λόγω της απόκρισης του στο ορατό φως για την απορρύπανση του νερού, αλλά η αποτελεσματικότητά του παρεμποδίζεται σημαντικά λόγω του γρήγορου επανασυνδυασμού των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών που οδηγεί σε μειωμένη διάρκεια ζωής των φορέων φορτίου. Ενώ ορισμένες μορφολογίες μπορεί να εμφανίζουν υψηλή απόδοση, εξακολουθεί να είναι σημαντική η τροποποίηση του ημιαγωγού για την απόκτηση ενός ιδιαίτερα αποτελεσματικού και αποδοτικού καταλύτη (37).

Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2, το ιδανικό κυβικό WO_3 έχει άτομα W στις γωνίες ενός κύβου, καθένα από τα οποία περιβάλλεται από έξι οκταεδρικά ενταγμένα οξυγόνα. Τα τέσσερα οξυγόνα βρίσκονται σε ένα επίπεδο που περιέχει τα άτομα W και υπάρχει ένα οξυγόνο πάνω και ένα κάτω από αυτό το επίπεδο για κάθε άτομο W, με το κάθε οξυγόνο να είναι κοινό σε δύο οκτάεδρα, δίνοντας τον χημικό τύπο του WO_3 .



Σχήμα 4.2. Κρυσταλλική δομή του κυβικού WO_3 (38)

Το ιδανικό κυβικό WO_3 δεν έχει παρατηρηθεί ποτέ πειραματικά. Το WO_3 υφίσταται τουλάχιστον με πέντε κρυσταλλικές φάσεις. Στο Σχήμα 4.3 απεικονίζονται οι κρυσταλλικές φάσεις οι οποίες είναι οι ακόλουθες: η κυβική (cubic), η εξαγωνική (hexagonal), η τετραγωνική (tetragonal), η ορθορομβική (orthorhombic), η μονοκλινούς I (monoclinic), τρικλινούς (triclinic). Η μειωμένη συμμετρία μεταξύ των ατόμων οξυγόνου και βολφραμίου έχουν σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση του ατόμου W από το οκτάεδρό του και κατά συνέπεια την παραμόρφωση των οκτάεδρων. Επιπλέον, η μείωση της συμμετρίας από την μετατόπιση των μη κεντρικών ατόμων W, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ομοιοπολικότητας μεταξύ του βολφραμίου και του πλησιέστερου οξυγόνου που οδηγεί στην δημιουργία πιο σταθερών δομών. Σε θερμοκρασία δωματίου αναφέρεται σαν πιο σταθερή κρυσταλλική φάση η μονόκλινης (monoclinic) και έπειτα ακολουθεί η τρίκλινης (triclinic).



Σχήμα 4.3. Κρυσταλλικές δομές του WO_3 , κυβική (cubic), εξαγωνική (hexagonal), τετραγωνική (tetragonal), ορθορομβική (orthorhombic), μονοκλινής I (monoclinic) και τρικλινής (triclinic) (39).

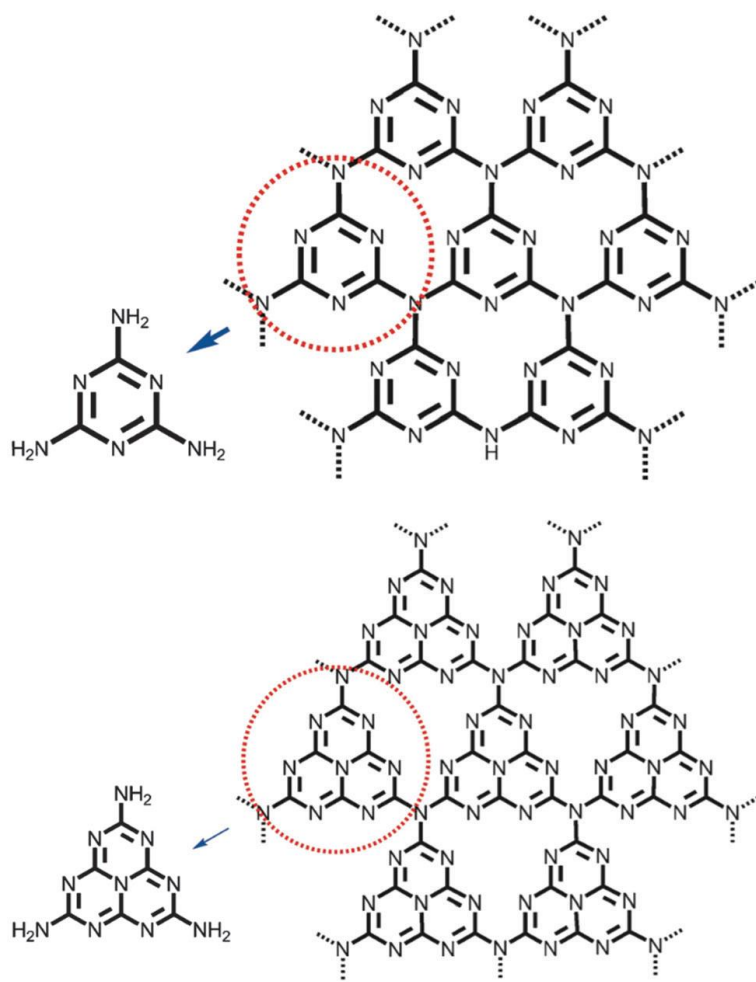
Με σκοπό να υπερκεραστούν τα μειονεκτήματα στην φωτοκαταλυτική απόδοση, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στη χημική τροποποίηση του ημιαγωγού κυρίως μέσω του εμπλουτισμού-ενίσχυσης (doping) με ιόντα αμετάλλων και μεταλλικών στοιχείων και μέσω

της εναπόθεσης ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του καταλύτη και στην έμμεση τροποποίηση του ημιαγωγού μέσω φωτοευαισθητοποίησης με τη χρήση άλλων ημιαγωγίμων υλικών και οργανικών ενώσεων που απορροφούν στο ορατό φως ή και την δημιουργία σύνθετων νανοϋλικών. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής έμφαση έχει δοθεί και στη μορφολογική τροποποίηση του WO_3 με την ανάπτυξη ημιαγωγίμων δομών WO_3 με μέγεθος σωματιδίων της τάξης μερικών νανομέτρων και με επιφανειακά χαρακτηριστικά τα οποία οδηγούν σε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και μειωμένη επανασύνδεση φορτίων (37). Τα τελευταία χρόνια νανοδομές, όπως οι νανοσωλήνες (nanotubes) , οι νανοϊνες (nanofibers), οι νανοκουκκίδες (quantum dots) και έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον κυρίως λόγω των χαρακτηριστικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους που οφείλονται στη μονοδιάστατη δομή τους στη νανοκλίμακα. Οι δομές αυτές περιλαμβάνουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως τα ελεγχόμενα μορφολογικά χαρακτηριστικά, το ελεγχόμενο πορώδες, τη διανυσματική μεταφορά των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και τη χαμηλή επανασύνδεση φορέων φορτίων που οδηγούν σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής τους αποδοτικότητας (40).

5. ΓΡΑΦΙΤΙΚΟ ΝΙΤΡΙΔΙΟ ($g-C_3N_4$)

Η αναζήτηση δραστικών καταλυτών με υψηλή απόδοση στο ορατό φως παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον για τον καθαρισμό του νερού, την αναγωγή του CO_2 και την αποδόμηση των ρύπων με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας.

Ένα τέτοιο νέο υλικό είναι το γραφιτικό νιτρίδιο ($g-C_3N_4$) το οποίο δημιουργείται μετά από πολυμερισμό τριαζινικών δακτυλίων (Σχήμα 5.1).



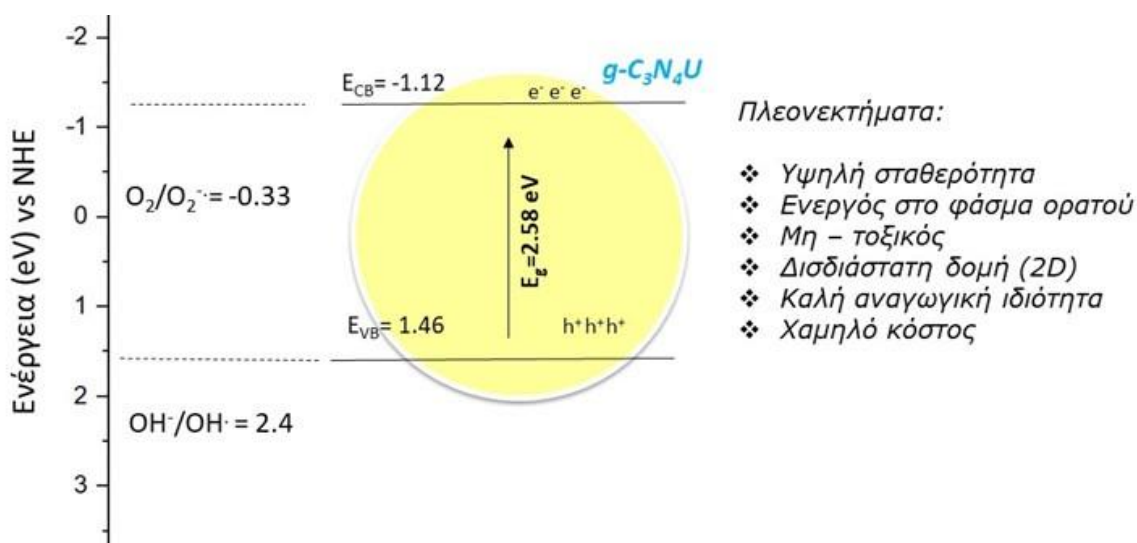
Σχήμα 5.1. Μονομέρες τριαζίνης και πολυμερικές μορφές τριαζίνης για τον σχηματισμό του g-C₃N₄ (41)

Η δομή του δακτυλίου της τριαζίνης και ο υψηλός βαθμός συμπύκνωσης κάνει το υλικό αυτό να έχει υψηλή σταθερότητα κατά τη θερμική επεξεργασία (μέχρι 600°C στον αέρα) και τη χημική επεξεργασία. Είναι από τα πιο σταθερά αλλότροπα που αποτελείται από δύο σε αφθονία στοιχεία, τον άνθρακα και το άζωτο, με μοριακή αναλογία C/N=3:4. Λόγω των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα και αζώτου έχει ιδιαίτερη αντοχή στη φωτοδιάβρωση. Η εσωτερική δομή του g-C₃N₄ αποτελείται από δευτεροταγή άτομα αζώτου που υπάρχουν στον δακτύλιο της τρι-σ-τριαζίνης και η κάθε μονάδα τρι-s-τριαζίνης συνδέεται μεταξύ τους με δεσμούς -NH σχηματίζοντας μια δομή που μοιάζει με μεγάλο φύλλο (φυλλόμορφο). Επιπλέον, η παρουσία της τριαζίνης με sp² υβριδοποιημένα άτομα C και N που επιφέρει τη διδιάστατη 2D μορφή του υλικού. Το g-C₃N₄ συντίθεται μέσω θερμικής συμπύκνωσης πρόδρομων ουσιών πλούσιων σε άζωτο και χαμηλού κόστους (ουρία, θειουρία,

μελαμίνη, κυαναμίδιο κ.λπ.). Εξίσου σημαντικό είναι το γεγονός ότι είναι δυσδιάλυτο σε κοινούς διαλύτες όπως η αιθανόλη, το νερό κ.ά. Γενικά, τα υλικά g-C₃N₄ μπορούν να παρασκευαστούν από τη συμπύκνωση οργανικών πρόδρομων ουσιών που περιέχουν άζωτο (όπως ουρία, θειουρία, μελαμίνη, κυαναμίδιο κ.ά.) (42–44).

Το g-C₃N₄ έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και ως ένας ημιαγωγός που δεν περιλαμβάνει μέταλλα. Το g-C₃N₄ διαθέτει ηλεκτρονική δομή με ενεργειακό χάσμα (E_g) 2.7 eV που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 460nm, ζώνη αγωγιμότητας (CB) και ζώνη σθένους (VB) στα -1,3 eV και +1,4 eV, αντίστοιχα. Τα πλεονεκτήματα που συνοψίζονται στο Σχήμα 5.2, δίνουν πρόσβαση σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως η αναγωγή του CO₂, η παραγωγή H₂ και η φωτοκαταλυτική αποδόμηση ρύπων.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι εφικτή η άμεση χρήση του g-C₃N₄ στην πράσινη χημεία όπως στην ετερογενή φωτοκατάλυση (στον καθαρισμό του νερού, φωτοκαταλυτική αποδόμηση ρύπων) ως ένας πολυμερικός ημιαγωγός που δεν είναι ενισχυμένος με μέταλλα.

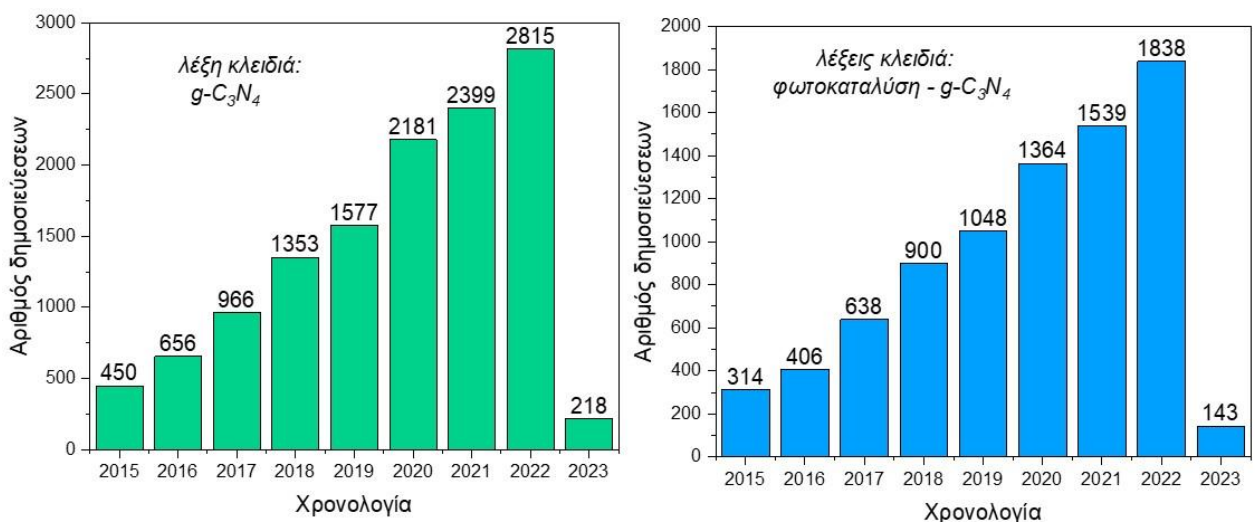


Σχήμα 5.2. Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των ζωνών του σθένους και αγωγιμότητας του g-C₃N₄ παρασκευασμένου με πρόδρομη ένωση την ουρία.

Από την άλλη μεριά, η εφαρμογή του g-C₃N₄ έχει περιορισμούς λόγω του γρήγορου επανασυνδυασμού ηλεκτρονίων-οπών. Για την αποφυγή του γρήγορου επανασυνδυασμού και προκειμένου να αυξηθεί η φωτοκαταλυτική απόδοση του g-C₃N₄, έχουν υιοθετηθεί πολλές τροποποιήσεις, όπως αλλαγές στην κρυσταλλική φάση, την αποφύλωση

(exfoliation) του υλικού, την τροποποίηση με άλλα στοιχεία (μεταλλικά και μη μεταλλικά) και την ετεροσύνδεση με άλλα νανοϋλικά με απώτερο σκοπό τον σχηματισμό ετεροδομών.

Τα ραβδογράμματα που ακολουθούν δείχνουν την αυξητική τάση του αριθμού των δημοσιεύσεων σε επιστημονικά περιοδικά την τελευταία επταετία. Η αναζήτηση πραγματοποιήθηκε στο Scopus χρησιμοποιώντας κάθε φορά διαφορετικές λέξεις κλειδιά. Η πρώτη περίπτωση αναφέρεται στο $g-C_3N_4$ σε διάφορες εφαρμογές σαν υλικό, ενώ στην δεύτερη περίπτωση οι λέξεις κλειδιά που αναφέρονται είναι η φωτοκατάλυση - $g-C_3N_4$ (Σχήμα 5.3).

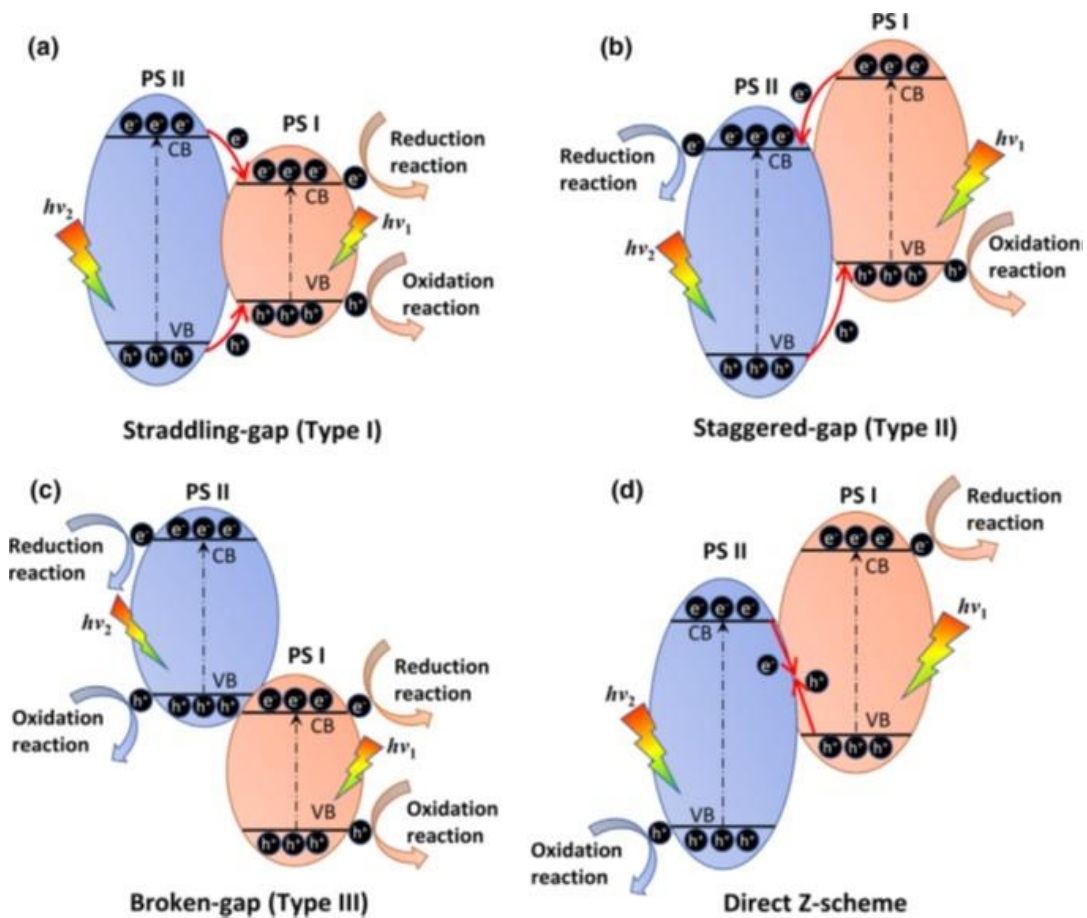


Σχήμα 5.3. Ραβδογράμματα αριθμού δημοσιεύσεων-χρονολογίας χρησιμοποιώντας λέξεις κλειδιά $g-C_3N_4$ και φωτοκατάλυση- $g-C_3N_4$, αντίστοιχα (Scopus).

6. Φωτοκαταλυτικοί μηχανισμοί ημιαγωγών για την δημιουργία ετεροδομών με ενισχυμένη φωτοκαταλυτική απόδοση

Σύμφωνα με την ευθυγράμμιση των ζωνών αγωγιμότητας (CBs) και σθένους (VBs) μεταξύ δύο ετεροδομών, οι ετεροεπαφές που σχηματίζονται μεταξύ τους μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις τύπους: Τύπος I (Type I),

Τύπος II (Type II) και Τύπος III (Type III), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1. Φωτοκαταλυτικοί μηχανισμοί ετεροδομών (σύνθετων) καταλυτών ημιαγωγών Τύπος I (Type I), Τύπος II (Type II), Τύπος III (Type III) και άμεσο Z-σχήμα (Direct Z-scheme).

Στον Τύπο I (Type I), τα ηλεκτρόνια (e^-) και οι οπές (h^+) καταλήγουν να συσσωρεύονται στο ημιαγωγό I (PS I) που έχει τα μικρότερες ενεργειακές τιμές που αφορούν τις ζώνες αγωγιμότητας (CB) και σθένους (VB), και τελικά να υπάρχει μεγάλη πιθανότητα επανασυνδυασμού τους, με αποτέλεσμα την περιορισμένη φωτοκαταλυτική απόδοση του σύνθετου υλικού.

Στον Τύπο II (Type II), τα ηλεκτρόνια (e^-) και οι οπές (h^+) θα μετακινηθούν προς τις χαμηλότερες ενεργειακές ζώνες, με τα ηλεκτρόνια να συγκεντρώνονται στην στοιβάδα αγωγιμότητας (CB) στον ημιαγωγό II (PS II), ενώ οι οπές συσσωρεύονται στην ζώνη σθένους (VB) στον ημιαγωγό I (PS I). Ως αποτέλεσμα, η φωτοκαταλυτική απόδοση ενισχύεται

λόγω καλύτερου διαχωρισμού των ηλεκτρονίων (e^-) και των οπών (h^+), αλλά η οξειδοαναγωγική ικανότητα του σύνθετου καταλύτη δεν θα είναι ικανοποιητική, καθώς τα ηλεκτρόνια και οι οπές συγκεντρώνονται σε ζώνες μικρότερου δυναμικού οξειδωσης και αναγωγής.

Στον Τύπο III (Type III), τα ηλεκτρόνια (e^-) και οι οπές (h^+) παραμένουν στις αρχικές ζώνες του κάθε ημιαγωγού χωρίς να πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου, με αποτέλεσμα οι δύο ημιαγωγοί στην πραγματικότητα να λειτουργούν χωριστά ο ένας από τον άλλο χωρίς κανένα συνεργιστικό αποτέλεσμα δηλαδή την μη ουσιαστική σύνδεση των δύο ημιαγωγών.

Όταν δύο ημιαγωγοί που βρίσκονται σε επαφή και υπάρχει μεταφορά φορτίου μεταξύ των ηλεκτρονίων (e^-) της ζώνης αγωγιμότητας (CB) του ημιαγωγού II (PS II) και των οπών (h^+) από την ζώνη σθένους (VB) του ημιαγωγού I (PS I), όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1., τότε σχηματίζεται το γράμμα Z και ο επονομαζόμενος μηχανισμός άμεσου Z-σχήματος (direct Z-scheme). Ο μηχανισμός άμεσου Z-σχήματος (direct Z-scheme) διατηρεί την υψηλότερη αναγωγική και οξειδωτική ικανότητα των ηλεκτρονίων και των οπών μεταξύ των δύο ημιαγωγών που συμμετέχουν στην ετεροδομή. Έτσι, η οξειδοαναγωγική ικανότητα των φωτοκαταλυτών άμεσου Z σχήματος είναι συνήθως αποδοτικότερη συγκριτικά με εκείνη των ετερογενών φωτοκαταλυτών Τύπου II.

6.1. Φωτοκαταλύτες Z-σχήματος (Z-scheme photocatalysts).

Οι φωτοκαταλυτικοί μηχανισμοί ετεροδομών Z-σχήματος με την συμμετοχή δύο ημιαγωγών διακρίνονται στις παρακάτω τρεις κατηγορίες (Σχήμα 6.2):

- τους συμβατικούς Z-σχήματος φωτοκαταλύτες (Traditional Z-scheme photocatalysts),
- τους φωτοκαταλύτες στερεάς κατάστασης Z-σχήματος (All-solid-state Z-scheme photocatalysts) και
- τους άμεσους φωτοκαταλύτες Z-σχήματος (Direct Z-scheme photocatalysts).

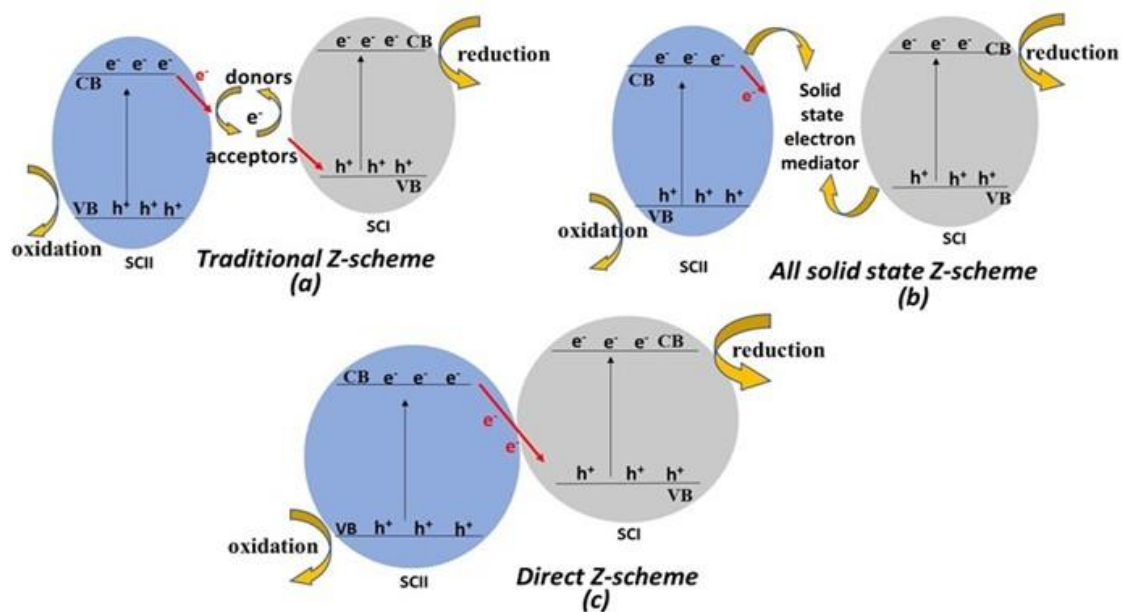
Στους συμβατικούς Z-σχήματος (πρώτης γενιάς) φωτοκαταλύτες (conventional Z-scheme photocatalysts) (Σχήμα 6.2.a.), δύο ημιαγωγοί

μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους με τη βοήθεια κατάλληλου δότη/δέκτη ηλεκτρονίων, που ονομάζεται ρυθμιστής δυναμικών από ιόντα. Τέτοιοι ρυθμιστές μπορούν να είναι οι IO_3^-/I^- , I_3^-/I^- , $\text{Fe}_3^+/\text{Fe}_2^+$, $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, οι οποίοι βοηθούν την μεταφορά των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό II (SCII) στον ημιαγωγό I (SCI) χωρίς να υπάρχει επαφή μεταξύ των ημιαγωγών. Υπό ακτινοβολία ορατού φωτός, ο δέκτης ανάγεται από τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (CB) του ημιαγωγού SCII παράγοντας δότες οι οποίοι οξειδώνονται σε δέκτες απορροφώντας τις οπές από την ζώνη σθένους (VB) του ημιαγωγού SCI. Με τη μεταφορά των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας (CB) του SCII προς την ζώνη σθένους (VB) του SCI σχηματίζεται μεταφορά φορτίου σχήματος Z. Ένας χωρικός διαχωρισμός φορτίου δημιουργείται από τη συσσώρευση οπών (h^+) στη ζώνη σθένους (VB) του SCII και τη συσσώρευση ηλεκτρονίων (e^-) στην ζώνη αγωγιμότητας (CB) του SCI, έχοντας ως αποτέλεσμα την μείωση του επανασυνδυασμού του ζεύγους οπών-ηλεκτρονίων.

Στα συστήματα Z-σχήματος στερεάς κατάστασης φωτοκαταλυτών (All-solid-state Z-scheme photocatalysts) (δεύτερης γενιάς φωτοκαταλυτών) (Σχήμα 6.2.β) το ζεύγος δότη και δέκτη ηλεκτρονίων αντικαθίσταται από έναν διασυνδετή μεταφοράς ηλεκτρονίων στερεάς κατάστασης για τη μεταφορά φορτίων μεταξύ των SCI και SCII. Ο στερεός διασυνδετής ηλεκτρονίων μπορεί να είναι κάποια από τα ευγενή μέταλλα (Au, Ag, Cu) ή υλικά με βάση τον άνθρακα, όπως το γραφένιο, το οξειδίο του γραφενίου, οι νανοσωλήνες και οι νανοκουκίδες άνθρακα. Η εισαγωγή ενός στερεού αγωγίμου υλικού στη διεπιφάνεια SCI και SCII παράγει την ωμική επαφή (Ohmic contact) με ελάχιστη αντίσταση σύνδεσης. Λόγω της ωμικής επαφής, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια από την ζώνη αγωγιμότητας (CB) του SCII μπορούν να ενωθούν άμεσα με τις οπές της ζώνης σθένους (VB) του SCI λόγω της μικρότερης απόστασης. Οι φωτοκαταλύτες στερεάς κατάστασης Z-scheme, σε αντίθεση με τους παραδοσιακούς Z-scheme, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αέρια και υγρή φάση, διευρύνοντας την περιοχή εφαρμογής τους (45,46). Όμως, το υψηλό κόστος των ευγενών

μετάλλων και το φαινόμενο της φωτοδιάβρωσης φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά τις χρήσεις τους.

Η τρίτης γενιάς φωτοκαταλύτες Z-σχήματος είναι οι φωτοκαταλύτες άμεσου Z-σχήματος (direct Z-scheme photocatalysts) (Σχήμα 6.2.γ.), όπου δύο ημιαγώγιμα υλικά σχηματίζουν άμεση ετεροεπαφή χωρίς την χρήση κάποιου διασυνδετή. Στους άμεσους φωτοκαταλύτες Z-σχήματος (direct Z-scheme photocatalysts), το πρόβλημα της αντίστροφης/ανάποδης αντίδρασης και της φωτοδιάβρωσης ξεπερνιέται με την απουσία δοτών/δεκτών ηλεκτρονίων ή των διασυνδετών στερεάς κατάστασης. Όταν οι δύο ημιαγωγοί έρθουν σε επαφή τότε η απόσταση μετάδοσης των ηλεκτρονίων από τον έναν ημιαγωγό στον άλλο μειώνεται και τα ενεργειακά επίπεδα Fermi τους δημιουργούν ανακατανομή φορτίου. Τα ηλεκτρόνια από τα υψηλότερα επίπεδα Fermi μεταπηδούν προς τα χαμηλότερα επίπεδα Fermi για να δημιουργήσουν ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια της χαμηλότερης ενεργειακά ζώνης αγωγιμότητας (CB) του SCII και οι οπές της ζώνης σθένους (VB) του SCI τείνουν να επανασυνδυσαστούν, αφήνοντας έτσι τα ηλεκτρόνια υψηλής αναγωγικής ικανότητας στην ζώνη αγωγιμότητας (CB) του SCI και τις οπές υψηλής οξειδωτικής ικανότητας στη ζώνη σθένους (VB) του SCII να συμμετάσχουν στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. (47,48)



Σχήμα 6.2. Τα τρία κύρια φωτοκαταλυτικά συστήματα Z-σχήματος (Z-scheme): (α) συμβατικό Z-σχήμα, (β) φωτοκαταλύτες στερεάς κατάστασης Z-σχήματος and (γ) άμεσου Z-σχήματος.

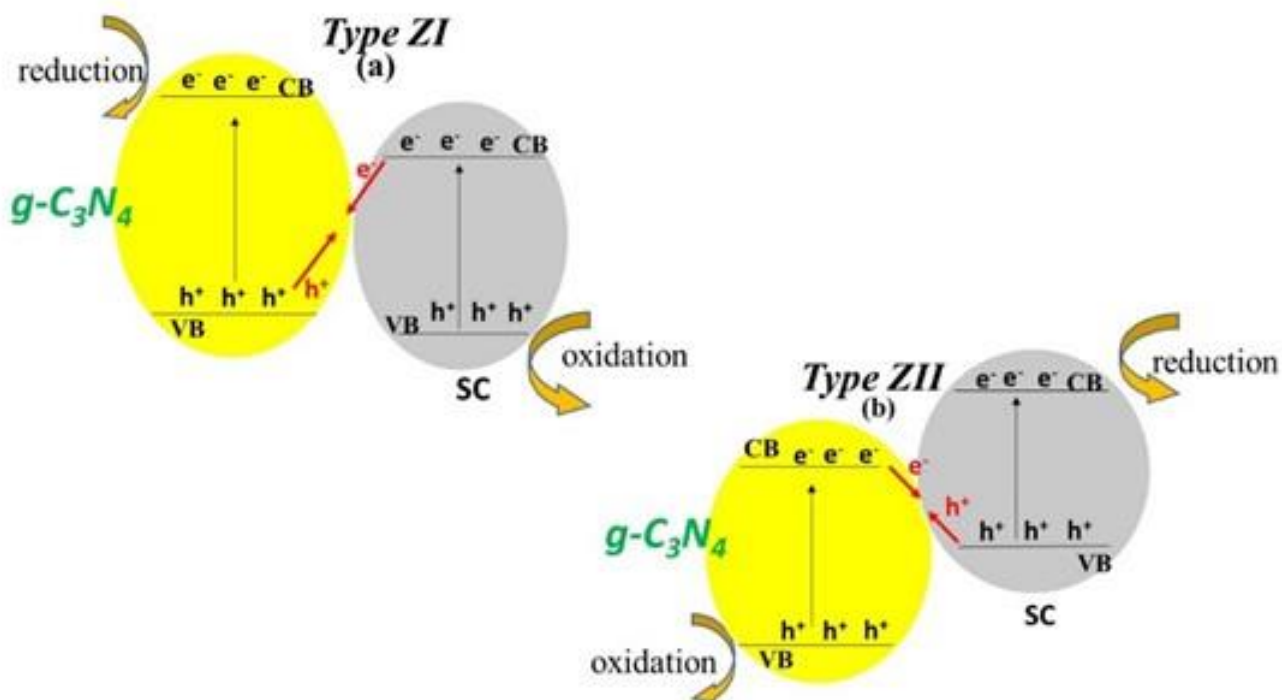
6.2. Φωτοκαταλύτες άμεσου Z-σχήματος (direct Z-scheme photocatalysts)

Οι φωτοκαταλύτες άμεσου Z-σχήματος (direct Z-scheme photocatalysts) με την συμμετοχή του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο υποομάδες τύπων ZI και ZII. (49,50)

Στην ομάδα τύπου ZI (Σχήμα 6.3.a), τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια (e^-) της ζώνης αγωγιμότητας (CB) του ημιαγωγού SC μπορούν να συνδυαστούν με τις οπές (h^+) από την ζώνη σθένους (VB) του $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να πραγματοποιηθεί η αναγωγική διεργασία από την ζώνη αγωγιμότητας (CB) του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και η οξειδωτική διεργασία από την ζώνη σθένους (VB) του ημιαγωγού SC.

Στην ομάδα τύπου ZII (Σχήμα 6.3.β), οι οπές (h^+) από την ζώνη σθένους (VB) του ημιαγωγού SC μπορούν να συνδυαστούν με τα ηλεκτρόνια (e^-) της ζώνης αγωγιμότητας (CB) του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ και, ως αποτέλεσμα, τα συγκεντρωμένα ηλεκτρόνια (e^-) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) του ημιαγωγού SC και οι οπές (h^+) στην ζώνη σθένους (VB) του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ να συμμετέχουν σε φωτοκαταλυτική διαδικασία [2,17-19]. Γενικά,

συγκρίνοντας το $g\text{-C}_3\text{N}_4$ με τους περισσότερους ημιαγωγούς έχει υψηλή ενεργειακά θέση η ζώνη αγωγιμότητας (CB) του, γεγονός που τον καθιστά ισχυρότερο ως αναγωγικό φωτοκαταλύτη. (51)



Σχήμα 6.3. Άμεσα φωτοκαταλυτικά συστήματα Z-σχήματος παρουσία $g\text{-C}_3\text{N}_4$
 (α) Τύπου ZI (Type ZI) and (β) Τύπου ZII (Type ZII).

6.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση σύνθετων καταλυτών άμεσου Z-σχήματος (direct Z-scheme) παρουσία $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Στους Πίνακες 6.1, 6.2 και 6.3 παρουσιάζονται εργασίες των τελευταίων 3 χρόνων (βιβλιογραφική ανασκόπηση) με σύνθετους φωτοκαταλύτες παρουσία του γραφιτικού νιτριδίου ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) για τη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα σε διάφορους τύπους ρύπων. Σε όλες τις εργασίες ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των ετεροδομών είναι ο άμεσος Z-σχήματος (direct Z-scheme) και ειδικότερα ZI.

Οι φωτοκαταλύτες που παρασκευάστηκαν μπορούν να οξειδώσουν τις φαινολικές ενώσεις, τη νιτροφαινόλη p, τη δισφαινόλη A τις χρωστικές Rhodamine B, μπλε του μεθυλενίου, Methyl orange και το αντιβιοτικό tetracycline καθώς και να ανάγουν το Cr (VI) και να αποδομήσουν φαρμακευτικές ενώσεις όπως η ciprofloxacin. Με αυτόν τον τρόπο, η

διαδικασία αναγωγής πραγματοποιείται από την ζώνη αγωγιμότητας (CB) του g-C₃N₄, ενώ στην ζώνη σθένους (VB) της δεύτερης ετεροδομής πραγματοποιείται η οξειδωτική διαδικασία. Γενικά, είναι απαραίτητο κάποιες παράμετροι να είναι ίδιες όταν συγκρίνονται σύνθετα υλικά σε μια φωτοκαταλυτική διεργασία. Τέτοιες παράμετροι είναι η συγκέντρωση των καταλυτών και των ρύπων, η διαστατικότητα των ετεροδομών κ.λ.π. Η διαστατικότητα των ετεροδομών (0D/2D,1D/2D,2D/2D) παίζει καθοριστικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική απόδοση ενός σύνθετου υλικού. Τα συστήματα 2D/2D έχουν συνήθως τους χαμηλότερους ρυθμούς επανασυνδυασμού φορτίου λόγω των μεγαλύτερων περιοχών διεπιφάνειας μεταξύ των ημιαγωγών.

Πίνακας 6.1. Σύνθετες ετεροδομές από g-C₃N₄ με οξειδία μετάλλων.

Φωτοκαταλύτες	Τρόπος σύνθεσης	Υπό μελέτη ρύπος	% Αποδόμηση (χρόνος ακτινοβόλησης)	Αναφορά
g-C ₃ N ₄ quantum dots/TiO ₂ nanoflakes x g-C ₃ N ₄ =10%, 15%* , 20%	Wet mixing	Rhodamine B	100% (40 min)	(52)
g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ 2D/2D x g-C ₃ N ₄ = 1%,3%, 5%*	Self-assemble process	Rhodamine B	99.9% (120 min)	(53)
CeO ₂ quantum dots/g-C ₃ N ₄ precursor of Ce= 1%,3%, 5%* , 7%	Stirring, centrifugation	Rhodamine B Methyl Orange Methylene Blue Tetracycline	80% 82.4% 74.1% 64.2% (180 min)	(54)
MoO ₃ particles/g-C ₃ N ₄ mass ratio MoO ₃ = 1%,3%,5%, 7%* , 10%	Stirring, calcination	Rhodamine B Methyl Orange	100% (24min) 82.3% (40 min)	(55)
Bi ₂ O ₄ /g-C ₃ N ₄ mass ratio Bi ₂ O ₄ = 1%,3%,5%, 10%*	Calcination, hydrothermal	Mercaptobenzot hiazole Rhodamine B Tetracycline Reduction of Cr (VI)	96.7% 90.8% 78.6% 82.7% (90 min)	(56)

g-C ₃ N ₄ /MoO ₃ x MoO ₃ = 5%, 10%, 20%* , 30%, 40%, 50%	Physical mixing, ultrasonication	Rhodamine B	93% (180 min)	(57)
g-C ₃ N ₄ /WO ₃ 20–80%wt of g-C ₃ N ₄ 80%wt*	Sono-assisted	Tartrazine	95% (20min)	(58)
g-C ₃ N ₄ /ZnO x=precursor mass from 1/10 to 1/60, 1/30*	Calcination	Methyl orange	62% (240 min)	(59)
g-C ₃ N ₄ /ZnO urea: 0.6mg, 1.2mg, 1.8mg*	Stirring, calcination	Methylene Blue Rose Bengal	93.74% (360 min) 94.87% (240min)	(60)
xg-C ₃ N ₄ /TiO ₂ x=mass ratio 5%, 15%* , 25%, 50%	Ultrasonication, stirring, calcination	Acid orange 7	97.5% (12 min)	(61)
Bi ₂ O ₃ /porous g- C ₃ N ₄ x=%wt Bi ₂ O ₃ 3, 6, 9* , 12, 15	Wet impregnation	Reactive Black 5	84% (120 min)	(62)
MoO ₃ nanoparticles/g- C ₃ N ₄ nanosheets 0D/2D xMoO ₃ = 0.2, 0.5* , 1, 3	Hydrothermal	Tetracycline	85.9% (100 min)	(63)
NiO porous nanosheets/g- C ₃ N ₄ nanosheets 2D/2D NiO=0, 1, 2, 3* , 5%	Mixing powders via grinding	Tetracycline	100% (60 min)	(64)
Co ₃ O ₄ nanosheets/g- C ₃ N ₄ nanosheets 2D %wt of Co ₃ O ₄ 1, 3, 5, 10* , 15%	Mixing via grinding, heating, calcination	Tetracycline	90.2% (60 min)	(65)
g-C ₃ N ₄ nanoparticles/W O ₃ hollow microspheres 1D/3D precursor of	Wet mixing	Tetracycline hydrochloride	79.8% (180min)	(66)

g-C ₃ N ₄ = 20,40, 60* ,80 mg				
g-C ₃ N ₄ /Sn ₃ O ₄ 2D/2D 0.5g of g-C ₃ N ₄ Mass fraction Sn ₃ O ₄ : g-C ₃ N ₄ = 1/1, 3/1* , 5/1, 7/1	Stirring, calcination	Ciprofloxacin	26.5% (120min)	(67)
CuO/g-C ₃ N ₄ 2D/2D WO ₃ /g-C ₃ N ₄ molar mass 1:4, 1:6* ,1:8,1: 10	Hydrothermal	Oxytetracycline	Almost 100% (10 min)	(68)
	Hydrothermal	Ciprofloxacin	49.3% (120 min)	(69)
g-C ₃ N ₄ /WO ₃ g-C ₃ N ₄ /WO ₃ NWS (0.05)*	Wet mixing	p-Nitrophenol Methylparaben	100% (60min) 100% (45min)	(70)
CeO ₂ /g-C ₃ N ₄ 3D/2D Mass of urea 1.5, 3, 4.5, 6* ,12%	One step in situ pyrolysis	Bisphenol A	94.1% (150 min)	(71)
g-C ₃ N ₄ /WO ₃	In-situ calcination	Nitenpyram	68% (30 min)	(72)
WO ₃ fibers/ g- C ₃ N ₄ %weight of WO ₃ 1, 5, 6.5* , 8, 10, 15%	Electrospinning, wet mixing	Phenol Phenolics Reduction of Cr (VI)	65% (60min) 99.5% (60 min) 91% (120min)	(73)
g-C ₃ N ₄ quantum dot/WO ₃ 0D/1D g-C ₃ N ₄ =1, 3, 5* , 10%	Hydrothermal	Cr (VI) reduction	100% (90min)	(74)

* = η υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση του εκάστοτε καταλύτη σε κάθε εργασία.

Σύμφωνα με τους Πίνακες 6.1, 6.2 και 6.3 φαίνεται ότι τα οξειδία μετάλλων είναι τα πιο αποτελεσματικά για να συνδυαστούν με το g-C₃N₄ και να δημιουργηθεί ένας σύνθετος καταλύτης. Ένα άλλο κοινό στοιχείο που διέπει τα συντιθέμενα σύνθετα υλικά είναι ότι οι αναλογίες βάρους του g-C₃N₄ είναι υψηλότερες από αυτές του δεύτερου ημιαγωγού.

Οι αναλογίες φόρτωσης του g-C₃N₄ από τον συν-καταλύτη που δοκιμάστηκε για την αποικοδόμηση της ροδαμίνης-β (RhB) ήταν 1%wt έως 10%wt. Ο σύνθετος καταλύτης 7%wt σωματίδια MoO₃/g-C₃N₄ παρουσίασε εξαιρετική απόδοση για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του RhB (100% σε 24 λεπτά). Η υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα (100% σε 60 λεπτά) αποδόθηκε από τον καταλύτη 3%wt NiO/g-C₃N₄ για την αποδόμηση του αντιβιοτικού τετρακυκλίνη (tetracycline). Τα εύρη της %wt φόρτισης των διαφόρων συγκαταλυτών ήταν έως 10%wt. Ο καταλύτης 5%wt g-C₃N₄ quantum dots/WO₃ με διαστάσεις 0D/1D παρουσίασε προωθημένη αναγωγή του Cr (VI) σε σύγκριση με άλλους καταλύτες.

Πίνακας 6.2. Σύνθετες ετεροδομές από g-C₃N₄ με σουλφίδια.

Φωτοκαταλύτες	Τρόπος σύνθεσης	Υπό μελέτη ρύπος	% Αποδόμηση, (χρόνος ακτινοβολήσης)	Αναφορά
CdS/g-C ₃ N ₄	Mixing with agate mortar	Methyl Orange	> 85% (90min)	(75)
g-C ₃ N ₄ /WS ₂ WS ₂ = 0.5, 1* , 1.5 mmol	Hydrothermal synthesis	Methylene Blue Tetracycline	95.5% 84.5% (120 min)	(76)
MoS ₂ /g-C ₃ N ₄ 2D/2D MoS ₂ weight ratio %= 0, 0.05, 0.2, 0.5* , 0.7, 1	Ultrasonication, stirring, calcination	Bisphenol A	96% (150 min)	(77)
nanosheets/SnS ₂ microspheres 2D/3D g-C ₃ N ₄ weight ratio 0.1, 0.2, 0.4* , 0.6	Self-assembly	Reduction of Cr (VI) Bisphenol S	79.9% 88.9% (150min)	(78)

* = η υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση του εκάστοτε καταλύτη σε κάθε εργασία

Πίνακας 6.3. ετεροδομές σύνθετων καταλυτών g-C₃N₄ με άλλους ημιαγωγούς

Φωτοκαταλύτες	Τρόπος σύνθεσης	Υπό μελέτη ρύπος	% Αποδόμηση, (χρόνος ακτινοβόλησης)	Αναφορά
LaNiO ₃ /g-C ₃ N ₄ wt% LaNiO ₃ = 0.1%* , 0.5%, 1 %, 1.5%	Wet mixing, ultrasonication	Reactive Black 5 Methylene Blue Tetracycline hydrochloride	94% (60 min) 98.6% (180 min) 88.1% (120 min)	(79)
2D g-C ₃ N ₄ /BiVO ₄ g-C ₃ N ₄ : 10%, 20%, 30%* , 40%	Stirring, ultrasonication , calcination	Rhodamine B	62% (120 min)	(80)
CuWO ₄ /g-C ₃ N ₄ %wt CuWO ₄ = 0.5%, 1%, 1.5%, 2%*	Grounding	Tetracycline	88% (120 min)	(81)
Cs ₃ Bi ₂ I ₉ /g-C ₃ N ₄ nanosheets %wt g-C ₃ N ₄ : 1, 10%*	Ultrasonication	Rhodamine B Methylene Blue Methyl Orange	100% (120 min) 100% (180 min) Partial (300 min)	(82)
CdFe ₂ O ₄ nanoparticles/g- C ₃ N ₄ nanosheets weight ratios 1:1, 1:3* , 1:6	Hydrothermal	Ceftiofur sodium	97.7% (60 min)	(83)
Bi ₇ O ₉ I ₃ /porous g- C ₃ N ₄ g-C ₃ N ₄ : 0.1 g, 0.2 g , 0.3 g	Stirring	Doxycycline hydrochloride	80% (120 min)	(84)
BiOI/exf. g-C ₃ N ₄ mass of BiOI= 0.2, 0.4* , 0.6	Ultrasonication, centrifugation	Tetracycline	86% (30 min)	(85)
BiOI/g-C ₃ N ₄ BiOI mol: 10%, 20%* , 30%	Stirring	Cr (VI) reduction	79.2% (15 min)	(86)

* = η υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση του εκάστοτε καταλύτη σε κάθε εργασία

Για την αποδόμηση του μπλε του μεθυλενίου (methylene blue), οι καταλύτες 0,1%wt LaNiO₃/g-C₃N₄ και 1%wt Cs₃Bi₂I₉/g-C₃N₄ παρουσιάζουν

την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση 98,6% και 100% μετά από 180 λεπτά ακτινοβολίας, αντίστοιχα. Επιπλέον, ο σύνθετος καταλύτης 7%wt MoO₃ σωματίδια/g-C₃N₄ παρουσίασε την καλύτερη φωτοκαταλυτική ικανότητα 82,3% μετά από 40 λεπτά ακτινοβολίας σχετικά με την αποδόμηση του πορτοκαλί μεθυλίου (methyl orange). Για άλλη μια φορά, οι καταλύτες με πολύ χαμηλά φορτία των συγκαταλυτών είχαν τις καλύτερες φωτοκαταλυτικές επιδόσεις σε σύγκριση με τις επιδόσεις των σύνθετων καταλυτών με υψηλότερα φορτία g-C₃N₄.

7. Ηλεκτροστατική ινοποίηση (electrospinning)

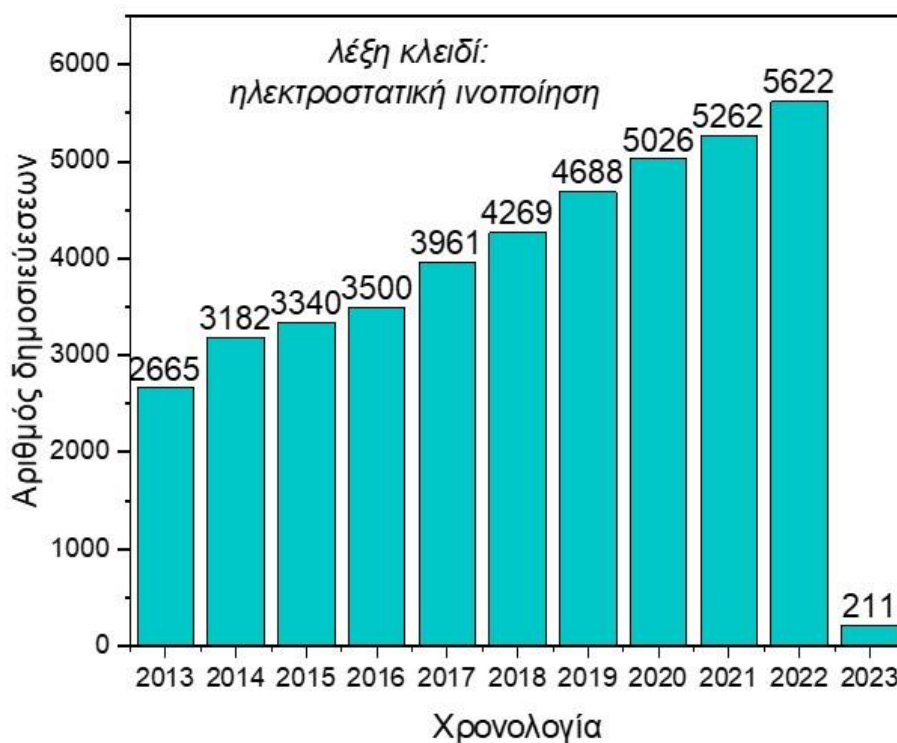
Η ηλεκτροστατική ινοποίηση (electrospinning) παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1897 από τον Rayleigh, μελετήθηκε λεπτομερώς από τον Zeleny το 1914 και κατοχυρώθηκε από τον Formahals το 1934. Η επιστημονική δουλειά του Taylor το 1969 για τους ηλεκτροκίνητους πίδακες έθεσε τις βάσεις για την ηλεκτροστατική ινοποίηση. Ο όρος electrospinning, προέρχεται από τις λέξεις ηλεκτροστατικό και περιστρεφόμενο και έχει χρησιμοποιηθεί σχετικά πρόσφατα (περίπου το 1994), αλλά η προέλευσή της μπορεί να εντοπιστεί πριν από περισσότερο από 60 χρόνια. Από το 1934 έως το 1944, ο Formhals δημοσίευσε μια σειρά από πατέντες, περιγράφοντας μια πειραματική διαδικασία για παραγωγή ινών πολυμερούς χρησιμοποιώντας μια ηλεκτροστατική δύναμη. Το πρώτο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για την ηλεκτροστατική ινοποίηση εκδόθηκε για την κατασκευή νημάτων σε υφάσματα. Η πειραματική διάταξη του Formhal αποτελούνται από μια κινητή συσκευή συλλογής νήματος για να συλλέξει τα νήματα. Τα τελευταία χρόνια, η διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης έχει ανακτήσει μεγαλύτερη προσοχή, πιθανώς λόγω του μεγάλου ενδιαφέροντος στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Πολύ λεπτές ίνες ή ινώδεις δομές από διάφορα πολυμερή μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν με αυτήν την διαδικασία με διαμέτρους κάτω των μικρομέτρων ή νανομέτρων. Η δημοτικότητα της ηλεκτροστατικής ινοποίησης μπορεί να γίνει αντιληπτή από το γεγονός ότι παραπάνω από 200 πανεπιστήμια και ερευνητικά ιδρύματα σε όλον τον κόσμο μελετούν διάφορες πτυχές στην διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης και στην ίνα που παράγει.

Στην ηλεκτροστατική ινοποίηση, μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία για τον σχηματισμό ηλεκτροστατικών ινών και στην οποία χρησιμοποιούνται ηλεκτρικές δυνάμεις για παραγωγή πολυμερικών ινών με διαμέτρους που κυμαίνονται από 2nm έως μερικά μικρόμετρα, χρησιμοποιούνται διαλύματα φυσικών και συνθετικών πολυμερών έχοντας αυξήσει το ενδιαφέρον τόσο σε επίπεδο έρευνας όσο και στο εμπόριο κατά

την τελευταία δεκαετία. Αυτή η διαδικασία προσφέρει μοναδικές δυνατότητες για την παραγωγή νέων φυσικών νανοϊνών και υφασμάτων με ελεγχόμενη την δομή των πόρων. Με μικρότερους πόρους και μεγαλύτερο εμβαδόν επιφάνειας από αυτό των κανονικών ινών, οι ίνες που έχουν υποστεί ηλεκτροστατική ινοποίηση έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία σε διάφορους τομείς όπως η κατάλυση, η προστατευτική ενδυμασία, η διήθηση (μεμβράνες), η φαρμακευτική, η βιοϊατρική, η ηλεκτρονική οπτική, η βιοτεχνολογία, στην άμυνα και στην ασφάλεια αλλά και στην μηχανική του περιβάλλοντος.

Συνολικά, η τεχνική αυτή είναι απλή και ουσιαστική για την παραγωγή νανοϊνών από μεγάλη ποικιλία πολυμερών. Οι ίνες που έχουν μελετηθεί με ηλεκτροστατική ινοποίηση έχουν πολλά πλεονεκτήματα όπως, η υψηλή επιφάνεια σε σχέση με την αναλογία όγκου, το ρυθμιζόμενο πορώδες, η ικανότητα ελέγχου της σύνθεσης των ινών με ποικιλία μεγεθών και σχημάτων ώστε να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα για τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους. (87,88)

Το παρακάτω ραβδόγραμμα δείχνει την αυξητική τάση του αριθμού των δημοσιεύσεων σε επιστημονικά περιοδικά την τελευταία δεκαετία που σχετίζονται με την ηλεκτροστατική ινοποίηση. Η αναζήτηση πραγματοποιήθηκε στο Scopus χρησιμοποιώντας ως λέξη κλειδί την ηλεκτροστατική ινοποίηση (Σχήμα 7.1.).

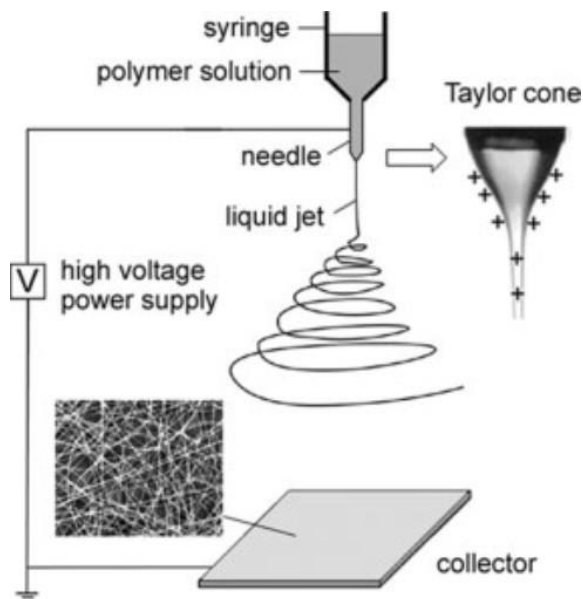


Σχήμα 7.1. Ραβδόγραμμα αριθμού δημοσιεύσεων-χρονολογίας που αφορά την ηλεκτροστατική ινοποίηση (Scopus).

7.1. Διαδικασία ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning)

Ένα ηλεκτρόδιο τοποθετείται στη βελόνα της σύριγγας και ένα δεύτερο συνδέεται με έναν συλλέκτη. Οι πολυμερικές ίνες σχηματίζονται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων που φέρουν ηλεκτρικά φορτία αντίθετης πολικότητας. Κατά την διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, μια υψηλή τάση χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει έναν ηλεκτρικά φορτισμένο πίδακα του διαλύματος του πολυμερούς. Όταν το ηλεκτρικό πεδίο φθάσει σε μία κρίσιμη τιμή τότε οι απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις υπερνικούν τις δυνάμεις της επιφανειακής τάσης και ο φορτισμένος πίδακας του διαλύματος εκτινάσσεται από την άκρη του κώνου Taylor (Σχήμα 7.2.). Ο φορτισμένος πίδακας του πολυμερικού διαλύματος υποβάλλεται σε μια διαδικασία επιμήκυνσης που οδηγεί σε εξάτμιση του διαλύτη, αφήνοντας πίσω του ίνες πολυμερούς. Εάν η τάση που εφαρμόζεται δεν είναι η κατάλληλη, η δέσμη θα διαλυθεί σε σταγονίδια, ένα φαινόμενο που

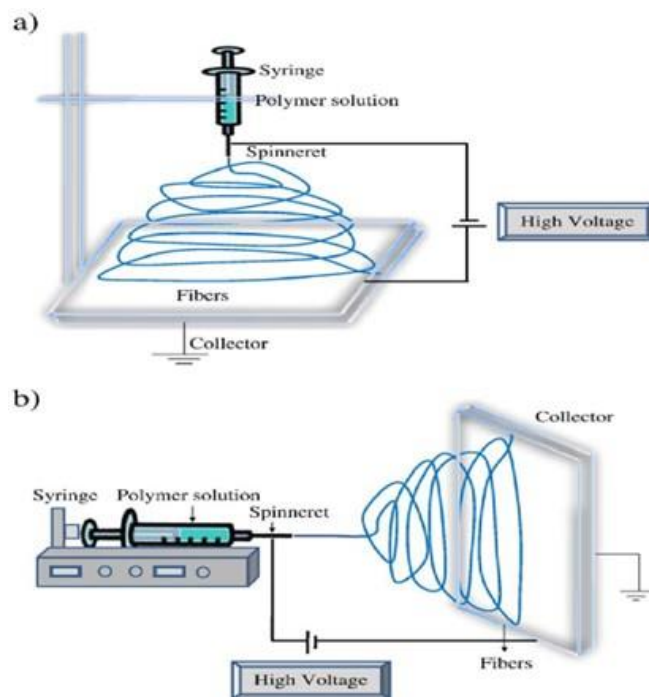
ονομάζεται η αστάθεια του Rayleigh. Η ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι μία απλοποιημένη διαδικασία για την παραγωγή και σχηματισμό των ινών



Σχήμα 7.2. Γραφική απεικόνιση της ηλεκτροστατικής ινοποίησης και του κώνου (56)

Ένα σύστημα ηλεκτροστατικής ινοποίησης αποτελείται από τρία βασικά μέρη: ένα τροφοδοτικό υψηλής τάσης, ένα λεπτό μεταλλικό στόμιο (βελόνα, ρύγχος πιπέτας) και μια πλάκα συλλογής (συνήθως μεταλλική). Τα περισσότερα από τα πολυμερή διαλυτοποιούνται σε διαλύτες πριν τη διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Ωστόσο, ορισμένα πολυμερή μπορούν να εκπέμπουν δυσάρεστες ή επιβλαβείς οσμές και έτσι οι διαδικασίες σύνθεσης θα πρέπει να διεξάγονται σε θαλάμους που διαθέτουν σύστημα εξαερισμού.

Συνήθως εφαρμόζονται δύο προσεγγίσεις, η κάθετη και η οριζόντια έγχυση (Σχήμα 7.3). Με την ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας, αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν αναπτύξει πιο εξελιγμένα συστήματα ηλεκτροστατικής ινοποίησης που μπορούν να κατασκευάσουν πιο πολύπλοκες δομές ινών με περισσότερο ελεγχόμενο και αποτελεσματικότερο τρόπο (89,90).



Σχήμα 7.3. Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής electrospinning a) κάθετη έγχυση και b) οριζόντια έγχυση. (91)

7.2. Λειτουργικές παράμετροι που επηρεάζουν την ηλεκτροστατική ινοποίηση

Η διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης ελέγχεται από πολλές λειτουργικές παραμέτρους που μπορούν να ταξινομηθούν σε παραμέτρους του διαλύματος, της οργανολογίας και περιβαλλοντικές παραμέτρους.

Οι παράμετροι του διαλύματος περιλαμβάνουν το ιξώδες, την αγωγιμότητα, το μοριακό βάρος του πολυμερούς και την επιφανειακή τάση του διαλύματος.

Οι παράμετροι της οργανολογίας περιλαμβάνουν την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, την απόσταση του άκρου με τον συλλέκτη και τον ρυθμό τροφοδοσίας. Οι παράμετροι του περιβάλλοντος περιλαμβάνουν την θερμοκρασία και την υγρασία του περιβάλλοντα χώρου.

Κάθε μία από αυτές τις παραμέτρους επηρεάζει σημαντικά την μορφολογία των ινών που λαμβάνονται σαν αποτέλεσμα από την ηλεκτροστατική ινοποίηση και με τον κατάλληλο χειρισμό αυτών των

παραμέτρων μπορούν να επιτευχθούν νανοϊνες επιθυμητής μορφολογίας και διαμέτρων (91).

7.2.1. Παράμετροι του διαλύματος

α) Συγκέντρωση πολυμερούς

Για τον σχηματισμό των ινών είναι απαραίτητη μία ελάχιστη συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα. Έχει βρεθεί ότι σε χαμηλή συγκέντρωση διαλύματος λαμβάνεται ένα μίγμα από σφαιρίδια και ίνες και όσο η συγκέντρωση του διαλύματος αυξάνεται, αλλάζει και το σχήμα των σφαιριδίων από σφαιρικό σε ατρακτοειδή και τελικά λαμβάνονται ίνες με αυξημένη διάμετρο λόγω του υψηλού ιξώδους. Θα πρέπει, δηλαδή, να υπάρξει η βέλτιστη δυνατή συγκέντρωση του διαλύματος για την διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, καθώς στις χαμηλές συγκεντρώσεις σχηματίζονται σφαιρίδια αντί ίνες και στις υψηλές συγκεντρώσεις σχηματίζονται συνεχόμενες μεγαλύτερες ίνες, λόγω της αδυναμίας να διατηρηθεί η ροή του διαλύματος στο άκρο της βελόνας. Οι ερευνητές έχουν προσπαθήσει να βρουν μια σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του διαλύματος και της διαμέτρου της ίνας και βρήκαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος αυξάνει συνήθως την διάμετρο της ίνας (92).

β) Μοριακό βάρος

Το μοριακό βάρος του πολυμερούς έχει σημαντική επίδραση σε ιδιότητες όπως το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, η αγωγιμότητα και η διηλεκτρική αντοχή. Γενικά, έχουν χρησιμοποιηθεί διαλύματα πολυμερούς με υψηλό μοριακό βάρος, καθώς έχουν το απαραίτητο ιξώδες για την παραγωγή των ινών. Έχει παρατηρηθεί ότι πάρα πολύ χαμηλό μοριακό βάρος διαλύματος τείνει να σχηματίσει σφαιρίδια αντί ίνες και ένα διάλυμα υψηλού μοριακού βάρους δίνει ίνες με μεγαλύτερη διάμετρο.

γ) Ιξώδες

Το ιξώδες του διαλύματος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του μεγέθους και της μορφολογίας της ίνας κατά την διάρκεια της ηλεκτροστατικής ινοποίησης των πολυμερικών ινών. Έχει βρεθεί ότι με

πολύ χαμηλό ιξώδες δεν υπάρχει συνεχόμενος σχηματισμός των ινών και με υψηλό ιξώδες υπάρχει δυσκολία στην εκτόξευση του πίδακα από το διάλυμα του πολυμερούς. Επομένως, υπάρχει η απαίτηση του βέλτιστου ιξώδους για την ηλεκτροστατική ινοποίηση. Το εύρος κατάλληλου ιξώδους για κάθε διάλυμα πολυμερούς είναι διαφορετικό. Ερευνητές έχουν αναφέρει ότι το μέγιστο ιξώδες νηματοποίησης κυμαίνεται από 1 έως 215 poise. Το ιξώδες, η συγκέντρωση του διαλύματος του πολυμερούς και το μοριακό βάρος του πολυμερούς συσχετίζονται μεταξύ τους. Η συσχέτιση αυτή των τριών παραγόντων έχει μελετηθεί σε πολυμερή όπως: πολυαιθυλενοξειδίο (PEO), πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) και πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA).

δ) Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση, που έχει σχέση με τον διαλύτη και το διάλυμα, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, καθώς μειώνοντας την επιφανειακή τάση ενός διαλύματος μπορούν να ληφθούν ίνες χωρίς κόμπους. Διαφορετικοί καταλύτες συμβάλλουν διαφορετικά στην επιφανειακή τάση. Σε γενικές γραμμές, η υψηλή επιφανειακή τάση ενός διαλύματος αναστέλλει την διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης λόγω της αστάθειας των πιδάκων και της δημιουργίας σταγόνων. Ωστόσο, δεν είναι απαραίτητο ότι μια χαμηλότερη επιφανειακή τάση θα είναι πάντα η καταλληλότερη για την ηλεκτροστατική ινοποίηση.

ε) Αγωγιμότητα

Τα πολυμερή, ως επί το πλείστο, είναι αγωγιμα και τα φορτισμένα ιόντα στο διάλυμα του πολυμερούς επηρεάζουν κατά πολύ στην διαμόρφωση του πίδακα. Το αγωγιμο διάλυμα καθορίζεται κυρίως από τον τύπο του πολυμερούς, τον διαλύτη που χρησιμοποιείται και τη διαθεσιμότητα σε ιοντικά άλατα. Έχει βρεθεί ότι με την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του διαλύματος, υπάρχει μια σημαντική μείωση στην διάμετρο των νανοϊνών που έχουν υποστεί ηλεκτροστατική ινοποίηση. Συνήθως, οι νανοΐνες με μικρότερη διάμετρο μπορούν να ληφθούν με υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος (93)

7.2.2. Παράμετροι της οργανολογίας της ηλεκτροστατικής ινοποίησης

α) Εφαρμοζόμενη τάση

Κατά την διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης ένα σημαντικό στοιχείο είναι η τάση που εφαρμόζεται στο διάλυμα. Μόνο μετά την επίτευξη της τάσης κατωφλίου συμβαίνει ο σχηματισμός των ινών και μαζί με το ηλεκτρικό πεδίο είναι τα απαραίτητα μέσα για να ξεκινήσει η ηλεκτροστατική ινοποίηση. Οι επιστημονικές εργασίες και αποτελέσματα όσον αφορά την επίδραση της εφαρμοζόμενης τάσης διίστανται. Ερευνητές έδειξαν ότι δεν υπάρχει μεγάλη επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στην διάμετρο ινών του οξειδίου του πολυαιθυλενίου. Από την άλλη μεριά, μεγάλο εύρος ερευνητών διατυπώνουν διαφορετική άποψη. Έχει αναφερθεί, ότι η αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης (δηλαδή με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου) αυξάνει την ηλεκτροστατική απωθητική δύναμη για την εκτόξευση του υγρού που τελικά ευνοεί τη μείωση της διαμέτρου των ινών. Στις περισσότερες περιπτώσεις, μια υψηλότερη τάση προκαλεί μεγαλύτερο εφελκυσμό του διαλύματος λόγω των μεγαλύτερων δυνάμεων coulomb κατά την εκτόξευση καθώς και ισχυρότερο ηλεκτρικό πεδίο, με αποτέλεσμα την μείωση της διαμέτρου των ινών και την ταχεία εξάτμιση του διαλύτη από τις ίνες που έχουν διαμορφωθεί. Επίσης, σε πάρα πολύ υψηλή τάση υπάρχει μεγάλη πιθανότητα για τον σχηματισμό σφαιριδίων (94).

β) Ρυθμός τροφοδοσίας

Ο ρυθμός ροής του διαλύματος πολυμερούς από την σύριγγα είναι μία σημαντική παράμετρος στην διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης καθώς επηρεάζει την ταχύτητα εκτόξευσης του πίδακα και τον ρυθμό μεταφοράς του υλικού. Ένας πιο αργός ρυθμός τροφοδοσίας είναι πιο επιθυμητός καθώς ο διαλύτης θα έχει περισσότερο χρόνο για να εξατμιστεί. Ωστόσο, πρέπει να υπάρχει ένας ελάχιστος ρυθμός ροής του διαλύματος. Έχει παρατηρηθεί ότι η διάμετρος των ινών και η διάμετρος των πόρων αυξάνει με την αύξηση του ρυθμού ροής του πολυμερούς, στην περίπτωση των ινών του πολυστυρενίου και με την αλλαγή του ρυθμού ροής μπορεί να αλλάξει και η μορφολογική δομή. Οι υψηλοί ρυθμοί ροής έχουν σαν

αποτέλεσμα τις ίνες με κόμπους λόγω της έλλειψης του απαραίτητου χρόνου για την εξάτμιση του διαλύτη πριν να φτάσει στον συλλέκτη (95).

γ) Απόσταση βελόνα με συλλέκτη

Η απόσταση μεταξύ του μεταλλικού ακροφύσιου (βελόνας) έγχυσης και του συλλέκτη έχει μελετηθεί για πιθανή επίδραση στην διάμετρο των ινών και τη μορφολογία τους. Έχει βρεθεί ότι απαιτείται μία ελάχιστη απόσταση για να δώσει στις ίνες επαρκή χρόνο για να στεγνώσουν πριν φτάσουν στο συλλέκτη, αλλιώς σε αποστάσεις που είναι πολύ μικρές ή πολύ μεγάλες σχηματίζονται κόμποι πάνω στις ίνες. Το αποτέλεσμα της επίδρασης της απόστασης εγχυτή και συλλέκτη στην μορφολογία των ινών δεν είναι τόσο σημαντικό για όλα τα πολυμερή όσο κάποιοι άλλοι παράμετροι όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του PVA. Μία σημαντική παράμετρος για τις νανοΐνες που έχουν υποστεί ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι η απομάκρυνση του διαλύτη που έχει χρησιμοποιηθεί για να διαλύσει το πολυμερές. Επομένως, θα πρέπει να υπάρξει η βέλτιστη απόσταση μεταξύ του εγχυτή και του συλλέκτη, η οποία να ευνοεί την εξάτμιση του διαλύτη από τις νανοΐνες.

δ) Συλλέκτης

Μία ακόμα σημαντική παράμετρος στην διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης είναι το είδος του συλλέκτη. Ο συλλέκτης λειτουργεί ως ένα αγωγίμο υπόστρωμα όπου συλλέγονται οι ίνες. Γενικά, χρησιμοποιούνται φύλλα αλλά λόγω της δυσκολίας στην μεταφορά των παραγόμενων ινών χρησιμοποιούνται και άλλοι τύποι συλλεκτών όπως αγωγίμο χαρτί, αγωγίμο ύφασμα, περιστρεφόμενη ράβδος, περιστρεφόμενος μεταλλικός τροχός κ.α. Όσον αφορά το περιστρεφόμενο συλλέκτη, οι παραγόμενες ίνες μπορούν να ευθυγραμμιστούν ανάλογα με τον τύπο του συλλέκτη και την ταχύτητα περιστροφής του.

7.3. Διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροστατική ινοποίηση

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται στην παρασκευή διαλυμάτων πολυμερούς έχει σημαντική επίδραση στην ικανότητα της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να έχουν ιδιότητες όπως, καλή πτητικότητα, τάση ατμών, σημείο βρασμού και θα πρέπει να μην αντιδρούν ή μεταβάλλουν το πολυμερές. Επομένως, για μια επιτυχή ηλεκτροστατική ινοποίηση είναι απαραίτητη η επιλογή ενός κατάλληλου διαλύτη. Η διαμοριακή αλληλεπίδραση σε ένα σύστημα πολυμερούς-διαλύτη είναι είτε ελκτική είτε απωστική και η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από το είδος του διαλύτη. Η γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη και ο διαχωρισμός της φάσης συμβαίνει λόγω του λεπτού διαμερισμού του εκνεφώματος, καθώς και η τάση ατμών του διαλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό του ρυθμού εξάτμισης και του χρόνου ξήρανσης. Η πτητικότητα του διαλύτη παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση των νανοδομών καθώς επηρεάζει την διαδικασία του διαχωρισμού της φάσης. Οι Doshi και Reneker έχουν επισημάνει ότι μειώνοντας την επιφανειακή τάση ενός διαλύματος πολυμερούς, λαμβάνονται ίνες χωρίς τη δημιουργία κόμπων. Μία χαμηλότερη επιφανειακή τάση του διαλύτη δεν είναι πάντα απαραίτητα κατάλληλη για την ηλεκτροστατική ινοποίηση. Βασικά, ο διαλύτης έχει δύο σημαντικούς ρόλους: πρώτον, να διαλυτοποιεί τα μόρια του πολυμερούς για τον σχηματισμό εκνεφώματος και δεύτερον, να μεταφέρει τα διαλυμένα μόρια του πολυμερούς προς την κατεύθυνση του συλλέκτη. Για παράδειγμα, το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) είναι ένας διπολικός απρωτικός διαλύτης που έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά και διπολική ροπή και έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως διαλύτης στην ηλεκτροστατική ινοποίηση για διάφορα πολυμερή. Με την προσθήκη του DMF ενισχύεται η αγωγιμότητα του διαλύματος, η οποία είναι μια προϋπόθεση για τον σχηματισμό ομοιόμορφων ινών χωρίς την παρουσία χαντρών.

7.4 Εφαρμογές ηλεκτροστατικής ινοποίησης πολυμερικών υλικών

Τα ινώδη υλικά που μπορούν να συντεθούν μέσω της ηλεκτροστατικής ινοποίησης μπορούν να βρουν διάφορες εφαρμογές. Στην φαρμακευτική βιομηχανία, όσο μικρότερες είναι οι διαστάσεις του φαρμάκου τόσο καλύτερα μπορεί να απορροφηθεί από τον άνθρωπο. Χορήγηση φαρμάκων με νανοϊνες πολυμερών βασίζεται στην αρχή ότι ρυθμός διάλυσης ενός φαρμάκου αυξάνει με αύξηση της ειδικής επιφάνειας των σωματιδίων του φαρμάκου.

Στην διήθηση, τα ινώδη υλικά χρησιμοποιούνται για φίλτρα και παρέχουν πλεονεκτήματα όπως υψηλής απόδοσης διήθησης και χαμηλή αντίσταση. Η αποδοτικότητα της διήθησης συνδέεται στενά με το μέγεθος της ίνας και ως εκ τούτου η απόδοση φιλτραρίσματος μπορεί να βελτιωθεί.

Στους βιοαισθητήρες, τα ινώδη υλικά λόγω της μεγάλης επιφάνειας τους η οποία είναι η πιο επιθυμητή ιδιότητα για τη βελτίωση της ευαισθησίας των αγωγίμων αισθητήρων. Μία μεγαλύτερη επιφάνεια θα προσροφήσει μεγαλύτερη ποσότητα από τον αναλυτή του αερίου και θα αλλάξει την αγωγιμότητα του αισθητήρα σημαντικά.

Στην ιατρική, οι νανοϊνες πολυμερών έχουν προταθεί για έναν αριθμό εφαρμογών σε τεχνητά μέλη όπως αιμοφόρα αγγεία, αγγειακή του μαστού και επίσης να χρησιμοποιηθούν ως ένα λεπτό πορώδες φιλμ επάνω σε ένα εμφύτευμα ιστού στο ανθρώπινο σώμα. Ανθρώπινα κύτταρα μπορούν να οργανωθούν και να αποδίδουν καλά γύρω από ίνες με διαμέτρους μικρότερες από εκείνες των κυττάρων. Τέλος, οι νανοϊνες πολυμερών μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη θεραπεία τραυμάτων ή εγκαυμάτων του δέρματος ενός ανθρώπου.

Στην παραγωγή ενέργειας, τα ινώδη υλικά βρίσκουν διάφορες εφαρμογές όσον αφορά την παραγωγή ενέργειας. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι: οι κυψέλες των καυσίμων, τα φωτοβολταϊκά, οι μπαταρίες λιθίου κ.ά. (89)

8. ΣΤΟΧΟΣ-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή στοχεύει στην ανάπτυξη σύνθετων φωτοκαταλυτών νανοϊνών WO_3 παρουσίας του $g-C_3N_4$. Η μελέτη ετεροδομημένων υλικών $WO_3/g-C_3N_4$ σε διαφορετικά ποσοστά φόρτισης με συνδυασμό χρήσης των τεχνικών της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning) και της υγρής διασποράς (wet mixing) διεξάγεται για πρώτη φορά. Η δημιουργία, ειδικότερα, φωτοκαταλυτών άμεσου Z-σχήματος (direct Z-scheme) θεωρείται ιδανική για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των φορέων φορτίων (οπών-ηλεκτρονίων), την απόκρισή τους στο ορατό φως και κατά συνέπεια στην μεγαλύτερη εκμετάλλευση της ηλιακής ακτινοβολίας. Ο ενδεδειγμένος φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών και η εφαρμογή τους στην αποδόμηση σημαντικών οργανικών ρύπων των κατηγοριών φαρμακευτικών ενώσεων και παρασιτοκτόνων σε υδατικά υποστρώματα έλαβε χώρα. Η υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητά τους στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του $Cr(VI)$ και στην οξειδωση φαινόλης και ολικών φαινολικών ενώσεων ακολουθήθηκε από την πλήρη μελέτη της διεργασίας, παραγόντων που επιδρούν στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, δραστικών ειδών που σχηματίζονται και λαμβάνουν μέρος στην οξειδωση, ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων αποδόμησης (της φαρμακευτικής ένωσης και του εντομοκτόνου) και των μηχανισμών αποδόμησης επιλεγμένων ρύπων.

9. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

9.1. Αντιδραστήρια – Συσκευές – Αναλυτικά όργανα

9.1.1. Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις πειραματικές διεργασίες από την παρασκευή των ναοϊνών οξειδίου του βολφραμίου και των σύνθετων καταλυτών μέχρι και τις αναλύσεις των δειγμάτων με διάφορες τεχνικές είναι τα ακόλουθα: πρόδρομη ένωση του βολφραμίου (ammonium metatungstate hydrate) (καθαρότητας 99.99% και μοριακό βάρος 2956.3 g/mol, πολυμερές πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP) μοριακού βάρους 1.300.000, ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3 , MB:105.99 g/mol⁻¹), εμπορικό οξείδιο του βολφραμίου (WO_3) (με μέγεθος σφαιρικών σωματιδίων < 100nm) και τερεφθαλικό οξύ (TA) (98%) της εταιρείας Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Φαινόλη, (μοριακού βάρους: 94.11 g/mol⁻¹) και το αντιδραστήριο Folin – Ciocalteu 's για τον προσδιορισμό των ολικών φαινολικών ενώσεων προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Merck kGaA (Darmstadt, Germany). Η φαρμακευτική ένωση valsartan (καθαρότητας >98% με μοριακό βάρος 453.53 g/mol) παραλήφθηκε από την εταιρεία Tokyo Chemical Industry (TGI) ενώ το παρασιτοκτόνο clothianidin (MB:249.68 g/mol με 99.9% καθαρότητα) από την εταιρεία Fluka. Οι διαλύτες μεθανόλη (MeOH, μοριακό βάρος 32.04 g/mol⁻¹), νερό (μοριακό βάρος 18.02 g/mol⁻¹) για την υγρή χρωματογραφία και πυκνό θειϊκό οξύ (>95% , H_2SO_4) ήταν από την εταιρεία Fischer Scientific (Loughborough, Leics, UK). Για την παρασκευή του γραφιτικού νιτριδίου ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) χρησιμοποιήθηκε ουρία (καθαρότητας 99.5%, μοριακού βάρους 60.06 της εταιρείας Acros Organics) και μελαμίνη (καθαρότητας 99% με MB:126.12 g/mol της εταιρείας Sigma Aldrich). Η απόλυτη αιθανόλη 99.8% (MB:46.06 g/mol⁻¹) και το 1.5 διφαινυλοκαρβαζίδιο 97+% (MB: 242.98) ήταν από την εταιρεία Acros Organics (Geel, Belgium) και Alfa Aesar (Kandel, Germany), αντίστοιχα. Δις απεσταγμένο νερό χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων από αποστακτική στήλη του εργαστηρίου.

9.2. Σύνθεση καταλυτών

9.2.1. Σύνθεση γραφιτικού νιτριδίου ($g-C_3N_4$)

Οι πρόδρομες ενώσεις που επιλέχθηκαν για την παρασκευή του γραφιτικού νιτριδίου είναι η ουρία και η μελαμίνη λόγω του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητάς των δύο πρόδρομων ενώσεων.

Η ουρία τοποθετείται σε κάψα πορσελάνης που είναι επικαλυμμένη με επιφάνεια αλουμινίου και έπειτα ακολουθεί ξήρανση στους $90^{\circ}C$ για μία ημέρα και θέρμανση για 4 ώρες στους $500^{\circ}C$ με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας $10^{\circ}C/min$, ενώ αντίστοιχα η μελαμίνη τοποθετείται στην επικαλυμμένη κλειστή κάψα με επιφάνεια αλουμινίου και στην συνέχεια θερμαίνεται στους $550^{\circ}C$ για 4 ώρες με ρυθμό $10^{\circ}C/min$. Η ποσότητα της ουρίας που τοποθετείται κάθε φορά στην κάψα είναι 30 γραμμάρια ενώ το γραφιτικό νιτρίδιο που παραλαμβάνεται μετά την θέρμανση είναι 1.5 γραμμάρια. Η απόδοση της σύνθεσης είναι $\pm 5\%$, ποσοστό που έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, ενώ αντίστοιχα η απόδοση της αντίδρασης της μελαμίνης προς παραγωγή γραφιτικού νιτριδίου είναι 40-42% (42,96). Οι κωδικές ονομασίες του συντιθέμενου $g-C_3N_4$ από την ουρία είναι $g-C_3N_4U$ ενώ αντίστοιχα από την μελαμίνη είναι $g-C_3N_4M$

9.2.2. Σύνθεση σύνθετων υλικών $WO_3/g-C_3N_4$

Παρασκευάζονται δύο ξεχωριστά διαλύματα, το διάλυμα του πολυμερούς πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP, MB:1.300.000) 0.2g σε μεθανόλη 2.5mL και ένα δεύτερο με την πρόδρομη ένωση του οξειδίου του βολφραμίου (ammonium metatungstate hydrate, AMH) 0.125g παρουσία νερού 1.25mL. Ύστερα από έντονη ανάδευση με vortex (5 λεπτά) δημιουργούνται ομοιογενή διαλύματα τα οποία στην συνέχεια αναμιγνύονται σε ένα τελικό ομοιογενές διάλυμα. Στην συνέχεια, το τελικό ομοιογενές διάλυμα υποβάλλεται σε ηλεκτροστατική ιονοποίηση με ρυθμό ροής ρευστού 1mL/h (KDS 100 Series Pump, της εταιρείας Kd Scientific με ρυθμιζόμενο τροφοδοτικό), απόσταση βελόνας από τον συλλέκτη 15cm, εφαρμοζόμενη τάση 20kV, με θερμοκρασία δωματίου ($27-30^{\circ}C$) και

σχετικής υγρασίας 32-35%. Η σύριγγα της βελόνας βρίσκεται σε οριζόντια θέση σε σχέση με τον συλλέκτη. Οι ίνες συλλέγονται σε σταθερή επιφάνεια αλουμινίου και στην συνέχεια ακολουθεί το στάδιο της θέρμανσης. Οι πολυμερικές ίνες πυρώνονται στους 500°C για 3 ώρες με ρυθμό 2°C/min παραλαμβάνοντας τελικά τις ίνες οξειδίου του βολφραμίου (WO₃) Σχήμα 9.1 (97–103)

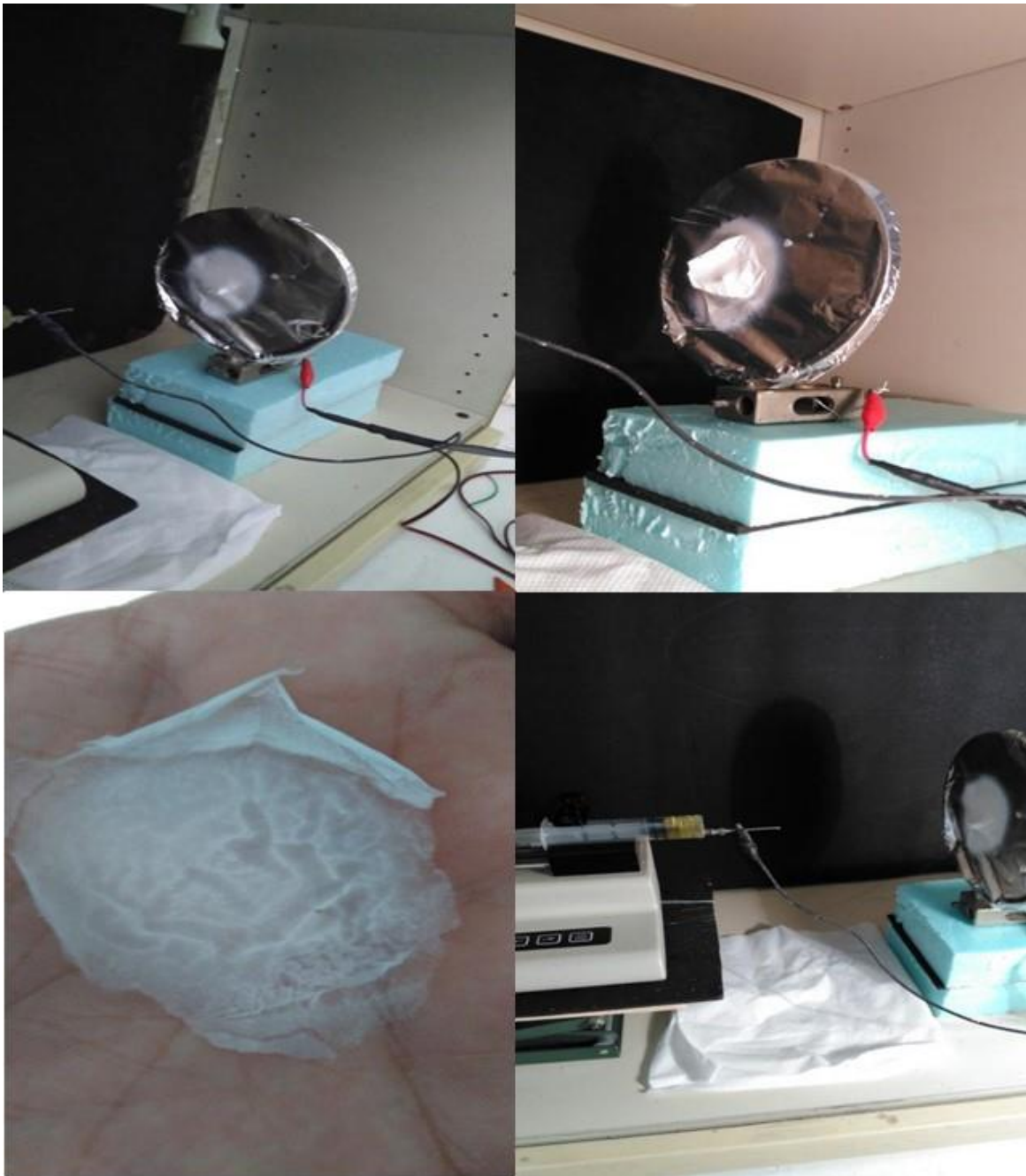
Τα σύνθετα υλικά παρασκευάζονται με την μέθοδο της υγρής διασποράς (wet mixing method). Υδατικά αιωρήματα διαφορετικών ποσοτήτων παρασκευάζονται από το g-C₃N₄ και των ινών οξειδίου του βολφραμίου, τα οποία αναδεύονται για 2 ώρες και με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνοντας την εξάτμιση της υδατικής φάσης (νερό). Τέλος, τα σύνθετα υλικά αφού περισυλεχθούν, πυρώνονται για ακόμα μία φορά στους 520°C για 2 ώρες με ρυθμό 5°C/min.

Η παραπάνω διαδικασία ακολουθείται για όλες τις σειρές των υλικών, με κωδικές ονομασίες (x%) WO₃/g-C₃N₄M, x=1%, 5%, 6.5%, 8%, 10% και 15% βάρος κατά βάρος (wt%) και (x%) WO₃/g-C₃N₄U, x= 5% και 6.5%.

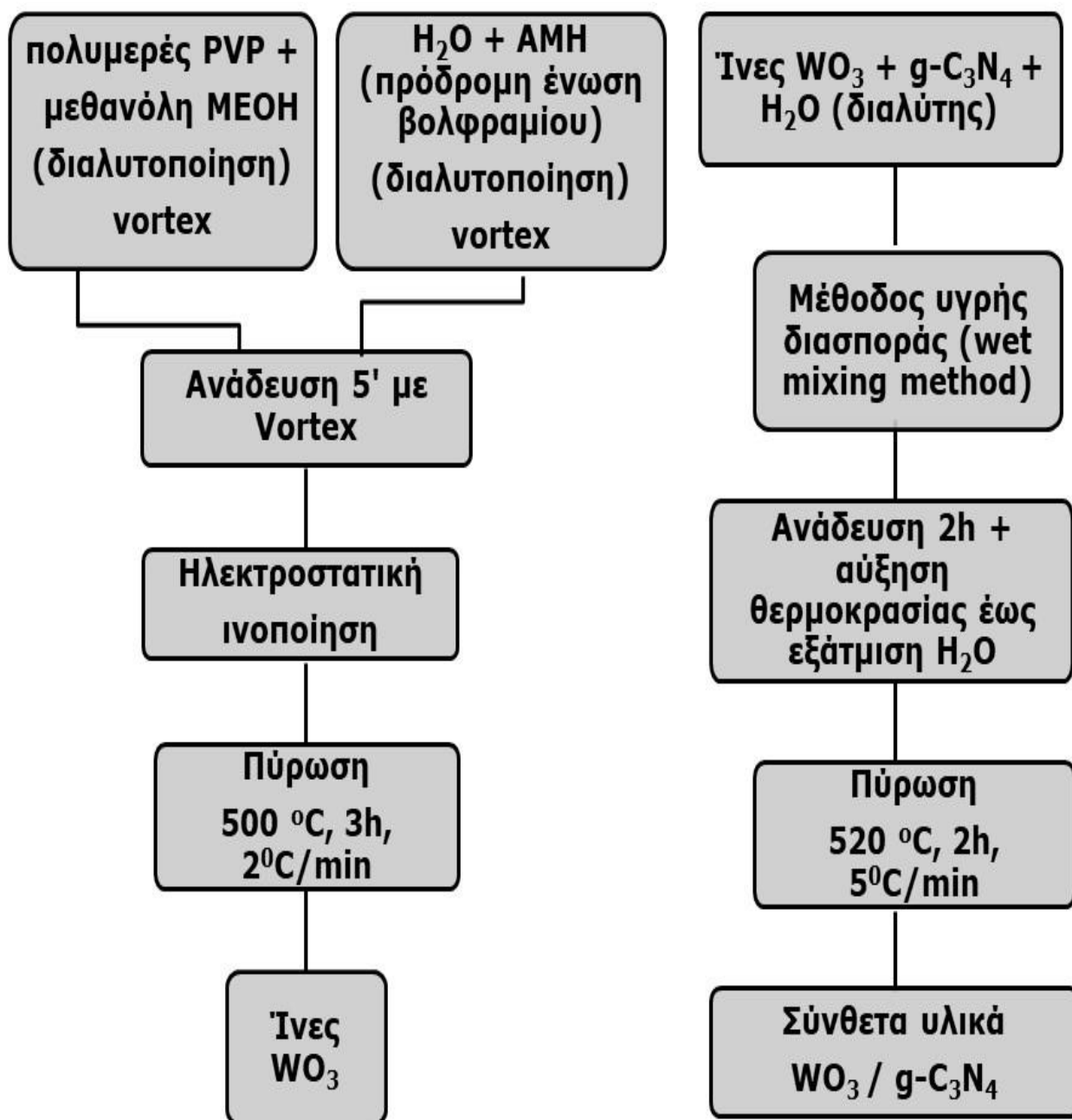
Τα ποσοστά του γραφιτικού νιτριδίου που χρησιμοποιήθηκαν είναι αναλογικά σε σχέση με την ποσότητα των ινών οξειδίου του βολφραμίου που χρησιμοποιήθηκε στην αρχή (104–110). Οι κωδικές ονομασίες των υλικών που παρασκευάστηκαν είναι οι ακόλουθες: 1%WCNM, 5%WCNM, 6.5%WCNM, 8%WCNM, 10%WCNM, 15%WCNM, 6.5%WCNM_p (p=particles), 5%WCNU, 6.5%WCNU (Σχήμα 9.2).

Επίσης, παρασκευάστηκαν νανοϊνες WO₃ χωρίς την προσθήκη του γραφιτικού νιτριδίου ως υλικό αναφοράς.

Στην Σχήμα 9.1 που ακολουθεί εμφανίζονται φωτογραφίες από τη διάταξη της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning) στον χώρο καθώς και την συλλογή των ινών μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας.



Σχήμα 9.1. Διάταξη τεχνικής ηλεκτροστατικής ιονοποίησης και συλλογή ινών.



Σχήμα 9.2. Διαδικασία παρασκευής των υλικών ινών WO₃ και των σύνθετων υλικών WO₃/g-C₃N₄.

9.3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

9.3.1. Περίθλαση Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

Η τεχνική της περίθλασης ακτινών Χ χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών.

Η μελέτη της δομής των υλικών που συντέθηκαν για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με ακτίνες Χ στο περιθλασόμετρο Bruker D8 Advance μονοχρωματικής ακτινοβολίας Cu-Kα ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) στην περιοχή σάρωσης $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ και ρυθμό σάρωσης $0.01^\circ/\text{sec}$. Τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή σκόνης μετά τη πύρωσή τους. Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των καρτών του διεθνούς κέντρου δεδομένων περίθλασης (ICDD, International Center for Diffraction Data) ενώ ο υπολογισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών έγινε με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού Materials Data, JADE (XRD pattern processing).

9.3.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR FT –IR)

Τα πυρωμένα δείγματα μελετήθηκαν επίσης με φασματοσκοπία FT-IR (όργανο: Shimadzu IR Spirit QATR-S, Kyoto, Japan) εφοδιασμένο με σύστημα δειγματοληψίας μονής ανάκλασης (ATR) και με διαχωριστή δέσμης από βρωμιούχο κάλιο (KBr) με επικάλυψη από γερμάνιο (Ge). Μικρή ποσότητα σκόνης από το εκάστοτε συντιθέμενο υλικό τοποθετείται στην από διαμάντι θέση μέτρησης του οργάνου. Τα δείγματα αναλύθηκαν σε εύρος κυματάρθμων $4000-400 \text{ cm}^{-1}$.

9.3.3. Φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)

Τα συντιθέμενα υλικά μελετήθηκαν με την φασματοσκοπία Raman με χρήση οργάνου Labram Soleil (HORIBA, France) που είναι εξοπλισμένο με μικροσκόπιο με τρεις είδη φακών (5x, 50x, 100x). Το laser ρυθμίστηκε με ένταση στο 10% δηλαδή 9.3mW και πηγή διέγερσης τα 532nm. Τα δείγματα αναλυθήκαν σε εύρος κυματάριθμων 200-3600 cm^{-1} .

9.3.4. Ποροσιμετρία υγρού αζώτου (N_2 porosimetry)

Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (N_2) καταγράφηκαν με μετρήσεις σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) με το ποροσίμετρο Autosorb-1, Quantachrome. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων προσδιορίστηκε με την μέθοδο BET (Brunauer–Emmett–Teller) με σχετική πίεση ανάμεσα 0.05-0.35. Από τα σημεία εκρόφησης της ισόθερμης καμπύλης υπολογίστηκε το μέγεθος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους των πόρων με την μέθοδο BJH (Barret-Joyner-Halenda). Ο συνολικός όγκος πόρων υπολογίστηκε σε σχετική πίεση $P/P_0=0.99$. Πριν τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, όλα τα δείγματα ($\sim 80\text{mg}$ ποσότητας καταλύτη κάθε φορά) απαερώθηκαν σε θερμοκρασία 150°C για 3 ώρες.

9.3.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Τα προς μελέτη δείγματα σε μορφή σκόνης τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματοφορέα με λεπτό στρώμα αγωγιμού άνθρακα, με σκοπό την ακινητοποίηση των σωματιδίων. Στη συνέχεια, έγινε επικάλυψη της επιφάνειας των δειγμάτων με σωματίδια χρυσού (Au), μέσω της υπό κενού επιχρύσωσης με αργό (Ar) ώστε να γίνουν αγωγιμα. Οι εικόνες SEM (Scanning Electron Microscopy- SEM) ελήφθησαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol JSM 5600, σε τάση λειτουργίας 20 kV.

9.3.6. Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης ορατού – υπεριώδους (UV – Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS)

Οι μετρήσεις των φασμάτων πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο (UV-2600 της εταιρείας SHIMADZU, UV-Vis spectrophotometer) εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης (IRS-2600). Όλα τα δείγματα μελετήθηκαν υπό μορφή σκόνης σε κατάλληλο υποδοχέα. Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το θειϊκό βάριο (BaSO_4). Τα φάσματα απορρόφησης καταγράφηκαν στην περιοχή μήκους κύματος στη περιοχή 200-800nm.

9.3.7. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS)

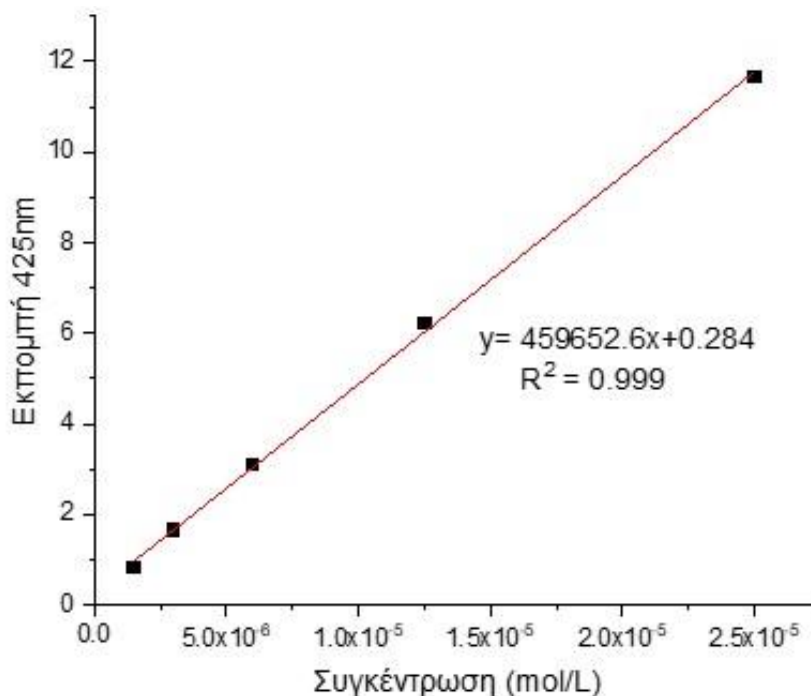
Η ομογενοποίηση του εκάστοτε καταλύτη ποσότητας 6 mg σε υδατικό διάλυμα 10ml γίνεται με ανάδευση για 2.5 ώρες για να επιτευχθεί η εξάλειψη τυχόν συσσωμάτων του καταλύτη. Έπειτα, γινόταν προσθήκη στάγδην (έως περίπου 2ml) αυτού του διαλύματος στην κυψελίδα του οργάνου που περιείχε 12ml νερού. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο όργανο SALD-2300 (Laser Diffraction Particle Size Analyzer) της εταιρείας SHIMADZU.

9.3.8. Φθορισμομετρία (Fluorescence) με τη μέθοδο του υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος.

Η τεχνική της φθορισμομετρίας χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) που παράγονται από τους φωτοκαταλύτες. Σαν πρόδρομη ένωση χρησιμοποιήθηκε το τερεφθαλικό οξύ, το οποίο αντιδρά ποσοτικά με τις ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) προς σχηματισμό του 2 υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος (TAOH), ενός προϊόντος που παρουσιάζει φάσμα φθορισμού με μέγιστο στα 425nm. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Αρχικά, γίνεται διασπορά του καταλύτη σε συγκέντρωση 100mg/L σε 100mL υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης $2 \cdot 10^{-3}$ M στους υπέρηχους για 10 λεπτά. Έπειτα, στο ίδιο διάλυμα προστίθεται τερεφθαλικό οξύ (TA) ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση $5 \cdot 10^{-4}$ M. Τα υδατικά αιωρήματα με τους εκάστοτε καταλύτες φωτοβολήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (Suntest, $\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500 \text{ Wm}^{-2}$). Ανά τακτά χρονικά διαστήματα $t = 0, 60$ και 120 λεπτά λαμβανόταν δείγματα, ακολουθούσε φυγοκέντρηση για 30 λεπτά στις 4400 στροφές (rpm) ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνση των σωματιδίων του καταλύτη και λαμβανόταν το υπερκείμενο διάλυμα. Το φάσμα φθορισμού του παραγόμενου 2 υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος καταγράφηκε με το φθορισμόμετρο RF-5301PC της εταιρείας SCHIMADZU με μήκος κύματος εκπομπής στα 425 nm και μήκος κύματος διέγερσης στα 315nm (111).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ριζών υδροξυλίου πραγματοποιήθηκε με καμπύλη βαθμονόμησης που κατασκευάστηκε για ένα εύρος συγκεντρώσεων του 2 υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος. Σύμφωνα με την εξίσωση $y = 459652.6x + 0.284$, όπου y είναι η εκπομπή στα 425nm και x η συγκέντρωση του υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος (Σχήμα 9.3).



Σχήμα 9.3. Πρότυπη καμπύλη φθορισμού υδροξυ-τερεφθαλικού οξέος για την ποσοτικοποίηση των ριζών υδροξυλίου $\cdot\text{OH}$ που παράγονται από τους φωτοκαταλύτες.

9.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ

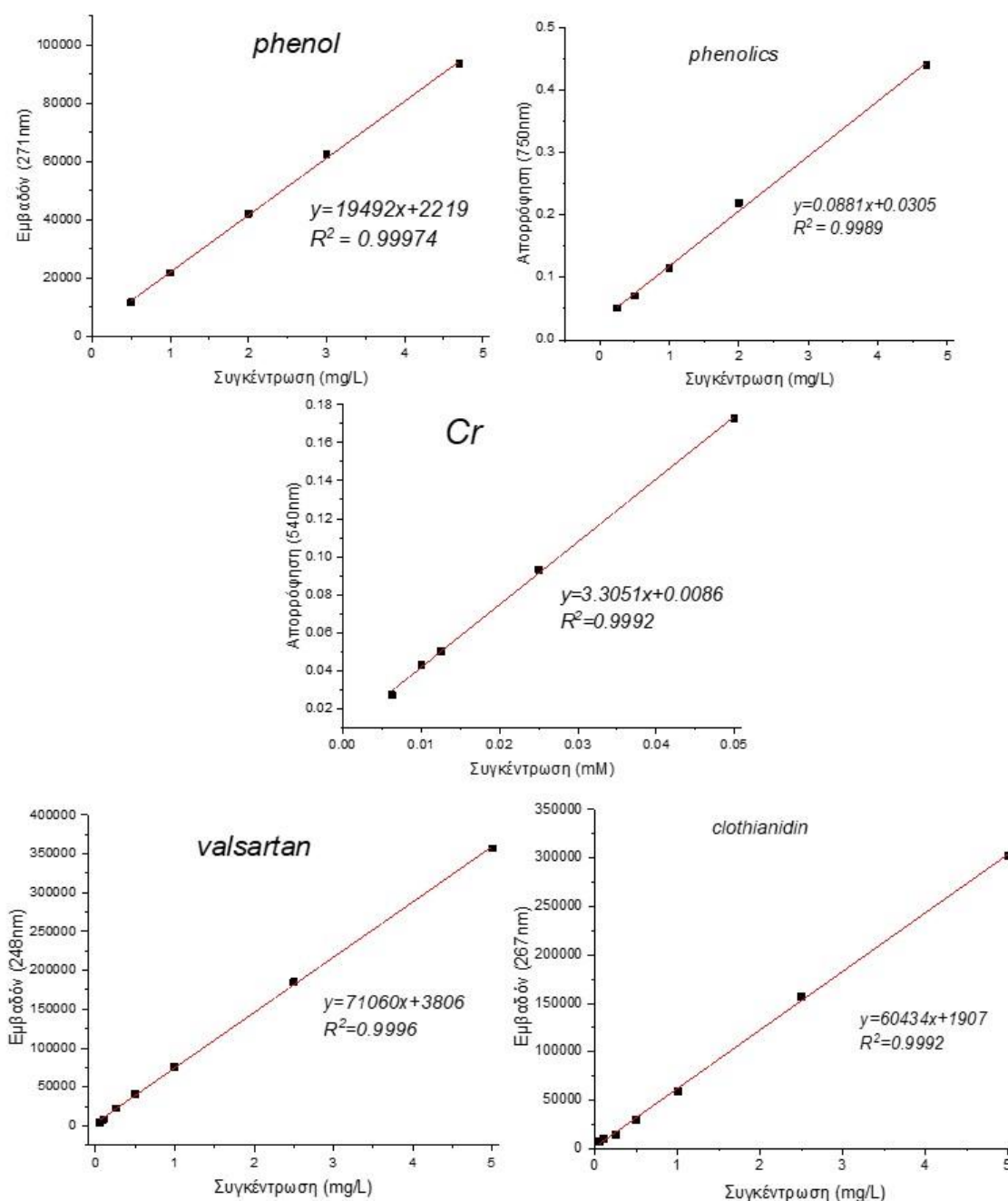
Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTESTXLS+ της εταιρείας Atlas. Ο προσομοιωτής είναι εφοδιασμένος με λάμπα ξένου (Xe) ισχύος 2,2 kW και ειδικά φίλτρα για την αποκοπή της υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκη κύματος $\lambda < 290$ nm. Ο θάλαμος ακτινοβολήσης, στο κέντρο του οποίου τοποθετείται διπλότοιχος αντιδραστήρας Duran® (9,7 cm εσωτερική διάμετρο, 12,8 cm εξωτερική διάμετρο, 9,5 cm ύψος δοχείου του αντιδραστήρα και 17,8 cm ολικό ύψος) ψυχόμενος με κυκλοφορία νερού (~20°C), περικλείεται από κάτοπτρα για την επίτευξη της πλήρους ομογενοποίησης του φωτός, ψύχεται με κυκλοφορία αέρα και περιλαμβάνει ειδικούς αισθητήρες ρύθμισης και ελέγχου της θερμοκρασίας και της ακτινοβολίας.



Σχήμα 9.4. Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+ της εταιρείας Atlas και γυάλινος αντιδραστήρας Duran® glass με συνεχή ανακυκλοφορία νερού βρύσης στο εσωτερικό του προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας.

Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί της φαινόλης, των ολικών φαινολικών ενώσεων (phenolics), του χρωμίου (Cr), της φαρμακευτικής ένωσης valsartan και του παρασιτοκτόνου clothianidin πραγματοποιήθηκαν με

καμπύλες βαθμονόμησης (που κατασκευάστηκαν για εύρος συγκεντρώσεων με χρήση φασμαφωτομέτρου V-630 εταιρείας JASCO και με χρήση υγρής χρωματογραφίας (HPLC) (Shimadzu, LC 10AD, Diode Array Detector SPD-M10A, Degasser DGU-14A) (Σχήμα 9.5). Η θερμοκρασία του φούρνου (Shimadzu CTO-10A) ρυθμίστηκε στους 40°C. Η στήλη C18 που χρησιμοποιήθηκε έχει γεωμετρικά χαρακτηριστικά 25 cm μήκος x 4,6 mm εσωτερική διάμετρος, 5 μm μέγεθος σωματιδίων.



Σχήμα 9.5. Πρότυπες καμπύλες αναφοράς για τον ποσοτικό προσδιορισμό της φαινόλης, των ολικών φαινολικών ενώσεων, της valsartan και του clothianidin

Οι κινητές φάσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της φαινόλης, της valsartan και του clothianidin είναι οι ακόλουθες: μεθανόλη-νερό (ΜΕΟΗ-Η₂O) σε αναλογία 50-50, ακετονιτρίλιο-νερό παρουσία φωσφορικού οξέος 0.1% (ACN-Η₂O/0.1%Η₃ΡΟ₄) σε αναλογία 50-50 και ακετονιτρίλιο-νερό παρουσία φορμικού οξέος 0.1% (ACN-Η₂O/0.1%FA) σε αναλογία 50-50, αντίστοιχα.

Ο προσδιορισμός του Cr (VI) πραγματοποιήθηκε με τη φασματομετρική μέθοδο του διφαινυλου-καρβαζιδίου (diphenyl-carbazide). Η μέθοδος στηρίζεται στο σχηματισμό ερυθροπορφυρού διαλύματος με την προσθήκη του διφαινυλου-καρβαζιδίου σε ισχυρώς όξινη συνθήκη. Σε 0.5mL δείγματος, προστίθενται 1.5 mL διφαινυλου-καρβαζιδίου και 3mL νερό.

Ο προσδιορισμός των ολικών φαινολικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με τη παρουσία του αντιδραστήριου Folin-Ciocalteu. Σε 5mL δείγματος, προστίθενται 250μL από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, τα διαλύματα ομογενοποιούνται και ύστερα από 2 λεπτά αναμονής, προστίθεται το ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃). Το εκάστοτε τελικό διάλυμα που έχει προκύψει αφήνεται στο σκοτάδι για μία ώρα και ύστερα φωτομετρείται.

Για όλα τα φωτοκαταλυτικά πειράματα η συγκέντρωση των καταλυτών ήταν 100 mg/L σε υδατικό διάλυμα 100 mL. Η συγκέντρωση της φαινόλης στο μονό σύστημα είναι τα 10 mg/L. Στο δυαδικό σύστημα, η αναλογία των συγκεντρώσεων φαινόλης: χρωμίου ήταν ίση με 1:5 (0.05mM:0.25mM), ενώ τα pH των διαλυμάτων αυτών ρυθμίστηκαν με πυκνό Η₂SO₄ σε pH=2. Οι αρχικές συγκεντρώσεις της ρύπων ήταν ίσες με 5 mg/L. Αρχικά, πριν την έναρξη της ακτινοβόλησης το υδατικό αιώρημα παρουσία του εκάστοτε καταλύτη και ρύπου τίθεται υπό συνεχή ανάδευση για 30 λεπτά στο σκοτάδι, προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία προσρόφησης της στην επιφάνεια του καταλύτη. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα t=0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 και 240 λεπτά λαμβανόταν δείγματα, τα οποία φιλτράρονταν με χρήση φίλτρων σύριγγας (0.22μm PTFE). Οι απορροφήσεις μετρήθηκαν στα 540nm για το χρώμιο και στα 765nm για τις ολικές φαινολικές ενώσεις σε κυψελίδα χαλαζία.

9.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΚΑΙ ΤΕΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ.

9.5.1. Εκχύλιση στερεάς κατάστασης (SPE)

Για την προσυγκέντρωση των δειγμάτων σε διάφορους χρόνους επεξεργασίας και τον προσδιορισμό των προϊόντων μετασχηματισμού που σχηματίστηκαν, εφαρμόστηκε εκχύλιση στερεής φάσης. Η εκχύλιση στερεής φάσης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση συσκευής εκχύλισης 12 θέσεων Visiprep DL (Supelco, Bellefonte, PA, USA) που είναι συνδεδεμένη με αντλία κενού (Laborport, Oxfordshire, United Kingdom). Στις θέσεις εκχύλισης της συσκευής τοποθετήθηκαν μικροστήλες εκχύλισης στερεής φάσης (Oasis, HLB, 60mg, 3mL) στο πάνω μέρος και γυάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες στο κάτω μέρος. Ακολούθησε ενεργοποίηση των μικροστηλών με 3 mL μεθανόλης χρωματογραφικής καθαρότητας (HPLC-Grade) (Merck, Darmstadt, Germany) και εν συνεχεία με 3 mL νερό χρωματογραφικής καθαρότητας (HPLC-Grade) (Merck, Darmstadt, Germany). Ύστερα από την προσθήκη το εκάστοτε δείγματος (3-4mL) με ρυθμό ροής 1 mL/min, οι μικροστήλες αφήνονται να στεγνώσουν μέχρι ξηρού (15 λεπτά υπό κενό). Οι στήλες εκλούστηκαν με 4 mL μεθανόλης σε δύο δόσεις (2x 2mL) και συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες. Στη συνέχεια, τα εκχυλισμένα δείγματα συμπυκνώθηκαν μέχρι ξηρού σε συσκευή συμπύκνωσης (Techne, Staffordshire, United Kingdom) με τη βοήθεια ήπιου ρεύματος αζώτου και επαναδιαλύθηκαν παρουσία 1mL μεθανόλης (LC-MS).

9.5.2. Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων διάσπασης με σύστημα χρωματογραφίας υπερυψηλής πίεσης συζευγμένης φασματομετρίας μάζας UHPLC-MS με ανιχνευτή μαζών LTQ-Orbitrap.

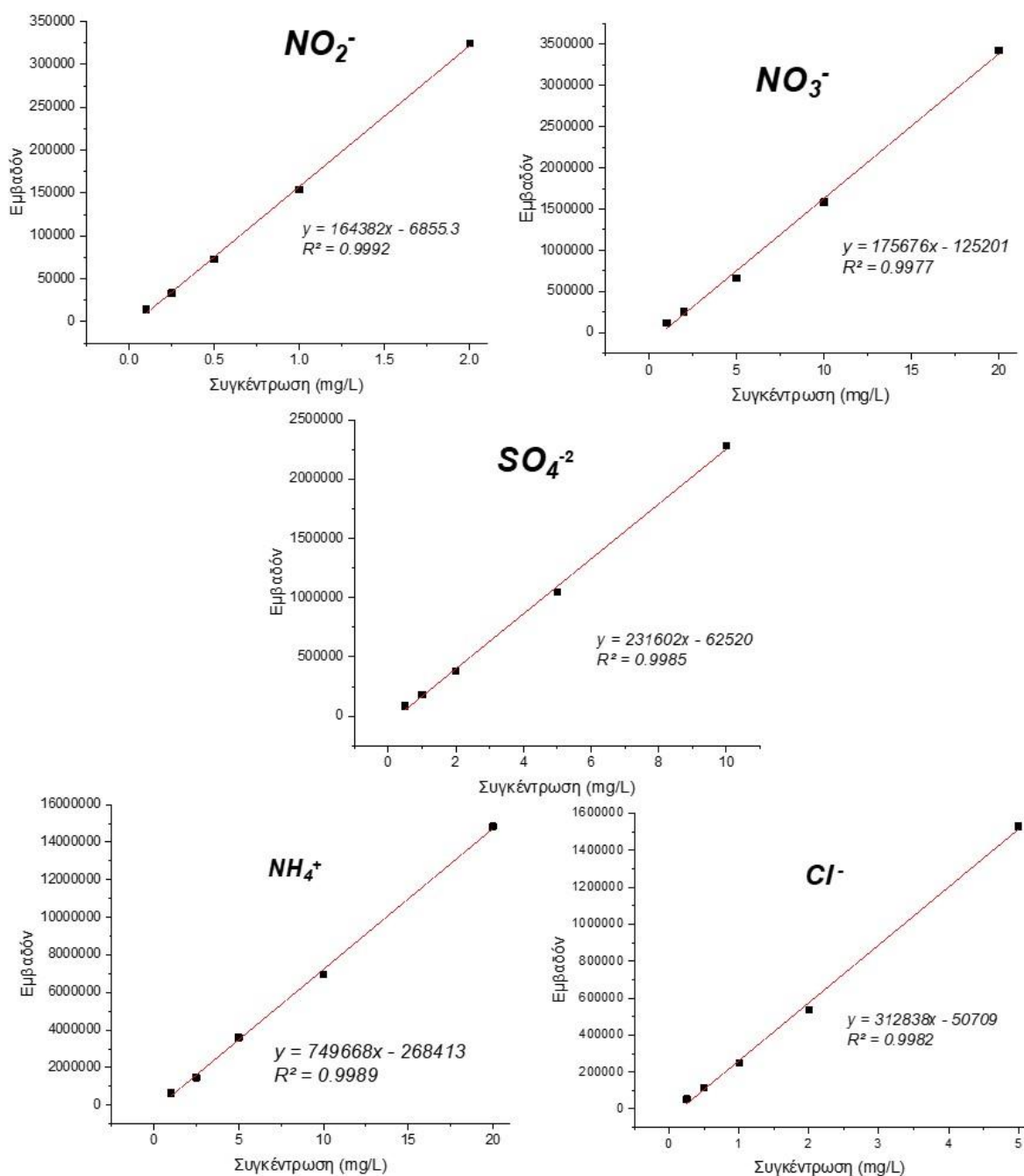
Τα προϊόντα μετασχηματισμού (TPs) που ανιχνεύθηκαν κατά τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες της αποδόμησης της φαρμακευτικής ένωσης valsartan και του εντομοκτόνου clothianidin, ταυτοποιήθηκαν με το σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής πίεσης (Ultra High Pressure Liquid Chromatography, UHPLC) συζευγμένης με φασματοφωτομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας και παγίδας ιόντων Orbitrap, (UHPLC/LTQ-ORBITRAP XL) της εταιρείας Thermo Fischer Scientific (Bremen, Germany). Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε είναι η C18 Hypersil Gold (5cm μήκος x 2.1mm εσωτερική διάμετρος, 2.6μm μέγεθος σωματιδίων). Ο ιονισμός ESI πραγματοποιήθηκε τόσο σε θετική και αρνητική λειτουργία. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις ακόλουθες συνθήκες: βαθμιαία έκλυση με φορμικό οξύ 0,1% σε νερό LC-MS (κινητή φάση A) και 0,1% φορμικό οξύ σε μεθανόλη ποιότητας LC-MS (κινητή φάση B). Η βαθμιδωτή έκλυση ξεκίνησε με 95% A (2 λεπτά) και συνέχισε με 90% A, 70% A, 50% A και 80% A σε 3, 5, 10 και 15 λεπτά, αντίστοιχα, και τελικά επέστρεψε στο 95% A και στις αρχικές συνθήκες σε 18 λεπτά με ρυθμό ροής των διαλυμάτων 0.25 mL/min, όγκο δειγμάτων 20μL και θερμοκρασία στήλης στους 35°C. Το εύρος μάζας σαρώθηκε στο εύρος 90-600m/z, ενώ τα δεδομένα των φασμάτων μάζας καταγράφηκαν με διακριτική ικανότητα 60.000. Το όργανο λειτούργησε με ακρίβεια μάζας ± 5 ppm. Η επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Thermo Xcalibur 2.1 (Thermo Electron, San Jose, CA, ΗΠΑ).

9.5.3. Ιοντική χρωματογραφία

Η ιοντική χρωματογραφία που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των NH_4^+ είναι της εταιρείας Shimadzu (Kyoto, Japan) με στήλη IC Y5-50 (4.6mm εσωτερική διάμετρος x 125mmL) και κινητή φάση διαλύματος μεθανοσουλφονικό οξύ 4mM με ροή της κινητής φάσης 1.0 mL/min και θερμοκρασία του φούρνου στους 40°C.

Ο προσδιορισμός των ανιόντων πραγματοποιήθηκε με χρήση ιοντικής χρωματογραφίας της εταιρείας Shimadzu LC-20Ai, Conductivity Detector CDD-10A VP, Degasser Unit DGU-405). Η θερμοκρασία του φούρνου (Column Oven CO-40C) ρυθμίστηκε στους 40°C. Η στήλη SI-35 4D που χρησιμοποιήθηκε έχει γεωμετρικά χαρακτηριστικά 4 mm εσωτερική διάμετρος x 150 mmL. Η κινητή φάση που χρησιμοποιήθηκε είναι το Na₂CO₃ 3.6mM με ροή 0.6mL/min.

Η μελέτη και η ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων των ανιόντων NO₂⁻, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄⁻² και των κατιόντων NH₄⁺ πραγματοποιήθηκαν με καμπύλες βαθμονόμησης που κατασκευάστηκαν για εύρος συγκεντρώσεων με χρήση ιοντικών χρωματογραφιών (Σχήμα 9.6).



Σχήμα 9.6. Πρότυπες καμπύλες αναφοράς για τον προσδιορισμό των ανιόντων Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄⁻² και κατιόντων NH₄⁺.

9.5.4. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC)

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στα δείγματα που προέκυψαν από τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες που εφαρμόστηκαν, μετρήθηκε με τη χρήση του αυτόματου αναλυτή TOC-L του οίκου Shimadzu (Kyoto, Japan). Σε πρώτο στάδιο προσδιορίζεται το ολικό ανθρακικό φορτίο του δείγματος TC (total carbon). Η αρχή αυτού του

προσδιορισμού βασίζεται στην ανάφλεξη του δείγματος στους 680 °C παρουσία καταλύτη με αποτέλεσμα όλες οι ανθρακικές ενώσεις που εμπεριέχονται σε αυτό να μετατρέπονται σε CO₂, το οποίο έπειτα διέρχεται από έναν ανιχνευτή NDIR για να ποσοτικοποιηθεί. Η συγκέντρωση του CO₂ που μετρήθηκε μετατρέπεται σε συγκέντρωση του ολικού άνθρακα (TC). Σε δεύτερο στάδιο προσδιορίζεται ο συνολικός ανόργανος άνθρακας (IC) του δείγματος. Η αρχή αυτού του προσδιορισμού βασίζεται στην οξείδωση του ανθρακικών ιόντων που εμπεριέχονται στο δείγμα με υδροχλωρικό οξύ προς CO₂, το οποίο έπειτα διέρχεται από τον ανιχνευτή NDIR για να ποσοτικοποιηθεί. Το λογισμικό TOC Control-L μετατρέπει τη συγκέντρωση του CO₂ που μετρήθηκε σε συγκέντρωση του ανόργανου άνθρακα (IC). Μέσα από τη σχέση $TOC = TC - IC$ υπολογίζεται η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).

9.5.5. Προσδιορισμός της οικοτοξικότητας με την τεχνική Microtox

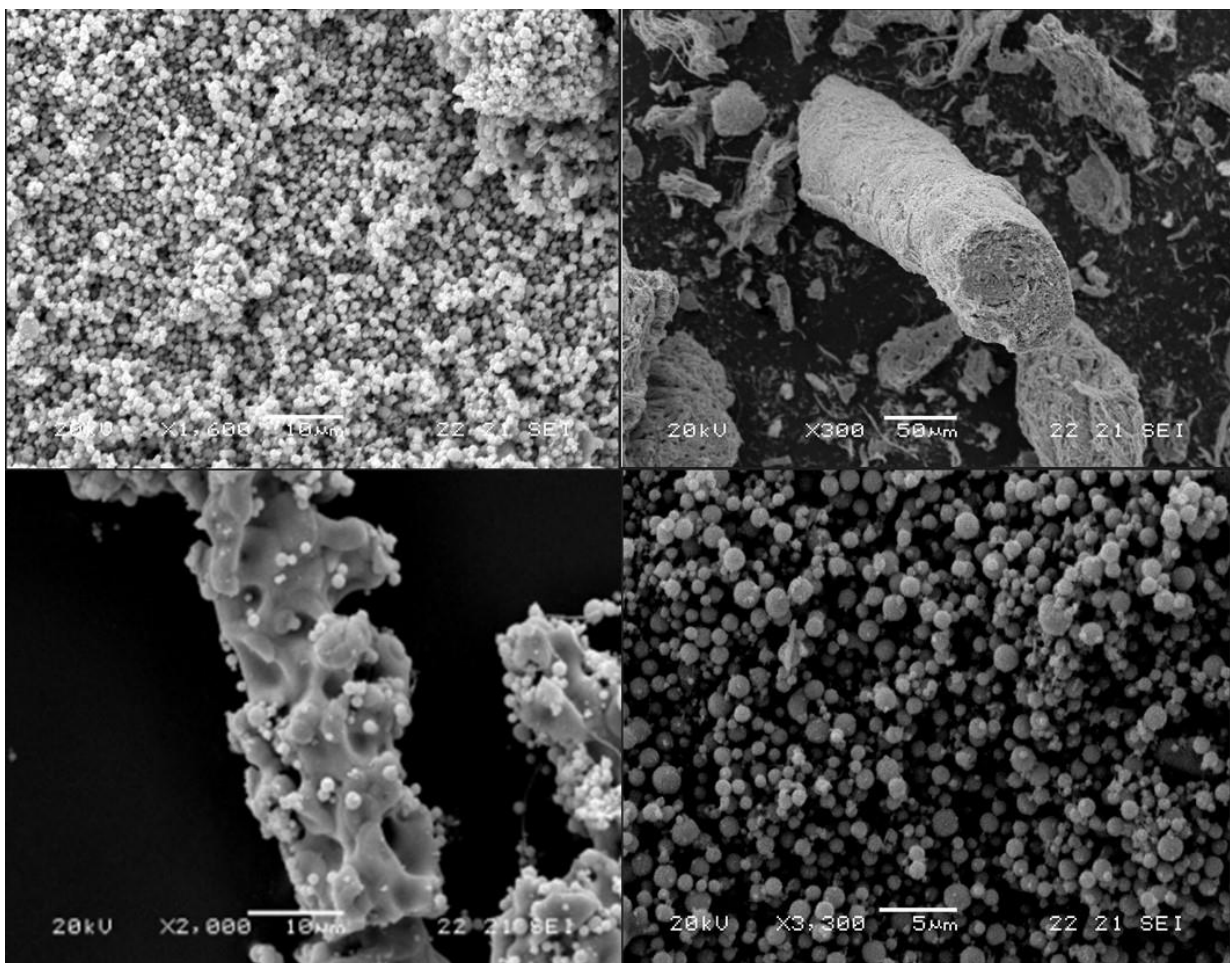
Η τεχνική Microtox χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των δειγμάτων από τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Το βακτήριο *Vibrio Fischeri* εκπέμπει βιοφωταύγεια ως παραπροϊόν της κυτταρικής τους αναπνοής και της μεταβολικής του διαδικασίας. Η συνύπαρξη του βακτηρίου με κάποια τοξική ως προς αυτό ένωση, υποδεικνύεται από τον μειωμένο ρυθμό αναπνοής και κατά συνέπεια από τη μεταβολική του διαδικασία. Το μέγεθος της τοξικότητας Η μείωση της έντασης της βιοφωταύγειας (%effect) υποδηλώνει αναλογικά το μέγεθος της τοξικότητας.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι m500 Analyzer του οίκου Azur Enviromental (Carlsbad, CA, USA). Στα βακτήρια που είναι υπό κατεψυγμένη μορφή προστίθεται ποσότητα από το διάλυμα Reconstitution Solution (Modern Water New Castle, DE, USA) ώστε να ενεργοποιηθούν τα βακτήρια. Κάθε δείγμα αλληλοεπιδρά με τα βακτήρια για 15 λεπτά και έπειτα μετρίεται η βιοφωταύγεια, σύμφωνα με το πρωτόκολλο 89,1% Basic Test που προτείνεται από την εταιρία.

10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

10.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Οι φωτογραφίες SEM που παρουσιάζονται στην Εικόνα 10.1 αφορούν προκαταρκτικά πειράματα σύνθεσης των ινών WO_3 . Τα υλικά αυτά συντέθηκαν και δεν παρουσίασαν την επιθυμητή δομή των ινών οξειδίου του βολφραμίου (WO_3). Η μη επιθυμητή δομή του τελικού υλικού οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως το μοριακό βάρος του πολυμερούς, η εφαρμοζόμενη τάση κ.ά. Η ηλεκτροστατική ινοποίηση χρησιμοποιείται κατά κόρον για την σύνθεση συγκεκριμένης μορφολογίας τελικού υλικού.



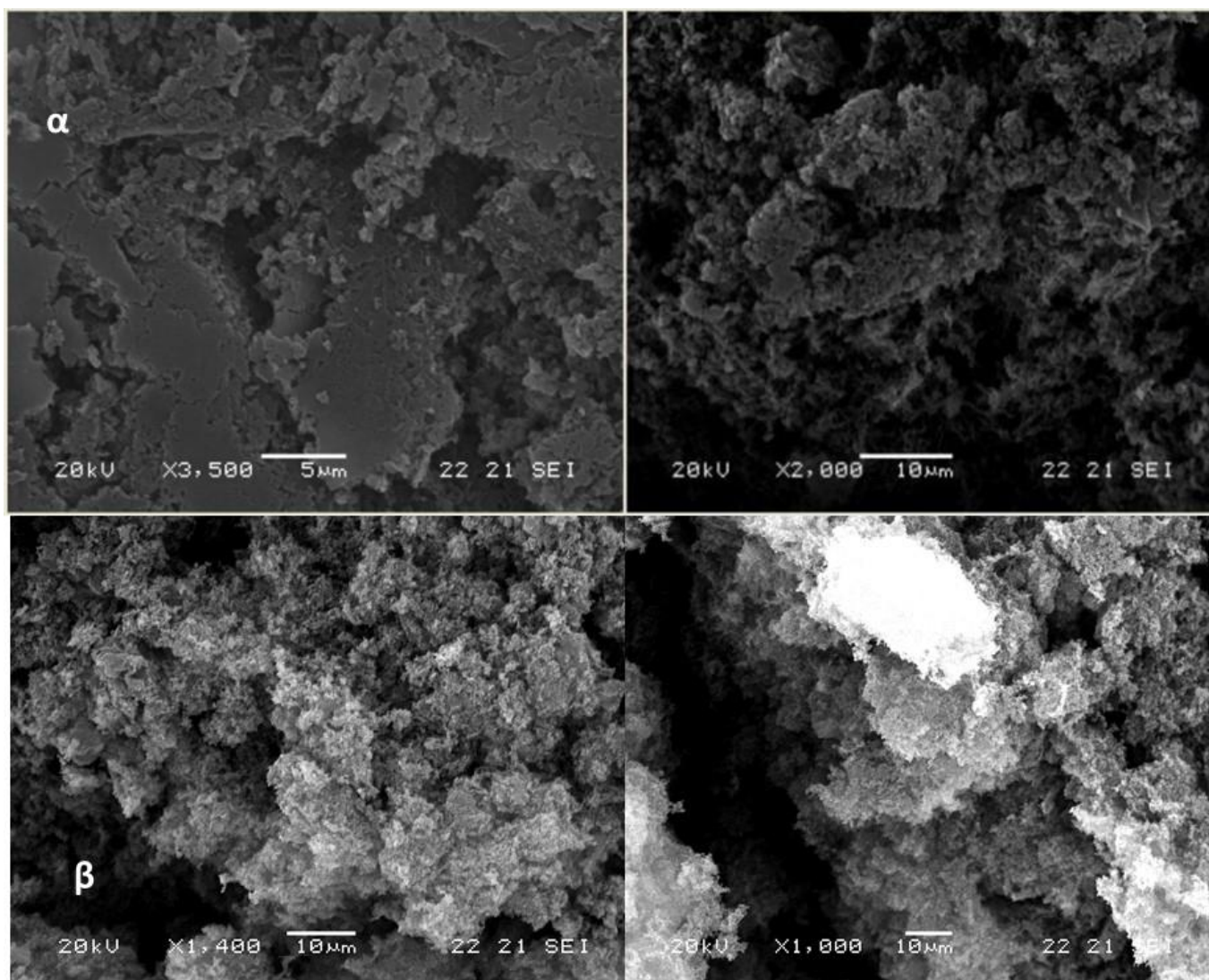
Εικόνα 10.1. Φωτογραφίες SEM υλικών χωρίς την επιθυμητή δομή.

Ένας από τους στόχους της διδακτορικής διατριβής ήταν η παρασκευή νανοϊνών για την δημιουργία καλύτερης ετεροεπαφής μεταξύ WO_3 και $g-C_3N_4$.

10.1.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη μορφολογία των δειγμάτων και το μέγεθος των υλικών που παρασκευάστηκαν.

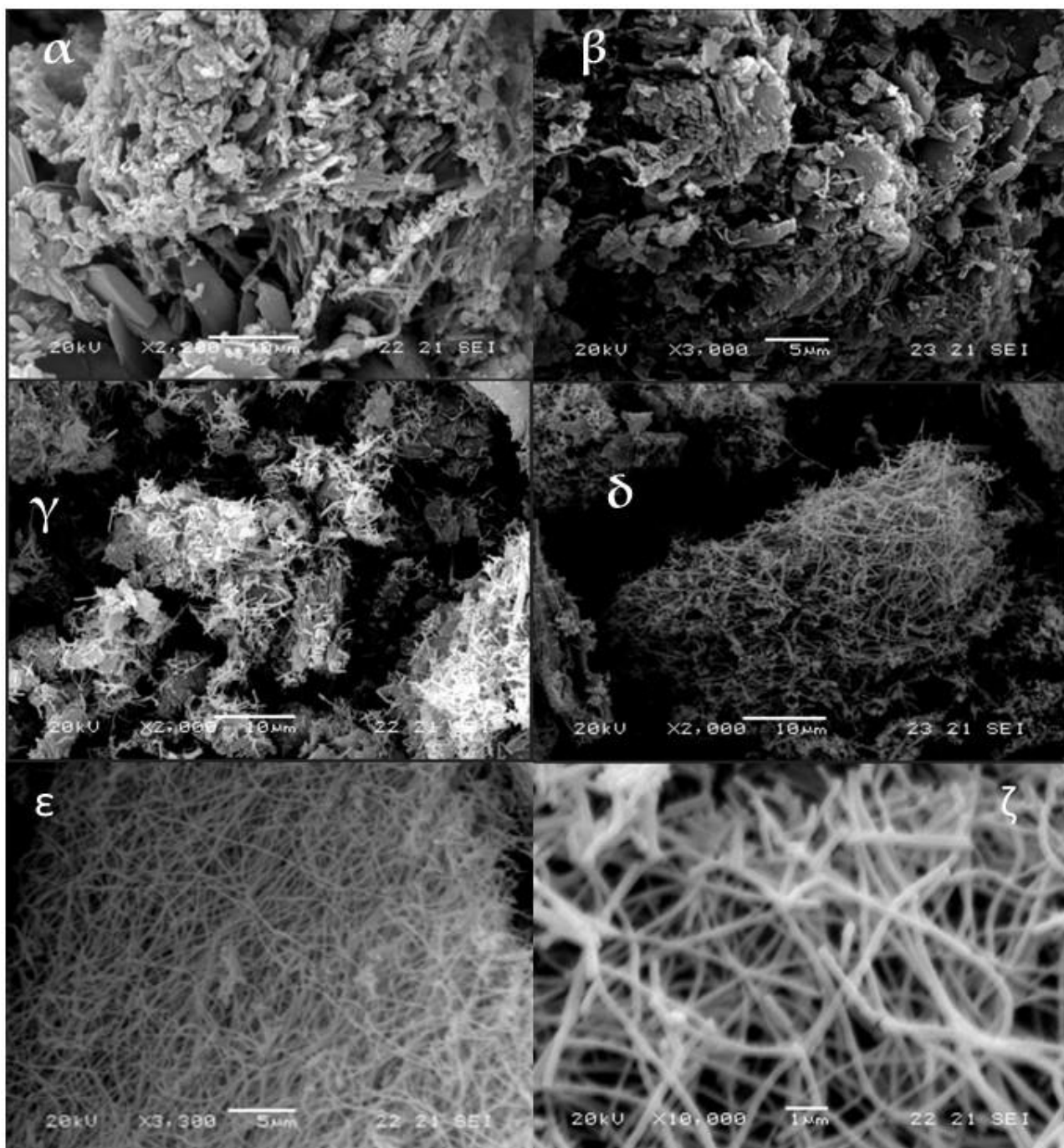
Στην Εικόνα 10.2. εμφανίζονται οι φωτογραφίες από το γραφιτικό νιτριδίο ($g-C_3N_4$). Στις εικόνες του γραφιτικού νιτριδίου ($g-C_3N_4$) διακρίνεται το φυλλόμορφο σχήμα του καθώς και το στοίβαγμα (stacking) αυτών των φύλλων σε συσσωματώματα.



Εικόνα 10.2. Φωτογραφίες SEM των υλικών α) $g-C_3N_4M$ και β) $g-C_3N_4U$.

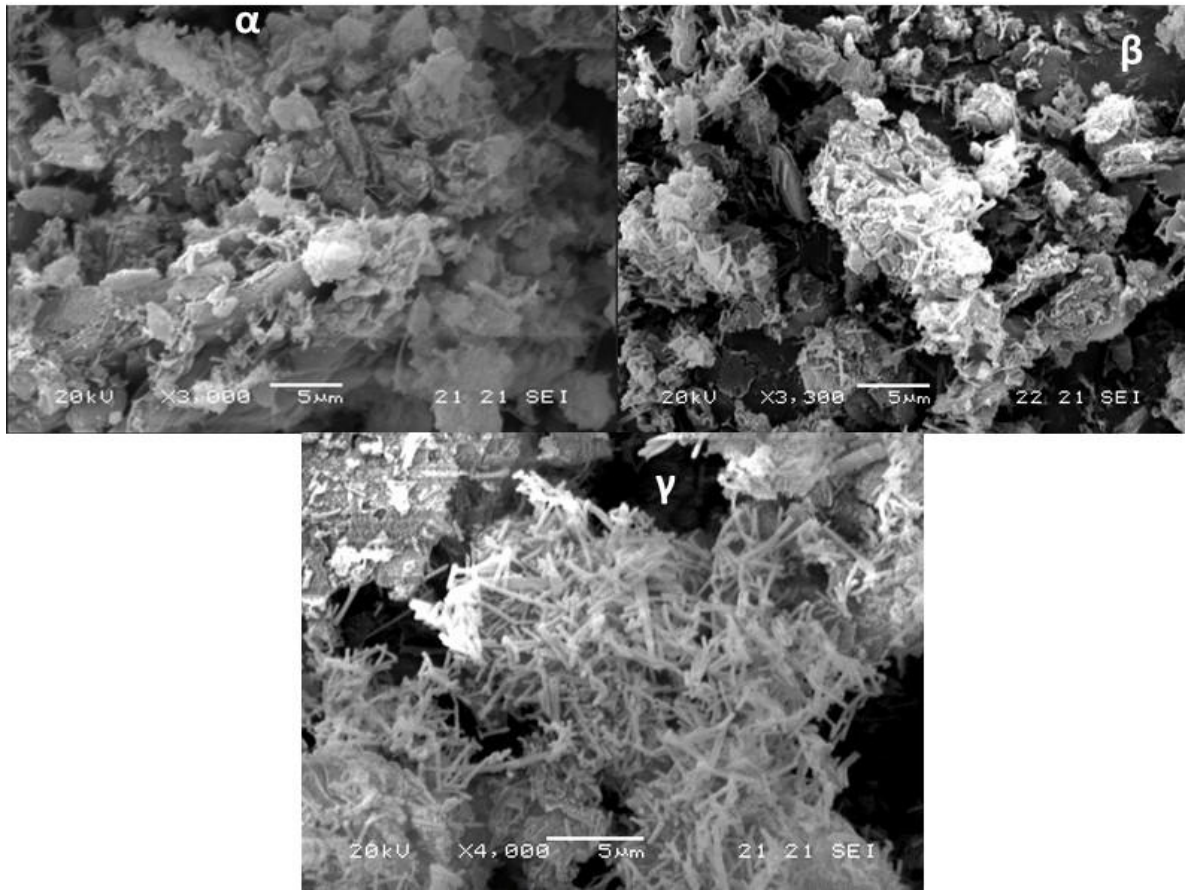
Στην Εικόνα 10.3. που ακολουθεί εμφανίζονται οι φωτογραφίες SEM των πυρωμένων σύνθετων υλικών 1%WCNM, 8%WCNM, 15%WCNM και των ινών οξειδίου του βολφραμίου. Η διάμετρος των ινών κυμάνθησαν στα 250-300 nm

και παρουσίασαν ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους. Με την διαδικασία της πύρωσης, αυτό που επιτυγχάνεται είναι η απομάκρυνση του πολυμερούς και ο σχηματισμός των ινών WO_3 μορφολογικά.



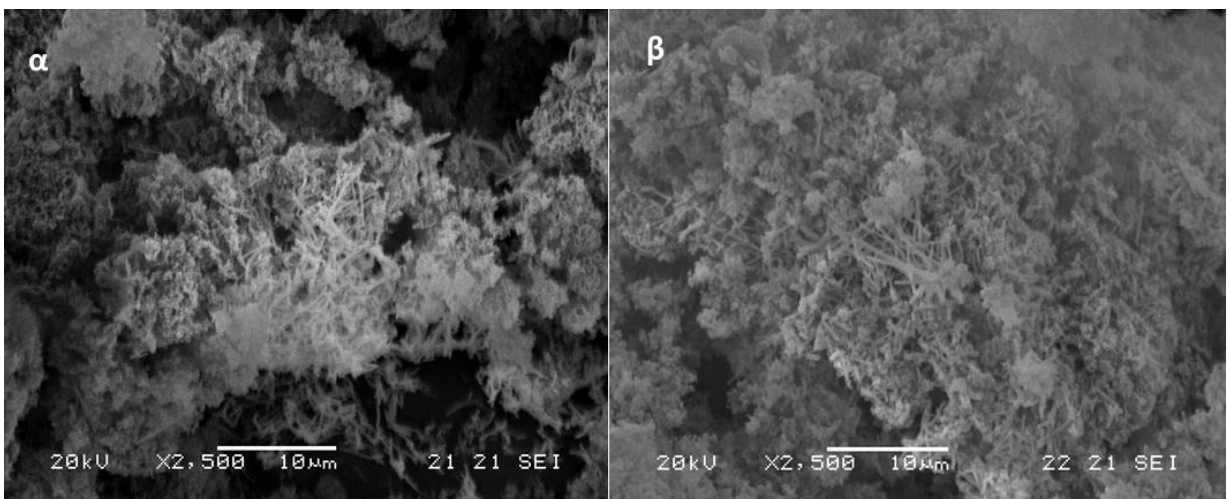
Εικόνα 10.3. Φωτογραφίες SEM των υλικών (α) $g-C_3N_4M$, (β) 1%WCNM (γ) 8%WCNM, (δ) 15%WCNM και (ε, ζ) των ινών WO_3 .

Στην Εικόνα 10.4 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των πυρωμένων υλικών 5%WCNM, 6.5%WCNM και 10%WCNM, αντίστοιχα.



Εικόνα 10.4. Φωτογραφίες SEM των υλικών (α) 5%WCNM, (β) 6.5%WCNM και (γ) 10%WCNM.

Τέλος, στην Εικόνα 10.5 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των υλικών 5%WCNU και 6.5%WCNU όπου χρησιμοποιήθηκε η ουρία για την παρασκευή του $g-C_3N_4$.

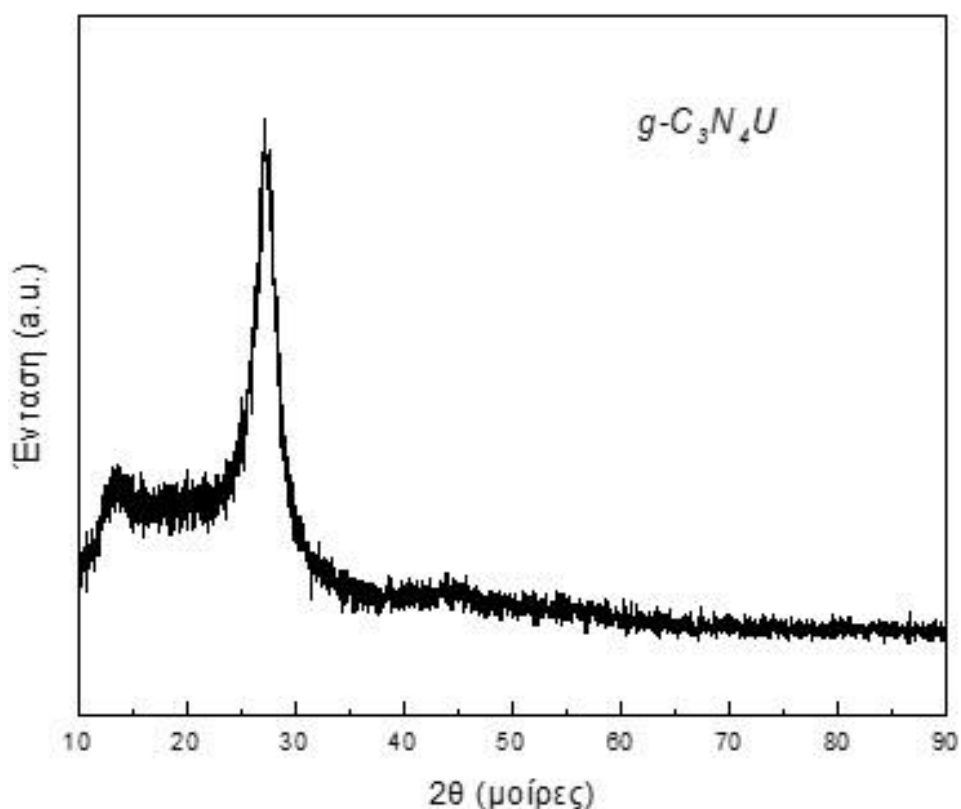


Εικόνα 10.5. Φωτογραφίες SEM των πυρωμένων υλικών α) 5%WCNU και β) 6.5%WCNU.

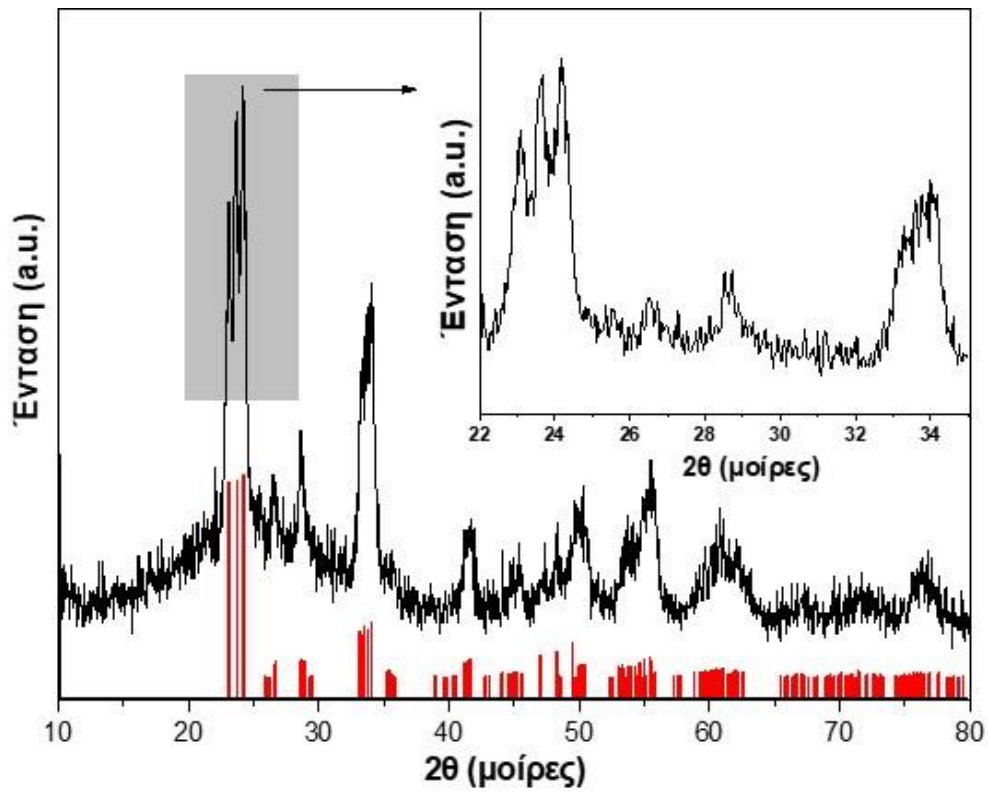
10.2. Περίθλαση Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

Η τεχνική της περίθλασης ακτινών Χ χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων καθώς και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών.

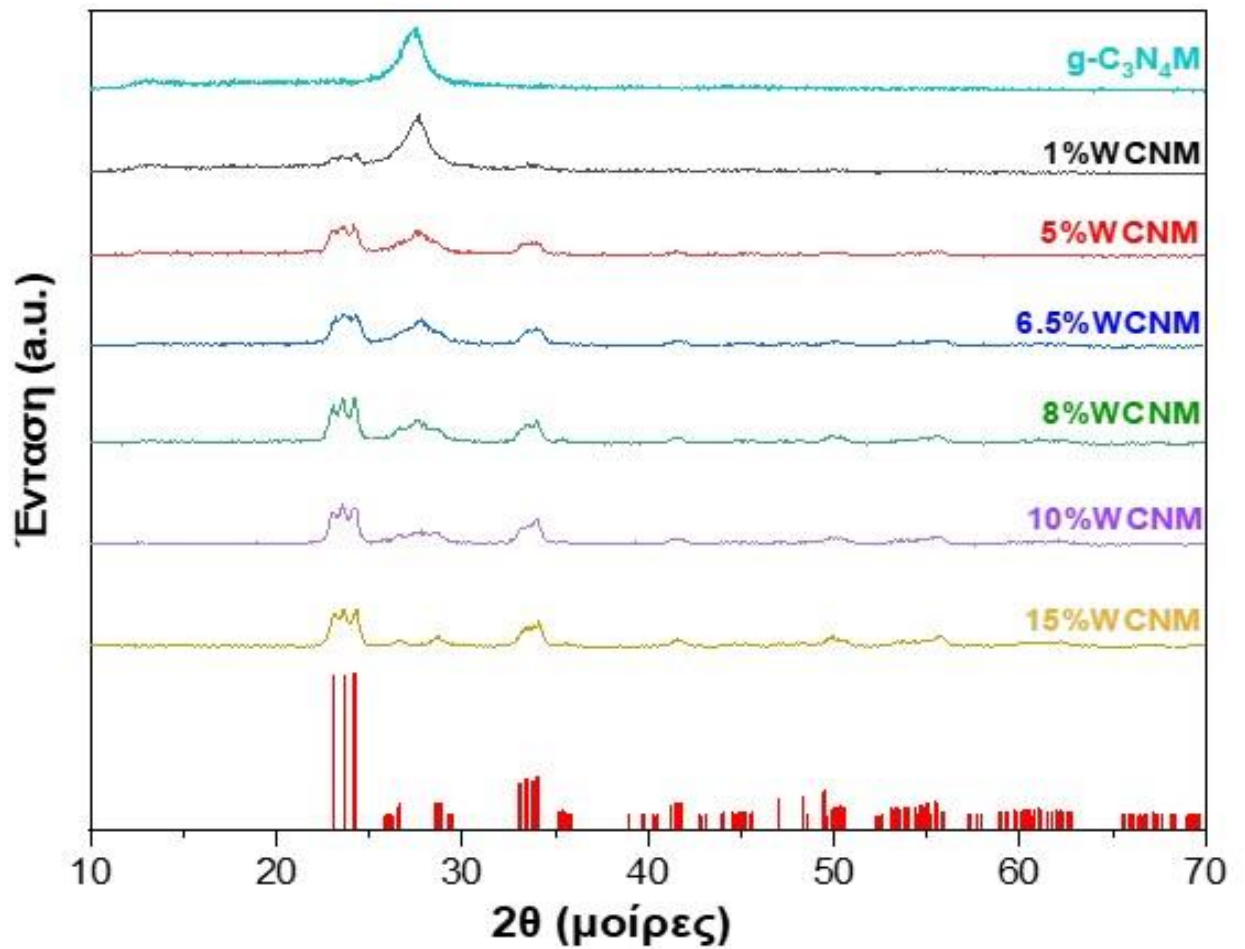
Στο Σχήμα 10.6. παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ του γραφιτικού νιτριδίου που παρασκευάστηκε από την ουρία ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{U}$). Το διάγραμμα αυτό, είναι ένα τυπικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ γραφιτικού νιτριδίου ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) με χαρακτηριστικές ανακλάσεις στις περιοχές 13.1° (ανάκλαση 100) και 27.4° (ανάκλαση 002) που αντιστοιχούν στα πακεταρισμένα φύλλα (φυλλόμορφα) των αρωματικών δακτυλίων τριαζίνης (41,42,100). Το μέγεθος κρυσταλλίτη του $g\text{-C}_3\text{N}_4$ βρέθηκε να είναι 27 nm. Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των αρωματικών δακτυλίων υπολογίστηκε στα 324 nm (3.24 \AA) σύμφωνα με τον νόμο του Bragg.



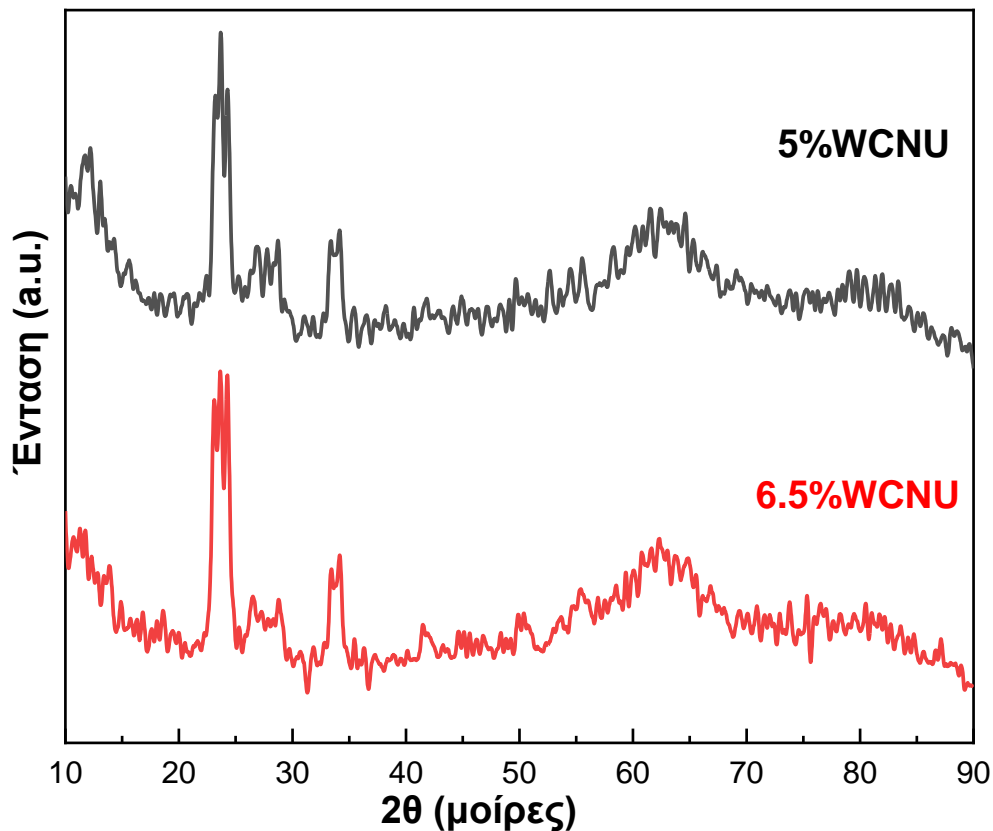
Σχήμα 10.6. Διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ του $g\text{-C}_3\text{N}_4$



Σχήμα 10.7. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ των ιόνων WO_3 .



Σχήμα 10.8. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των υλικών g-C₃N₄M, 1%WCNM, 5%WCNM, 6.5%WCNM, 8%WCNM, 10%WCNM και 15%WCNM.



Σχήμα 10.9. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των υλικών 5%WCNU και 6.5%WCNU.

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ του g-C₃N₄M, των ινών WO₃ και των σύνθετων υλικών %WCNM και %WCNU παρουσιάζονται στα Σχήματα 10.7 και 10.8., αντίστοιχα. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του WO₃ παρατηρούνται στις 23.08°, 23.65°, 24.34°, 26.56°, 28.57°, 28.75°, 33.31°, 34.09°, 41.62°, 49.96°, 55.63° οι οποίες αντιστοιχούν στις ανακλάσεις (002), (020), (200), (120), (112), (022), (202), (004), (400), (142) της τρικλίνης κρυσταλλικής φάσης του WO₃ (JCPDS no.37-1493) (112). Οι σύνθετοι καταλύτες παρουσιάζουν παρόμοια διαγράμματα συγκριτικά με το υλικό αναφοράς που είναι οι ίνες WO₃ και το γραφιτικό νιτρίδιο (g-C₃N₄M και g-C₃N₄U). Οι εντάσεις των κορυφών του g-C₃N₄ στα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν χαμηλότερη αυξητική τάση με την αύξηση του ποσοστού φόρτισης του WO₃, λόγω του σχετικά χαμηλότερου ποσοστού φόρτισης του

g-C₃N₄ και λόγω της χαμηλής κρυσταλλικότητας συγκριτικά με αυτής του WO₃. Εν αντιθέσει, οι εντάσεις των κορυφών του WO₃ γίνονται πιο εμφανείς με την αύξηση του ποσοστού φόρτισης των ινών στο g-C₃N₄. Οι κορυφές του g-C₃N₄M στο σύνθετο υλικό 15%WCNM έχουν σχεδόν εξαφανιστεί, λόγω και του μεγάλου ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας με ίνες WO₃. Τα κρυσταλλικά μεγέθη των σύνθετων υλικών που υπολογίστηκαν (12.4–15.3nm), παρουσιάζουν μικρή μεταβολή συγκριτικά με τις ίνες WO₃ (12.5 nm) και του g-C₃N₄M (10.8 nm) (Πίνακας 10.1).

Πίνακας 10.1. Μεγέθη κρυσταλλίτη των υλικών.

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	Μέγεθος κρυσταλλίτη nm
Ίνες WO₃	12.5
g-C₃N₄M	10.8
g-C₃N₄U	27
1%WCNM	15.3
5%WCNM	13.9
6.5%WCNM	12.4
8%WCNM	14.5
10%WCNM	15.2
15%WCNM	13.0
5%WCNU	14.5
6.5%WCNU	15.1

10.3. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS)

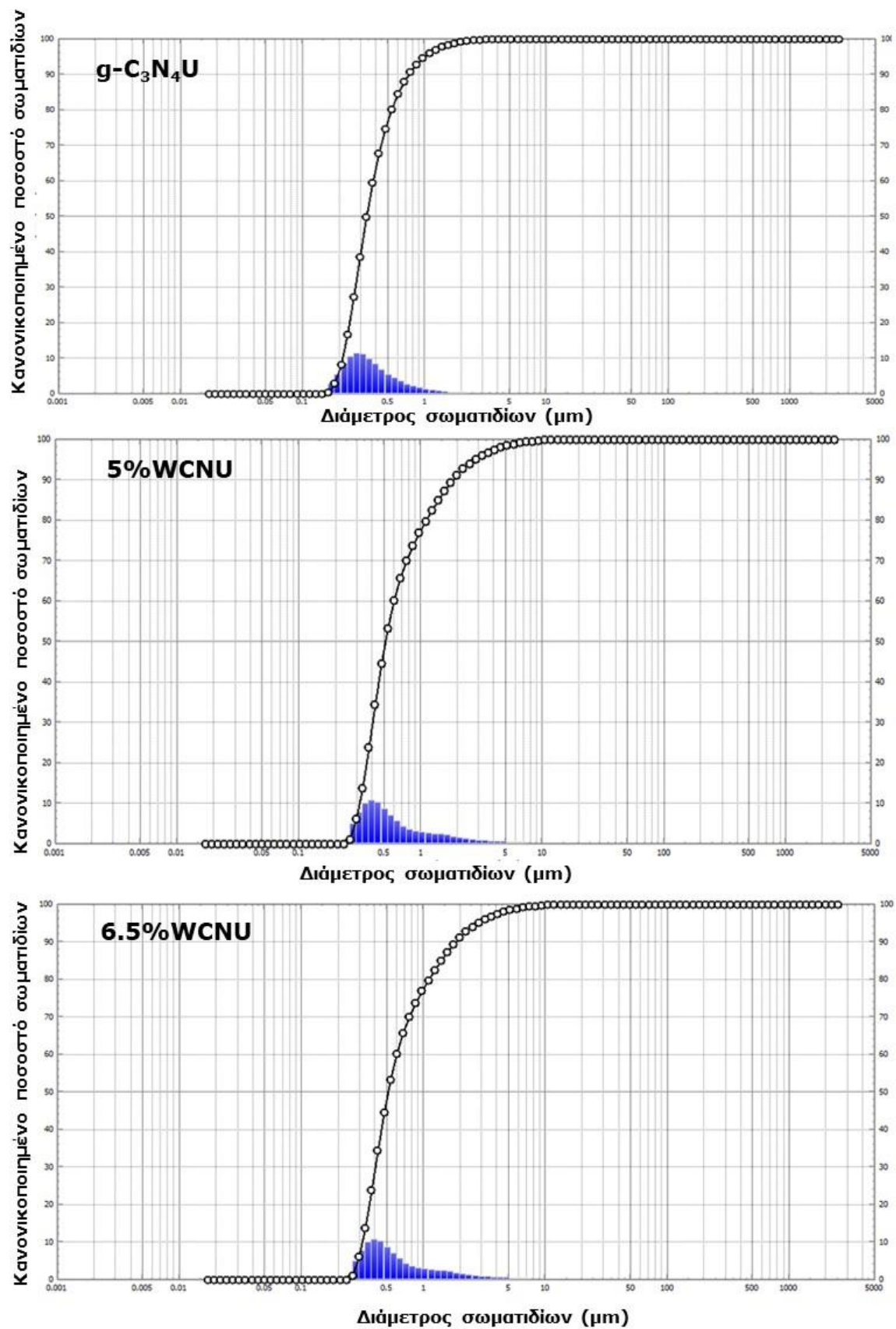
Ο χαρακτηρισμός των υλικών με αυτήν την τεχνική, (DLS), πραγματοποιήθηκε για τον υπολογισμό του υδροδυναμικού μεγέθους των σωματιδίων.

Στον πίνακα 10.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υλικών που συντέθηκαν. Οι επικρατέστερες τιμές διαμέτρου των υλικών κυμάνθηκαν από 178 nm έως 447 nm. Τα διαγράμματα DLS, από τα οποία υπολογίστηκαν οι τιμές του υδροδυναμικού μεγέθους των υλικών, παρουσιάζονται ενδεικτικά στο Σχήμα 10.10.

Τα αριθμητικά αποτελέσματα είναι παρόμοια για τα υλικά που είναι παρασκευασμένα από την ίδια πρόδρομη ένωση του γραφιτικού νιτριδίου. Γενικά, παρατηρούνται ανάλογου μεγέθους συσσωματώματα που δεν αναμένεται αν διαφοροποιήσουν σημαντικά τον διαμερισμό των καταλυτών στα αιωρήματα κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία.

Πίνακας 10.2. Μέσες και επικρατέστερες τιμές υδροδυναμικής διαμέτρου των καταλυτών που παρασκευάστηκαν.

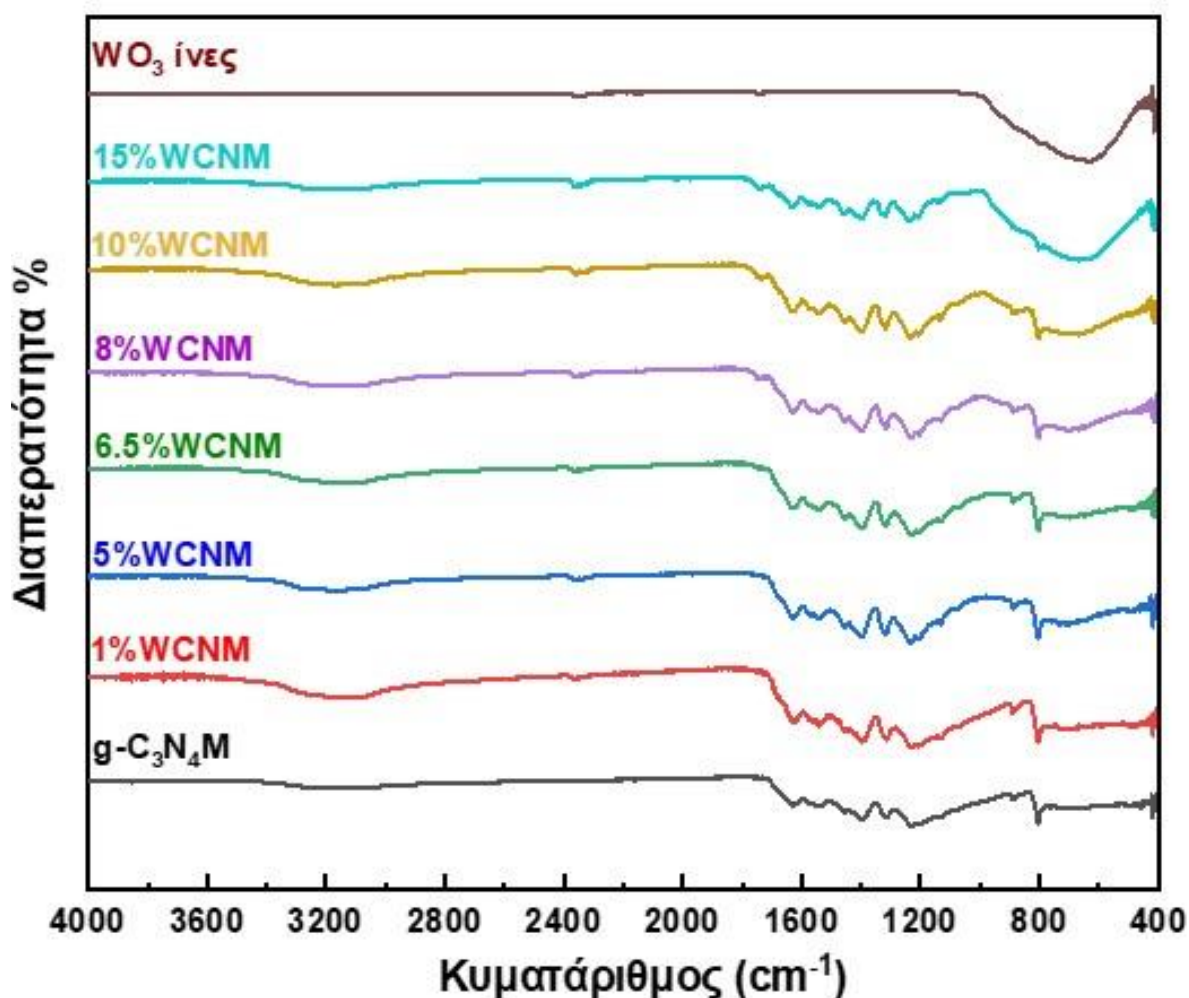
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	Μέση τιμή διαμέτρου (50% κατανομής) μm	Επικρατέστερη τιμή διαμέτρου μm
Τνεξ WO₃	0.284	0.282
g-C₃N₄M	0.220	0.178
g-C₃N₄U	0.314	0.282
1%WCNM	0.434	0.355
5%WCNM	0.335	0.282
6.5%WCNM	0.328	0.282
8%WCNM	0.317	0.282
10%WCNM	0.450	0.447
15%WCNM	0.299	0.282
5%WCNU	0.513	0.447
6.5%WCNU	0.476	0.447



Σχήμα 10.10. Ενδεικτικά διαγράμματα DLS των υλικών g-C₃N₄, 5%WCNU και 6.5%WCNU.

10.4. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR FT –IR)

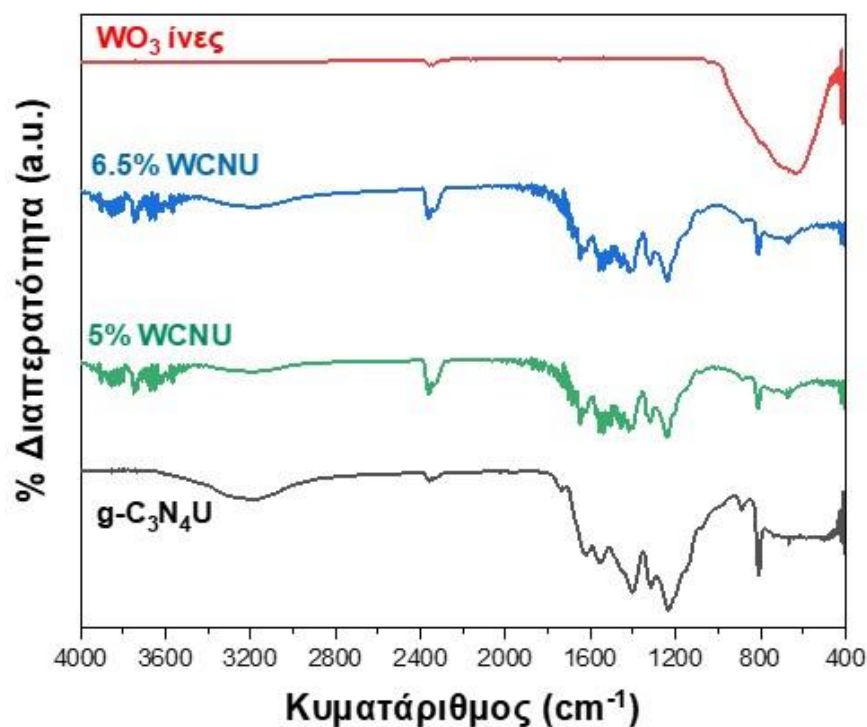
Η τεχνική της φασματοσκοπίας υπέρυθρου (FT-IR) χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η δομή των υλικών που συντέθηκαν. Στα Σχήματα 10.11 και 10.12 απεικονίζονται τα φάσματα FT-IR των σύνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν, των ινών WO_3 καθώς και του γραφιτικού νιτριδίου που παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις τη μελαμίνη ($g-C_3N_4M$) και την ουρία ($g-C_3N_4U$).



Σχήμα 10.11. Φάσματα ATR- FT-IR των ινών WO_3 , του $g-C_3N_4M$ και των σύνθετων υλικών $WO_3/g-C_3N_4M$

Στα φάσματα IR του γραφιτικού νιτριδίου ($g-C_3N_4M$ και $g-C_3N_4U$) εμφανίζονται οι κορυφές στους 1539, 1455, 1394, 1316, 1232 cm^{-1} και

1573, 1465, 1403, 1319 και 1241 cm^{-1} που επιβεβαιώνουν τις δονήσεις τάσεις των δεσμών C-N(-C)-C ή των δεσμών C-NH-C, αντίστοιχα. Η κορυφή στα 1739 cm^{-1} αντιστοιχεί στον δεσμό C=N (δόνηση κάμψης). Οι κορυφές ανάμεσα στους 3400 και 3000 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών N-H και O-H. Ενώ, η χαρακτηριστική κορυφή του γραφιτικού νιτριδίου στους 804 cm^{-1} (g-C₃N₄M) και 810 cm^{-1} (g-C₃N₄U) αποδίδεται στις δονήσεις του δακτυλίου της τριαζίνης.

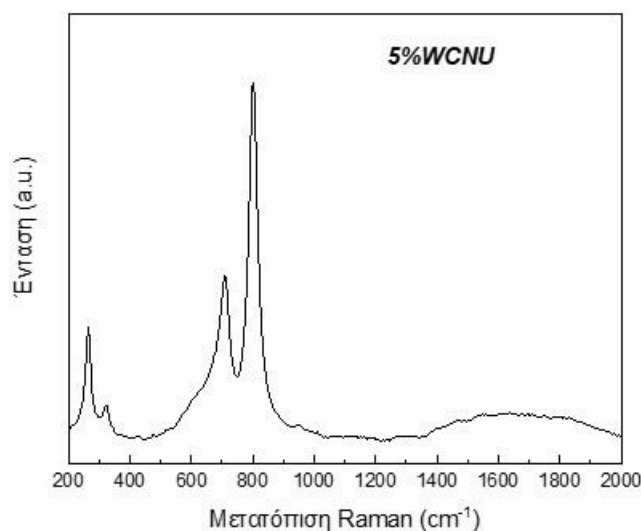


Σχήμα 10.12. Φάσματα FT-IR των ινών WO₃, του g-C₃N₄U και των σύνθετων υλικών WO₃/g-C₃N₄U

Επιπλέον, στο φάσμα των ινών WO₃ παρατηρήθηκαν οι δονήσεις κάμψης των δεσμών W-O-W στους 500-900 cm^{-1} . Η χαρακτηριστική αυτή κορυφή είναι πιο εμφανής στα σύνθετα υλικά όπου το ποσοστό φόρτισης των ινών είναι μεγαλύτερο. Τέλος, τα φάσματα των σύνθετων υλικών επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό των σύνθετων ετεροδομών.

10.5. Φασματοσκοπία Raman

Η τεχνική της φασματοσκοπίας Raman χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η δομή των υλικών που συντέθηκαν. Στο Σχήμα 10.13 απεικονίζονται το φάσμα Raman του σύνθετου υλικού 5%WCNU.



Σχήμα 10.13. Φάσμα Raman του καταλύτη 5%WCNU.

Στο φάσμα του 5%WCNU, οι κορυφές στα 275 και 325 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης του O-W-O, ενώ οι κορυφές 708 και 803 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσεις W-O.

10.6. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου N_2 (μέθοδος BET)

Η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε για τα πυρωμένα υλικά που συντέθηκαν. Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας των υλικών εφαρμόστηκε η τεχνική της ισόθερμης προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου N_2 στους 77K.

Οι ειδικές επιφάνειες των υλικών υπολογίστηκαν με εφαρμογή της εξίσωσης BET στην περιοχή των μερικών πιέσεων $0.05 < P/P_0 < 0.35$ για την καμπύλη προσρόφησης.

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων χρησιμοποιήθηκε για τον κλάδο της εκρόφησης των ισόθερμων προσρόφησης – εκρόφησης η μέθοδος των Barrett, Joyner και Halenda (BJH). Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης και η κατανομή πόρων των υλικών g-C₃N₄M, g-C₃N₄U, των ινών WO₃ και 10%WCNM παρατίθενται στο Σχήμα 10.14 ενώ των υλικών

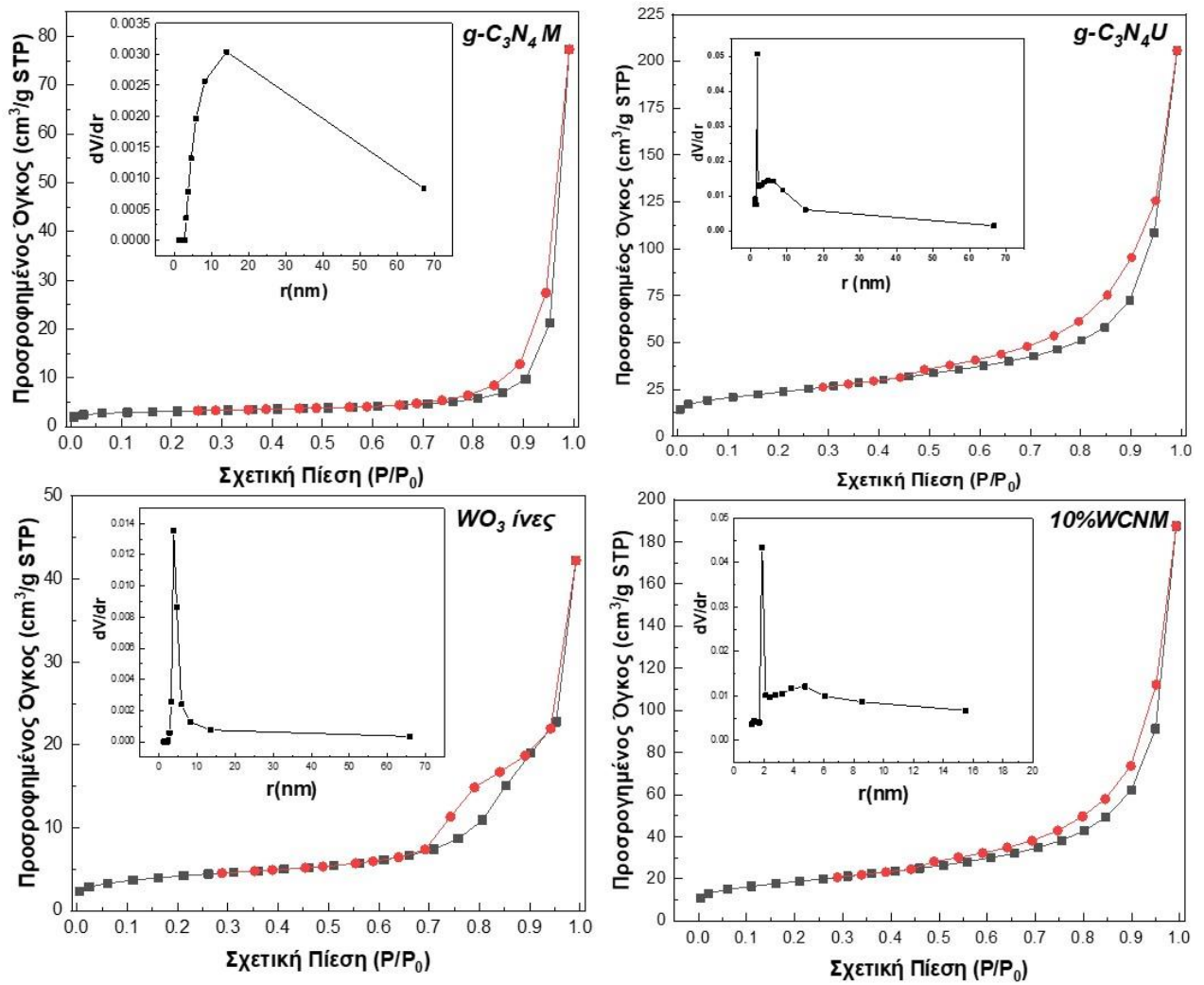
6.5%WCNM, 5%WCNM, 1%WCNM, 8%WCNM και 15%WCNM, στο Σχήμα 10.15, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC, οι καμπύλες προσρόφησης των ινών WO_3 , του $g-C_3N_4M$, του $g-C_3N_4U$ και των σύνθετων υλικών είναι χαρακτηριστικές για μεσοπορώδη υλικά τύπου IV(a) με βρόχο υστέρησης H_3 και H_2 μόνο για τις ίνες WO_3 (113).

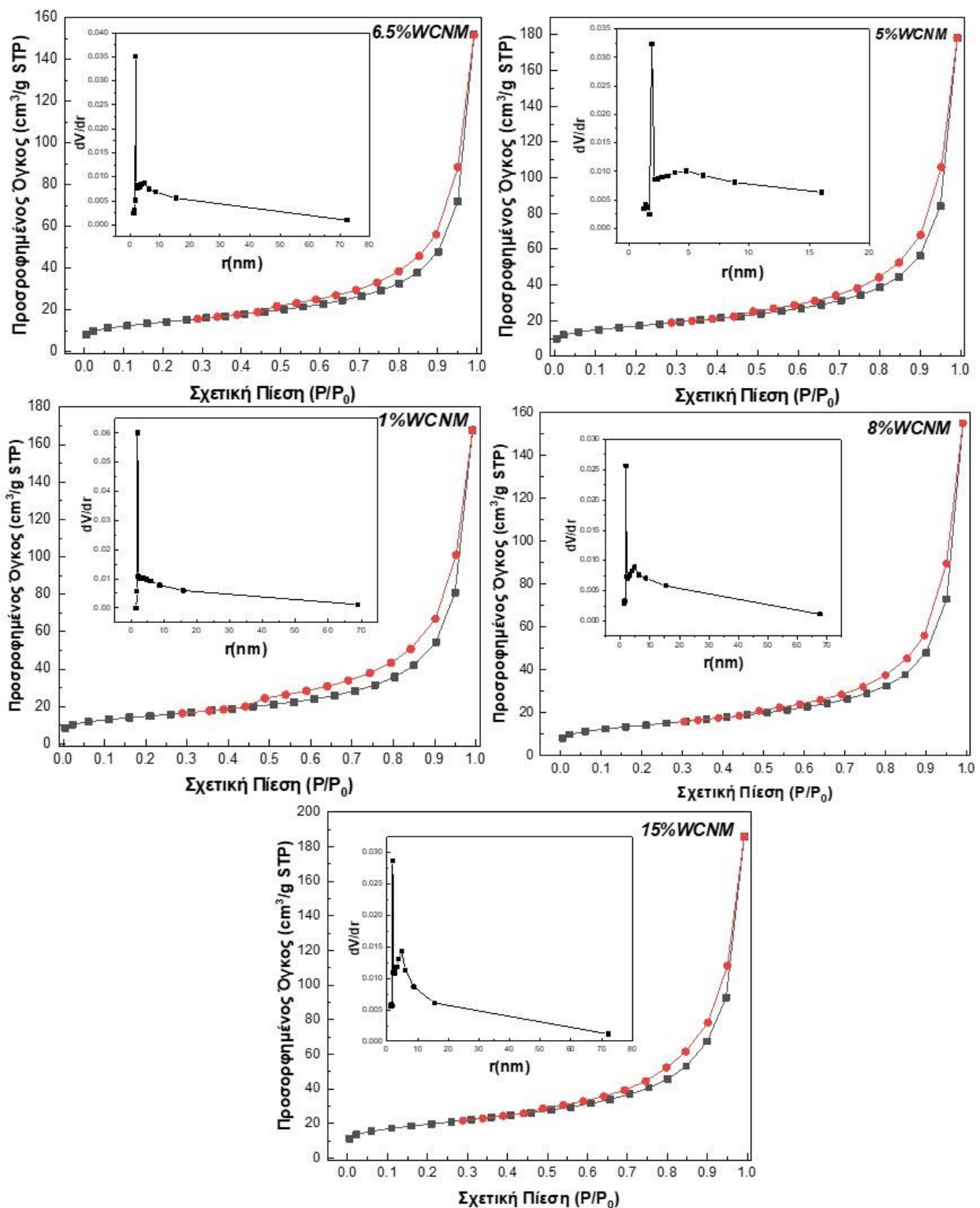
Η ειδική επιφάνεια (S_{BET}) των ινών WO_3 προσδιορίστηκε σε $14.1 \text{ m}^2/\text{g}$, ενώ για τα υλικά $g-C_3N_4M$ και $g-C_3N_4U$ $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$ και $81.3 \text{ m}^2/\text{g}$, αντίστοιχα. Οι ειδικές επιφάνειες των σύνθετων υλικών κυμάνθηκαν μεταξύ $49 \text{ m}^2/\text{g}$ και $67.7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ακόμα, υπολογίστηκε η μέση διάμετρος κατανομής μεγέθους των πόρων για όλα τα υλικά. Οι ίνες WO_3 , το $g-C_3N_4M$ και το $g-C_3N_4U$ έχουν ακτίνα πόρων 5.05 nm , 6.55 nm και 4.15 nm , αντίστοιχα, ενώ για τα σύνθετα υλικά κυμάνθηκαν από 4.25 nm έως 4.9 nm .

Οι όγκοι πόρων και οι ειδικές επιφάνειες των σύνθετων υλικών είναι περίπου 5-7 φορές μεγαλύτερες από ότι των υλικών αναφοράς λόγω της τυχαίας διευθέτησης των ινών WO_3 και των φύλλων-συσσωματωμάτων του $g-C_3N_4$ στα σύνθετα υλικά.



Σχήμα 10.14. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου και διαγράμματα κατανομής πόρων των υλικών $g-C_3N_4M$, $g-C_3N_4U$, των ινών WO_3 και $10\%WCNM$, αντίστοιχα.



Σχήμα 10.15. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου και διαγράμματα κατανομής πόρων των σύνθετων υλικών 6.5%WCNM, 5%WCNM, 1%WCNM, 8%WCNM και 15%WCNM, αντίστοιχα.

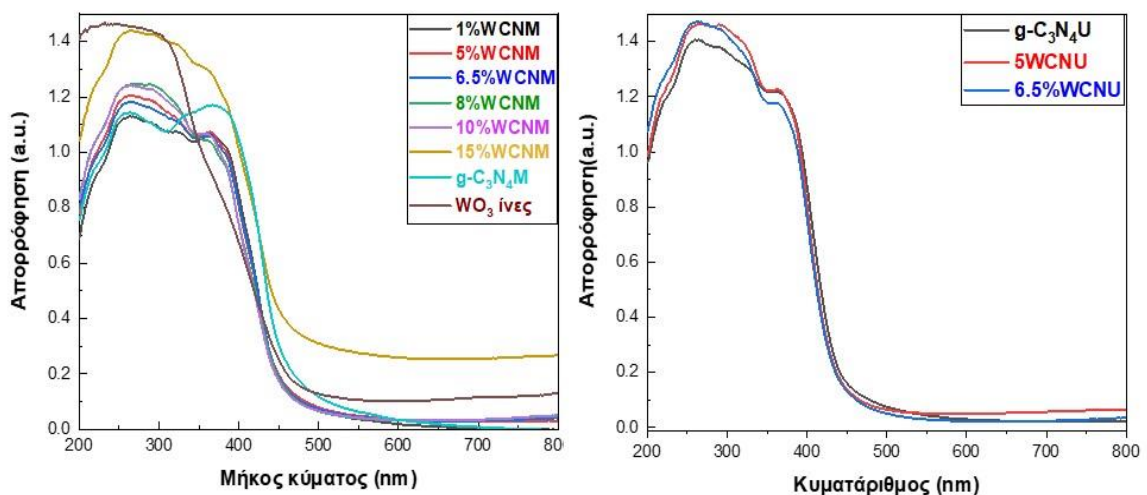
Οι ειδικές επιφάνειες (S_{BET}), τα μεγέθη και οι όγκοι των πόρων για όλα τα υλικά εμφανίζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 10.3.

Πίνακας 10.3. Ειδική επιφάνεια, διάμετρος πόρων και όγκος πόρων για τα υλικά που παρασκευάστηκαν.

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	Ειδική επιφάνεια (S_{BET}) m^2/g	Μέση διάμετρος κατανομής πόρων nm	Όγκος πόρων (V_{TOT}) cm^3g^{-1}
Ίνες WO_3	14.1	10.1	0.035
g-$\text{C}_3\text{N}_4\text{M}$	10.1	13.1	0.033
g-$\text{C}_3\text{N}_4\text{U}$	81.3	8.3	0.169
1%WCNM	51.1	9.8	0.125
5%WCNM	58.4	8.9	0.131
6.5%WCNM	49.0	9.1	0.112
8%WCNM	49.0	9.3	0.113
10%WCNM	64.4	8.8	0.142
15%WCNM	67.7	8.5	0.144
5%WCNU	108.5	6.8	0.225
6.5%WCNU	110.2	7.0	0.229

10.7. Διάχυτη Φασματοσκοπία Ανάκλασης ορατού – υπεριώδους (UV – Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS)

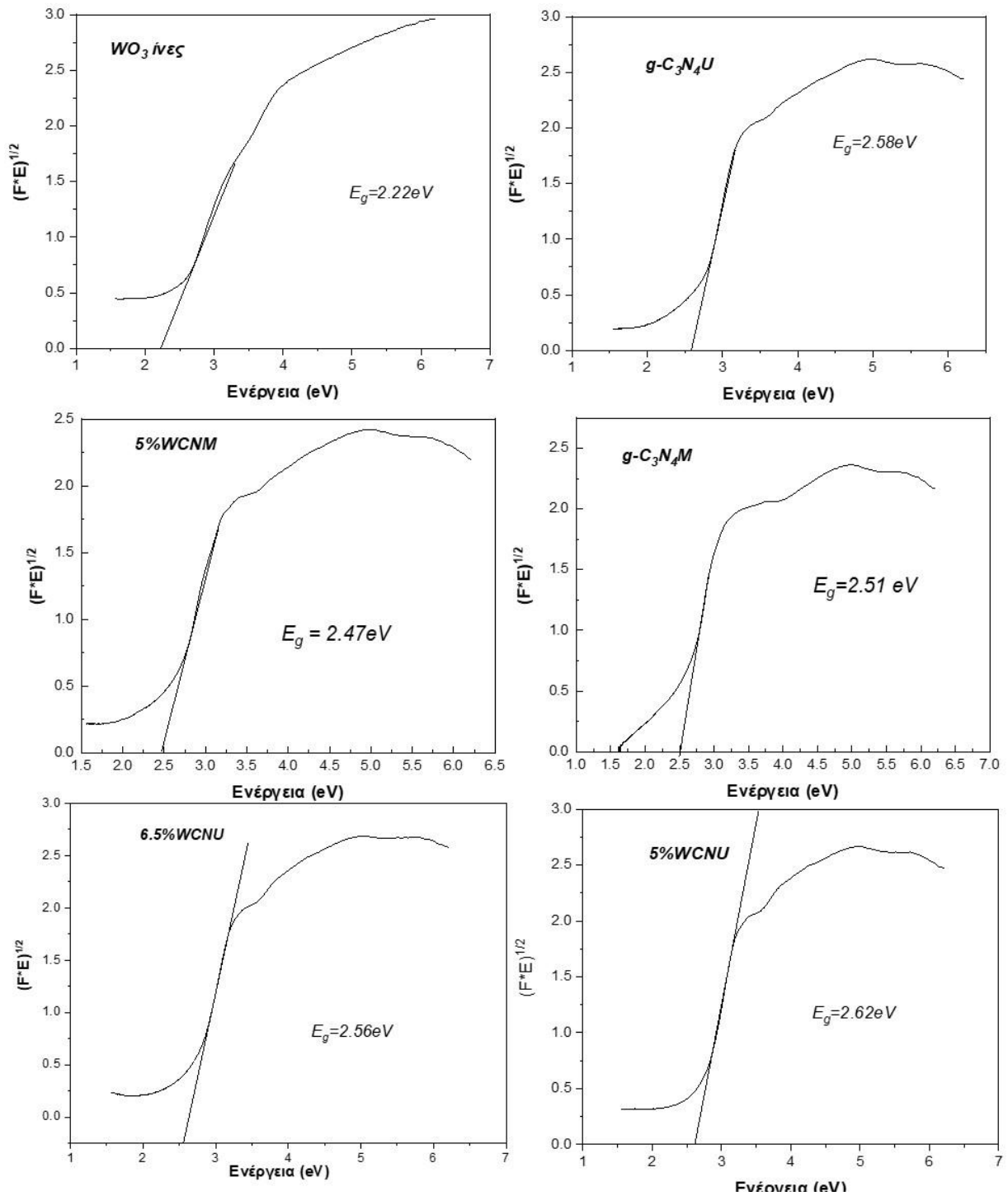
Η τεχνική της διάχυτης φασματοσκοπίας ανάκλασης ορατού/υπεριώδους (DRS) χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των υλικών και τον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος (Energy gap, E_g) σύμφωνα με την εξίσωση Kubelka-Munk από το ευθύγραμμο τμήμα της γραφικής παράστασης $(F^*E)^{1/2}=f(E)$.



Σχήμα 10.16. Φάσματα απορρόφησης UV-vis όλων των υλικών που παρασκευάστηκαν.

Στο Σχήμα 10.16 απεικονίζονται τα φάσματα απορρόφησης για όλα τα δείγματα που συντέθηκαν και δείχνουν απορροφήσεις σε μήκη κύματος στην περιοχή του ορατού φωτός ($\lambda > 400 \text{ nm}$).

Το ενεργειακό χάσμα του εκάστοτε δείγματος υπολογίζεται από τη γραφική παράσταση $(F^*E)^{1/2}=f(E)$ όπως φαίνεται στο σχήμα 10.17.



Σχήμα 10.17. Προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος με τη συνάρτηση Kubelka-Munk [γραφική παράσταση $(F^*E)^{1/2}=f(\text{eV})$] για τα υλικά ίνες WO_3 , $g-C_3N_4U$, $g-C_3N_4U$, 5%WCNM, 5%WCNU και 6.5%WCNU.

Τα μήκη κύματος απορρόφησης των υλικών g-C₃N₄M και g-C₃N₄U υπολογίστηκαν στα 494 nm και στα 481 nm, αντίστοιχα ενώ για τις ίνες στα 558 nm. Η (μικρή σε ποσοστά) προσθήκη των ινών δεν αλλάζει αισθητά τις τιμές στα ενεργειακά χάσματα συγκριτικά με τα υλικά g-C₃N₄M και g-C₃N₄U. Τα περισσότερα από τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν παραπλήσιο ενεργειακό χάσμα. Τα ενεργειακά χάσματα των σύνθετων υλικών κυμάνθηκαν από 2.29 έως 2.62 eV ενώ τα μήκη κύματος υπολογίστηκαν στα 473 έως τα 541 nm. Τα υπολογισθέντα ενεργειακά χάσματα των ινών WO₃ και των δύο υλικών του γραφιτικού νιτριδίου έρχονται σε συμφωνία με προηγούμενες εργασίες. (37,58,109)

Οι στοιβάδες σθένους (valence band, VB) και οι στοιβάδες αγωγιμότητας (conduction band, CB) των σύνθετων υλικών υπολογίστηκαν από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5 E_g \quad (1)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (2)$$

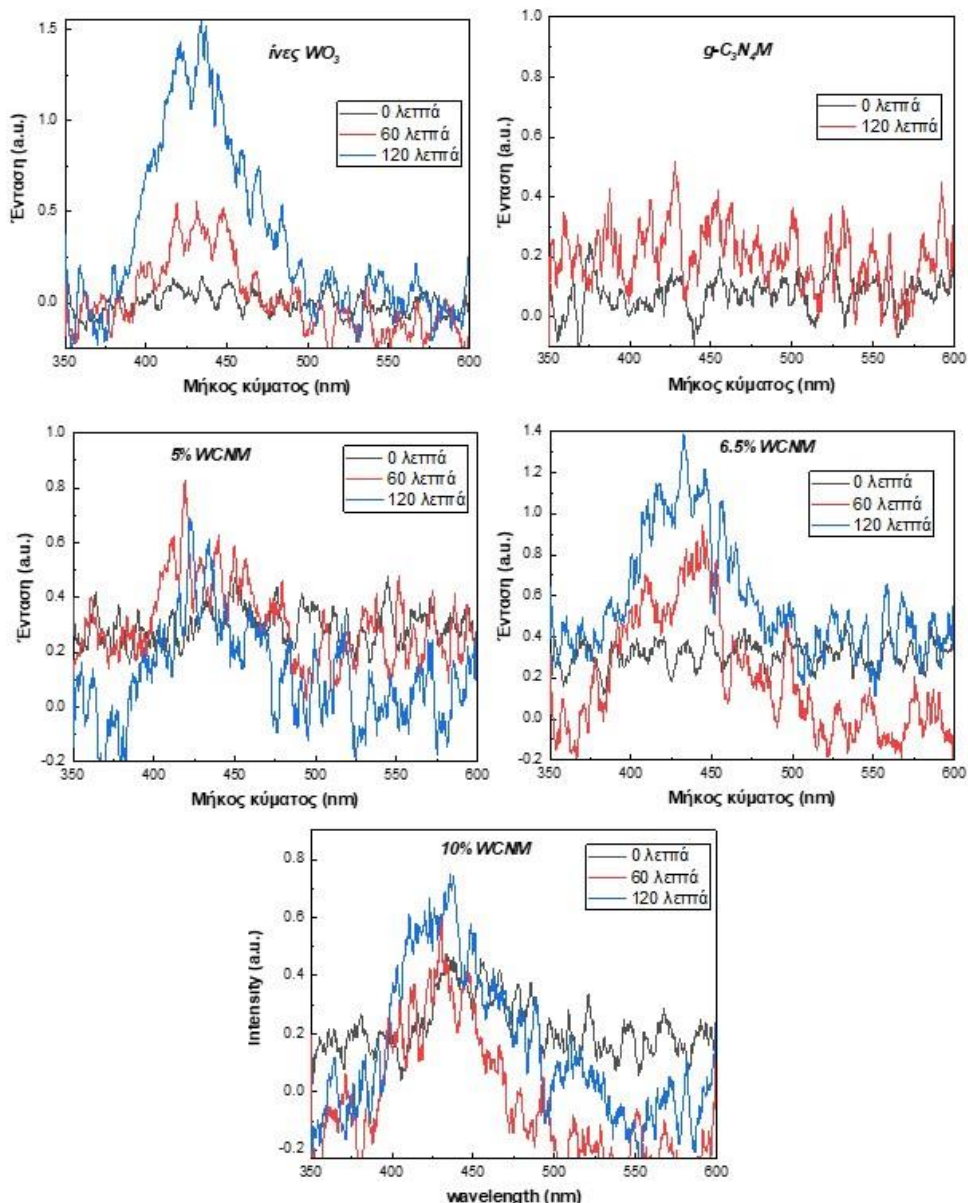
όπου X είναι η ηλεκτροαρνητικότητα του g-C₃N₄ (4.67eV) και του WO₃ (6.59eV). Η ενέργεια E_e (4.5eV) είναι η ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων στην κλίμακα του υδρογόνου, E_g είναι το ενεργειακό χάσμα του κάθε ημιαγωγού κάθε φορά, τα E_{VB} και E_{CB} είναι τα δυναμικά που αφορούν την στιβάδα σθένους και αγωγιμότητας, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις, οι στιβάδες σθένους (E_{VB}) και αγωγιμότητας (E_{CB}) των υλικών WO₃, g-C₃N₄M και g-C₃N₄U βρέθηκαν στα 3.2eV, 1.425eV, 1.46eV και 0.98eV, -1.085eV, -1.12eV, αντίστοιχα.

Πίνακας 10.4. Ενεργειακά χάσματα (E_g) των υλικών.

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	Ενεργειακό χάσμα (eV)	Απορρόφηση κύματος μήκος λ (nm)
Ίνες WO_3	2.22	558
g-C_3N_4M	2.51	494
g-C_3N_4U	2.58	481
1%WCNM	2.49	498
5%WCNM	2.47	501
6.5%WCNM	2.5	496
8%WCNM	2.48	500
10%WCNM	2.49	498
15%WCNM	2.29	541
5%WCNU	2.62	473
6.5%WCNU	2.56	484

10.8. ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΞΥ-ΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (Fluorescence technique).

Στο Σχήμα 10.18 παρουσιάζονται τα φάσματα φθορισμού των υλικών που παρουσιάζουν τις υψηλότερες κινητικές που αφορούν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης.



Σχήμα 10.18. Φάσματα φθορισμού του OH-TA μετά την ακτινοβολήση των υλικών ίνες WO₃, g-C₃N₄M, 5%WCNM, 6.5%WCNM και 10%WCNM, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 10.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού των ριζών υδροξυλίου (·OH) των υλικών μέχρι τα 120 λεπτά φωτοβόλησης. Την μεγαλύτερη συγκέντρωση σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (·OH) εμφανίζει το υλικό 10%WCNM.

Πίνακας 10.5. Συγκεντρώσεις ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) διαφορετικών καταλυτών.

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	Συγκέντρωση παραγόμενων $\cdot\text{OH}$ (μM)		
	0 λεπτά	60 λεπτά	120 λεπτά
Ίνες WO_3	0.4	0.7	1.6
g-$\text{C}_3\text{N}_4\text{M}$	0.06	0.17	0.5
5%WCNM	0.36	0.54	1.8
6.5%WCNM	0.05	0.67	1.96
10%WCNM	0.23	0.95	2.6

10.9. Φωτοκαταλυτικά πειράματα

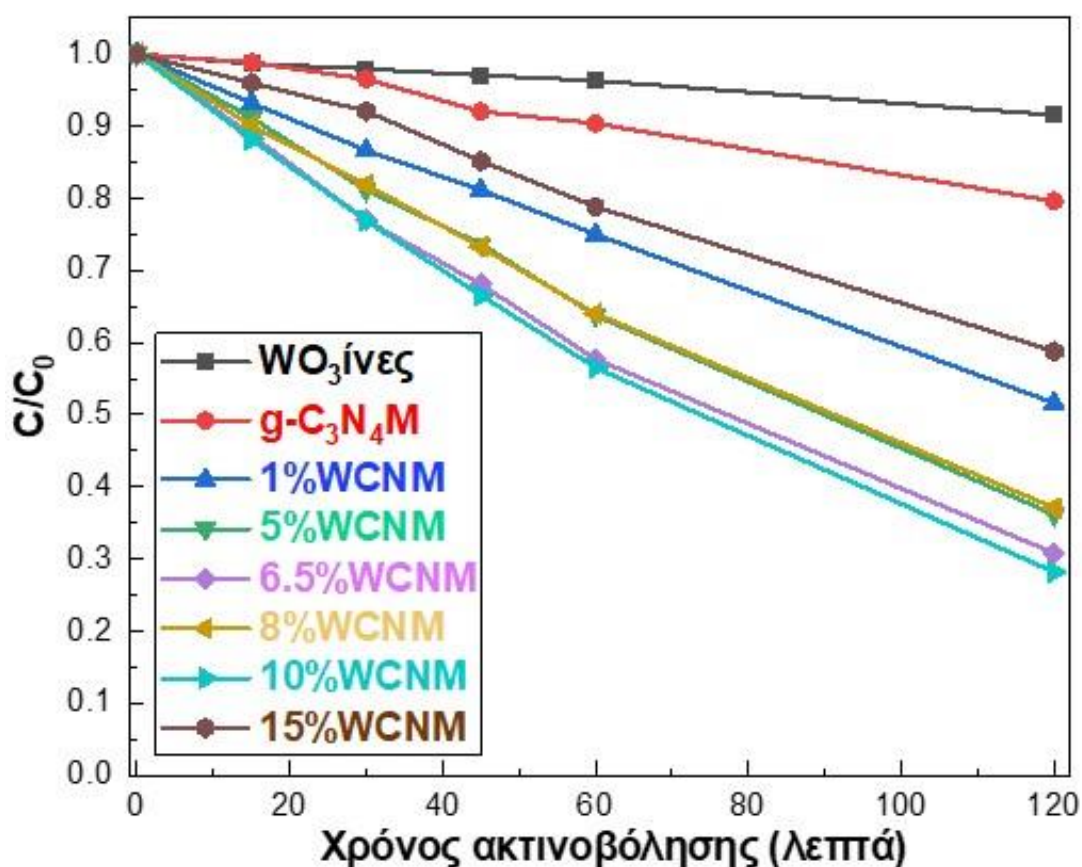
10.9.1. Κινητικές διάσπασης φαινόλης, συνολικών φαινολικών ενώσεων και εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) με καταλύτες $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{M}$.

Η φωτοκαταλυτική δραστικότητα των συντιθέμενων καταλυτών μελετήθηκε σε προκαταρκτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTESTXLS+ της εταιρείας Atlas ($\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500 \text{ Wm}^{-2}$). Για τα προκαταρκτικά φωτοκαταλυτικά πειράματα χρησιμοποιήθηκε η φαινόλη, ως αντιπροσωπευτική ένωση φαινολικών ρύπων και το εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)] από την κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Η φωτοκαταλυτική ικανότητα των καταλυτών μελετήθηκε σε μονό και δυαδικό σύστημα ρύπων. Στο μονό σύστημα ρύπων μελετήθηκε η ικανότητα των υλικών ως προς την οξειδωση της φαινόλης,

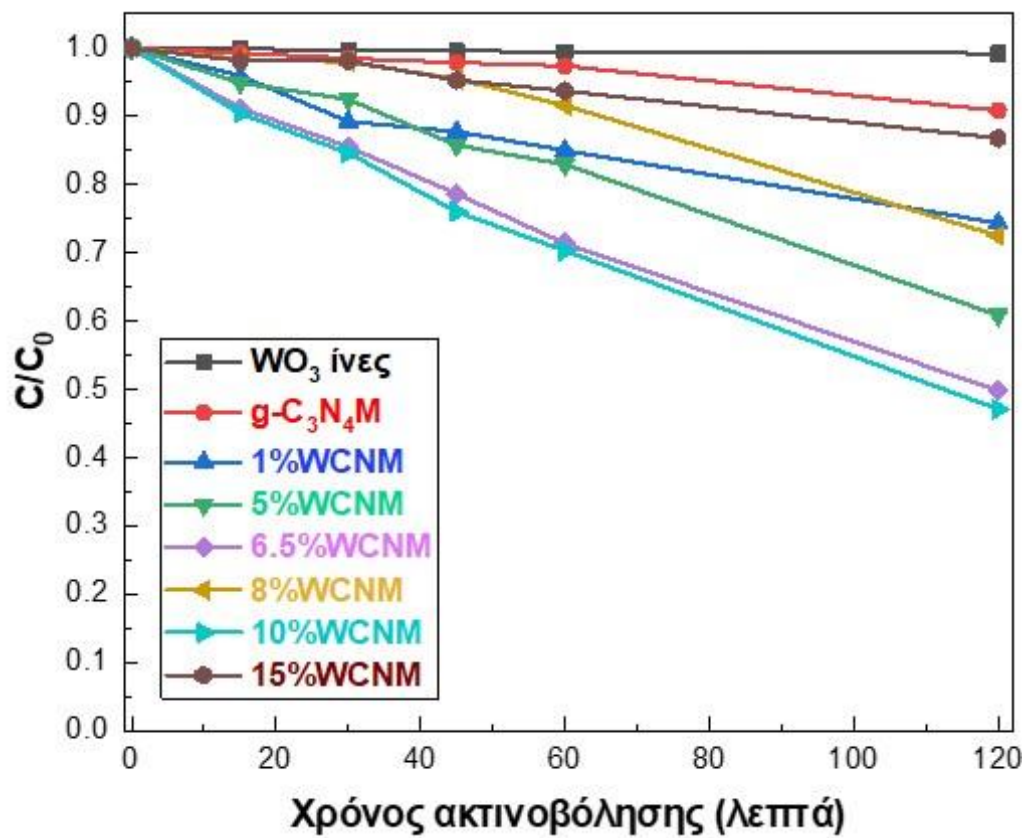
ενώ στο δυαδικό σύστημα ρύπων παρουσίας φαινόλης - εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)] σε αναλογία συγκεντρώσεων 1:5 μελετήθηκε συνδυαστικά και η αναγωγική τους ικανότητα.

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης πραγματοποιείται μέσω σχηματισμού άλλων ενδιάμεσων φαινολικών ενώσεων. Συνεπώς, προσδιορίστηκαν και οι συγκεντρώσεις των συνολικών φαινολικών ενώσεων στο μονό και στο δυαδικό σύστημα ρύπων για την εκτίμηση της συνολικής δραστηριότητας ως προς την αποδόμηση των ολικών φαινολικών ενώσεων. Οι πειραματικές διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια υγρής χρωματογραφίας και φασματοφωτομέτρου UV-Vis.

Στα Σχήματα 10.19,10.20,10.21,10.22,10.23 παρουσιάζονται οι κινητικές διάσπασης της φαινόλης, των συνολικών φαινολικών ενώσεων (phenolics) και την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο μονό και στο δυαδικό σύστημα ρύπων, ενώ στους πίνακες 10.6 και 10.7 παρουσιάζονται οι σταθερές ταχύτητας [k (min^{-1})], οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής [t (min)] και οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) για τις κινητικές πρώτης τάξης, αντίστοιχα.



Σχήμα 10.19. Κινητικές φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαινόλης μονό σύστημα ρύπων ($\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500 \text{ Wm}^{-2}$).



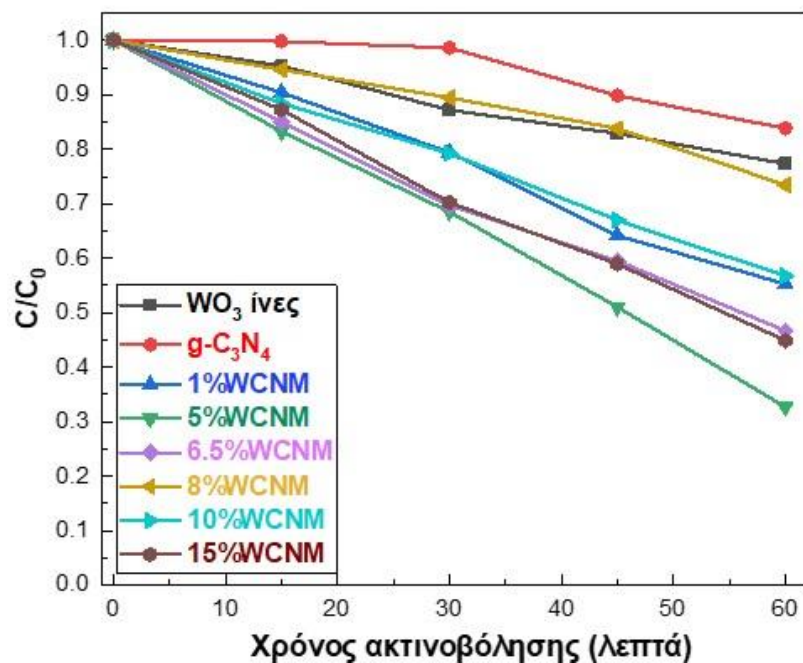
Σχήμα 10.20. Κινητικές φωτοκαταλυτικής διάσπασης των συνολικών φαινολικών ενώσεων στο μονό σύστημα ρύπων ($\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500 \text{ Wm}^{-2}$).

Πίνακας 10.6. Παράμετροι κινητικών (φαινόμενη σταθερά ταχύτητας $k(\text{min}^{-1})$, χρόνος ημιπεριόδου ζωής ($t_{1/2}$) και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης φαινόλης και των ολικών φαινολικών ενώσεων στο μονό σύστημα ρύπων.

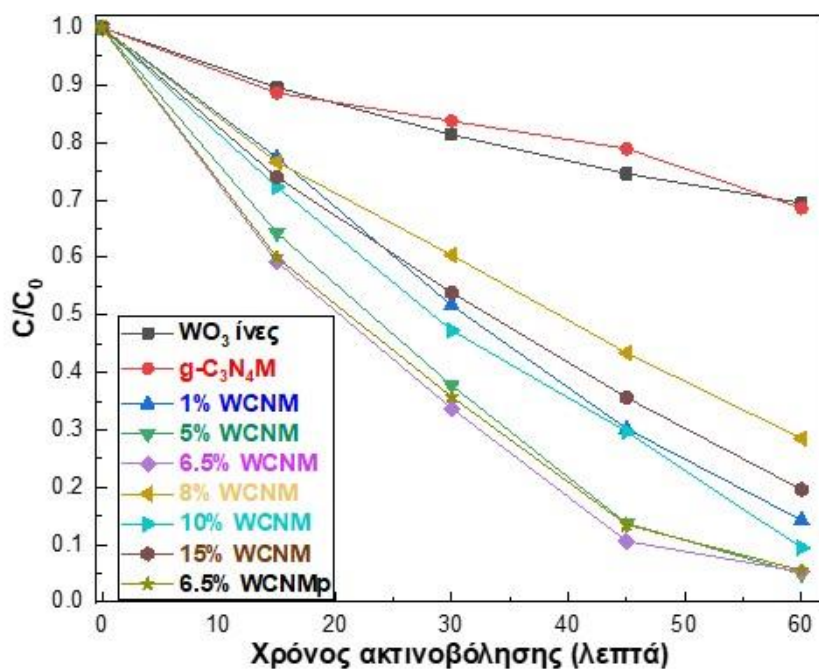
Μονό σύστημα	ΦΑΙΝΟΛΗ			ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ		
	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
Τνες WO_3	0.0007	976.2	0.9959	0.00007	9902.1	0.9593
g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{M}$	0.0018	382.9	0.9889	0.0007	1004.5	0.9501
1%WCNM	0.0053	131.7	0.9953	0.0026	265.5	0.9879
5%WCNM	0.0081	85.9	0.9936	0.0038	181.4	0.9841
6.5%WCNM	0.0095	72.8	0.9975	0.0057	121.6	0.9990
8%WCNM	0.0079	87.6	0.9953	0.0022	313.6	0.9079
10%WCNM	0.0101	68.4	0.9960	0.0062	112.5	0.9989
15%WCNM	0.0042	166.2	0.9888	0.0011	613.4	0.9900

Πίνακας 10.7. Παράμετροι κινητικών (φαινόμενη σταθερά ταχύτητας $k(\text{min}^{-1})$, χρόνος ημιπεριόδου ζωής ($t_{1/2}$) και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης φαινόλης, των ολικών φαινολικών ενώσεων και της αναγωγής του χρωμίου στο δυαδικό σύστημα ρύπων.

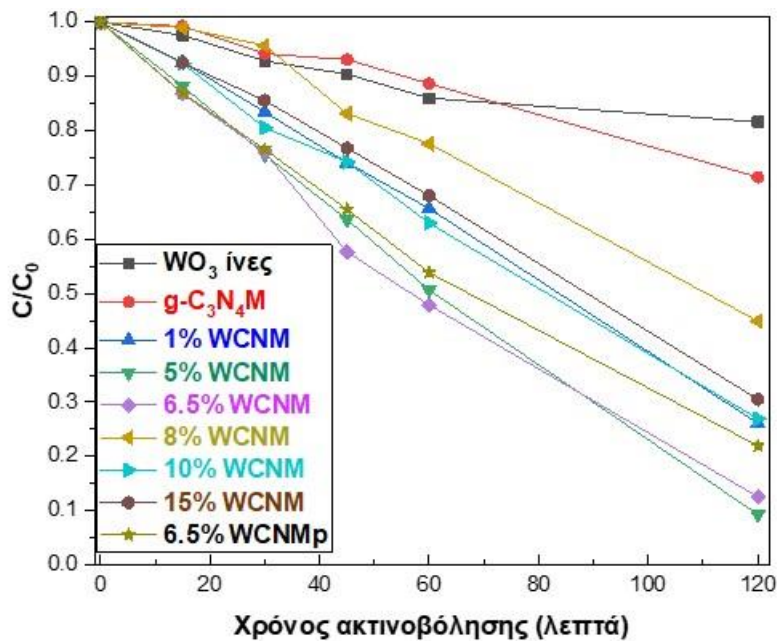
Διαδικό σύστημα	ΦΑΙΝΟΛΗ				ΧΡΩΜΙΟ				
	ΦΑΙΝΟΛΗ	ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΦΑΙΝΟΛΗ	ΧΡΩΜΙΟ	ΦΑΙΝΟΛΗ	ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΦΑΙΝΟΛΗ	ΧΡΩΜΙΟ	
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Υπερ WO_3	0.0043	161.1	0.9972	0.0064	108.2	0.9970	0.0019	364.7	0.9685
$\text{g-C}_3\text{N}_4\text{M}$	0.0024	288.8	0.8700	0.0060	115.5	0.9904	0.0025	277.2	0.9633
1%WCNM	0.0095	72.9	0.9911	0.0288	24.1	0.9774	0.0098	70.7	0.9554
5%WCNM	0.0165	42	0.9791	0.0454	15.2	0.9790	0.0169	41.0	0.9380
6.5%WCNM	0.0122	56.8	0.9977	0.0471	14.7	0.9889	0.0155	44.6	0.9714
8%WCNM	0.0045	154	0.9798	0.0196	35.4	0.9938	0.0057	121.5	0.9345
10%WCNM	0.0090	77	0.9959	0.0331	20.9	0.9607	0.0096	71.1	0.9685
15%WCNM	0.0125	55.3	0.9935	0.0248	27.9	0.9886	0.0087	79.9	0.9582
6.5%WCNM _p	-	-	-	0.0448	15.5	0.9818	0.0117	59.2	0.9836



Σχήμα 10.21. Κινητικές φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαινόλης σε δυαδικό σύστημα ρύπων φαινόλης-χρωμίου ($\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500 \text{ Wm}^{-2}$).



Σχήμα 10.22. Κινητικές φωτοκαταλυτικής διάσπασης των συνολικών φαινολικών ενώσεων (phenolics) σε δυαδικό σύστημα ρύπων φαινόλης-χρωμίου ($\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500 \text{ Wm}^{-2}$).



Σχήμα 10.23. Κινητικές φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φωτοκαταλυτικής αναγωγής χρωμίου Cr(VI) σε δυαδικό σύστημα ρύπων φαινόλης-χρωμίου ($\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500\text{ Wm}^{-2}$).

Οι κινητικές πρώτης τάξης στο μονό σύστημα ρύπων που αφορούν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαινόλης αυξάνονται σύμφωνα με την παρακάτω ακολουθία :

$$k_{10\%WCNM} > k_{6.5\%WCNM} > k_{5\%WCNM} > k_{8\%WCNM} > k_{1\%WCNM} > k_{15\%WCNM} > k_{g-C_3N_4M} > k_{WO_3 \text{ ίνες}},$$

ενώ αντίστοιχα οι κινητικές που αφορούν τις ολικές φαινολικές ενώσεις (phenolics) αυξάνονται σύμφωνα με την ακόλουθη ανίσωση:

$$k_{10\%WCNM} > k_{6.5\%WCNM} > k_{5\%WCNM} > k_{1\%WCNM} > k_{8\%WCNM} > k_{15\%WCNM} > k_{g-C_3N_4M} > k_{WO_3 \text{ ίνες}}.$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, το υλικό 10%WCNM παρουσιάζει την υψηλότερη δραστηριότητα και τον μικρότερο χρόνο ημιπεριόδου ζωής της φαινόλης και των φαινολικών ενώσεων (phenolics) στο μονό σύστημα ρύπων.

Οι δραστηριότητες των καταλυτών ως προς την οξειδωση της φαινόλης, των φαινολικών ενώσεων και την αναγωγή του χρωμίου ακολουθούν τις παρακάτω τάσεις, αντίστοιχα:

$k_{5\%WCNM} > k_{15\%WCNM} > k_{6.5\%WCNM} > k_{1\%WCNM} > k_{10\%WCNM} > k_{8\%WCNM} > k_{WO_3 \text{ ίνες}} > k_{g-C_3N_4M} \text{ (φαινόλη)},$

$k_{6.5\%WCNM} > k_{5\%WCNM} > k_{10\%WCNM} > k_{1\%WCNM} > k_{15\%WCNM} > k_{8\%WCNM} > k_{WO_3 \text{ ίνες}} > k_{g-C_3N_4M} \text{ (φαινολικές ενώσεις)},$

$k_{5\%WCNM} > k_{6.5\%WCNM} > k_{1\%WCNM} > k_{10\%WCNM} > k_{15\%WCNM} > k_{8\%WCNM} > k_{g-C_3N_4M} > k_{WO_3 \text{ ίνες}} [Cr(VI)].$

Το υλικό 5%WCNM παρουσιάζει τις υψηλότερες σταθερές ταχύτητας που αφορούν την οξειδωση της φαινόλης και την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) στο δυαδικό σύστημα ρύπων. Ο καταλύτης 6.5%WCNM παρουσιάζει την υψηλότερη κινητική που αφορά στην οξειδωση των ολικών φαινολικών ενώσεων.

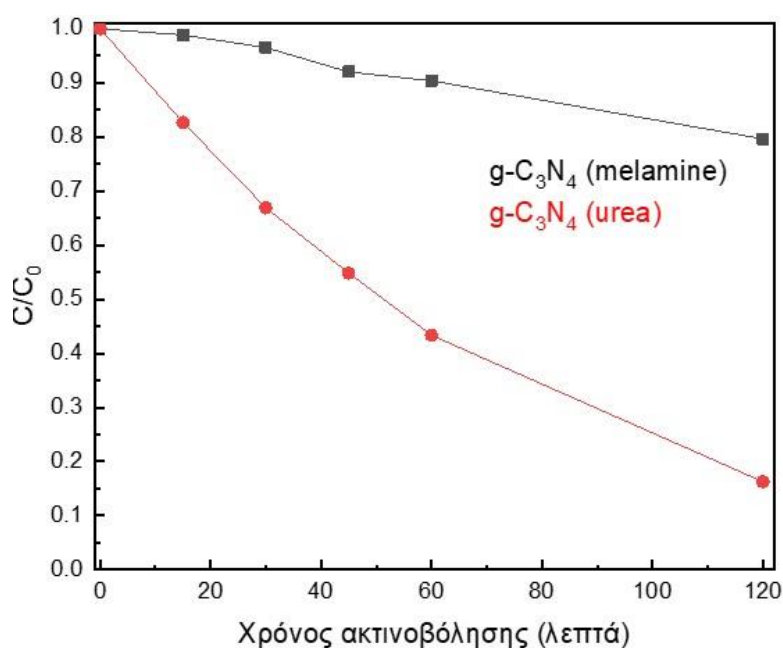
Ακόμα, υπολογίστηκαν οι κινητικές που αφορούν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση των συνολικών φαινολικών ενώσεων και την αναγωγή του Cr(VI) χρησιμοποιώντας τον συντιθέμενο καταλύτη 6.5%WCNM_p. Ο σύνθετος καταλύτης 6.5%WCNM_p παρασκευάστηκε από το εμπορικό οξείδιο του βολφραμίου (με μέγεθος σφαιρικών σωματιδίων < 100nm) και παρουσίασε ελαφρώς χαμηλότερες κινητικές από ότι ο καταλύτης 6.5%WCNM ($k_{6.5\%WCNM} > k_{6.5\%WCNM_p}$ για τις ολικές φαινολικές ενώσεις και $k_{6.5\%WCNM} > k_{6.5\%WCNM_p}$ για το Cr(VI)). Η μονοδιάστατη δομή (1D) των ινών και των σωλήνων (fibers και tubes) συγκριτικά με την μηδενική διάσταση (0D) των σωματιδίων (particles) διαθέτουν το πλεονέκτημα να έχουν υψηλότερη αναλογία επιφάνειας προς όγκο. Η ύπαρξη μονοδιάστατων υλικών (1D) σε ετεροδομές έχουν σαν αποτέλεσμα την μείωση του γρήγορου επανασυνδυασμού του ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου, να επιφέρουν ακόμα μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια άρα και περισσότερες ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη και κατά συνέπεια γρηγορότερες κινητικές.

Τέλος, συγκρίνοντας τις κινητικές των καταλυτών που αφορούν την οξειδωση της φαινόλης και των ολικών φαινολικών ενώσεων στα μονά και στα δυαδικά συστήματα παρατηρείται ότι οι κινητικές όλων των καταλυτών στα δυαδικά συστήματα είναι γρηγορότερες από ότι στα μονά συστήματα, λόγω της δέσμευσης των ηλεκτρονίων (e^-) από το Cr(VI) για την αναγωγή

του που οδηγεί σε περιορισμένο ανασυνδυασμό των φορέων φορτίου οπών (h^+) και ηλεκτρονίων (e^-)

10.9.2. Κινητικές διάσπασης φαινόλης, συνολικών φαινολικών ενώσεων και εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) με καταλύτες $WO_3/g-C_3N_4M$.

Στο Σχήμα 10.24 παρουσιάζονται οι κινητικές διάσπασης της φαινόλης που αφορούν τα υλικά $g-C_3N_4M$ και $g-C_3N_4U$ στο μονό σύστημα ρύπων, ενώ στον Πίνακα 10.8 παρουσιάζονται οι σταθερές ταχύτητας [k (min^{-1})], οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής [t (min)] και οι συντελεστές συσχέτισης (R^2), αντίστοιχα.



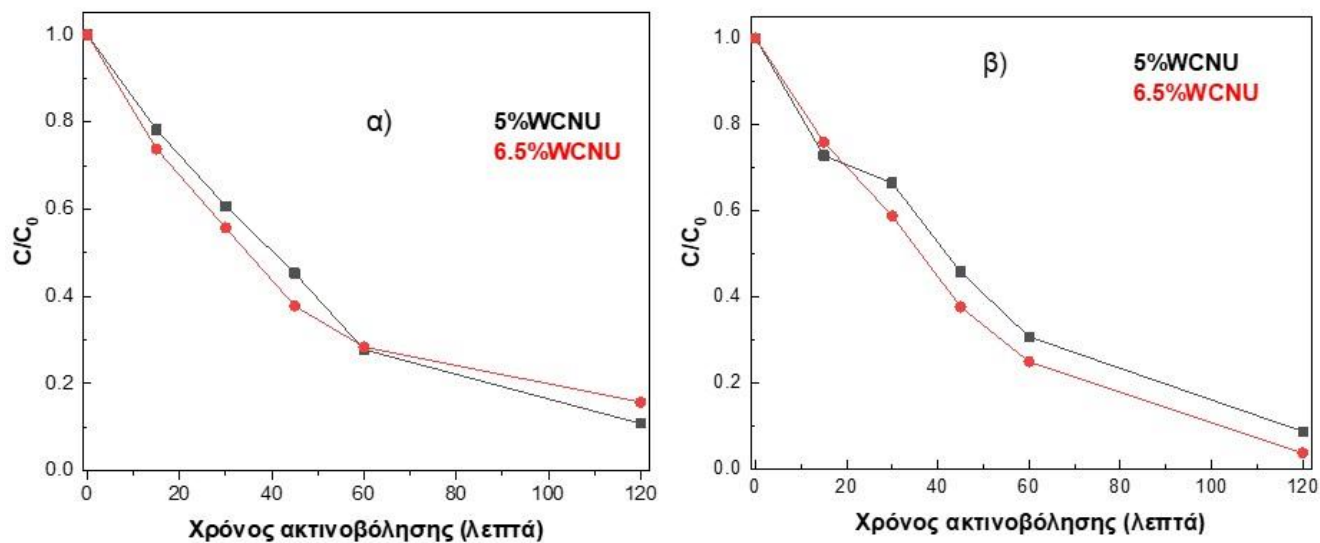
Σχήμα 10.24. Κινητικές φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαινόλης από το γραφιτικό νιτρίδιο με διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις στο μονό σύστημα ρύπων ($\lambda > 300nm$, $I = 500 Wm^{-2}$).

Πίνακας 10.8 Παράμετροι κινητικών (φαινόμενη σταθερά ταχύτητας $k(\text{min}^{-1})$, χρόνος ημιπεριόδου ζωής ($t_{1/2}$) και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης φαινόλης στο μονό σύστημα ρύπων παρουσία γραφιτικού νιτριδίου ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{M}$ και $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{U}$).

ΜΟΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΦΑΙΝΟΛΗ			
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	k (min⁻¹)	t_{1/2} (min)	R²
g-C₃N₄M (melamine)	0.0018	382.9	0.9889
g-C₃N₄U (urea)	0.0147	47.2	0.9972

Τα φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν για την διερεύνηση της δραστηριότητας των καταλυτών $g\text{-C}_3\text{N}_4$ σε σχέση με τις πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεσή τους. Με βάση τα αποτελέσματα των κινητικών φαίνεται ότι η κινητική του υλικού $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{U}$ (με χρήση της ουρίας) είναι 8 φορές μεγαλύτερη από την κινητική του υλικού $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{M}$ (με χρήση μελαμίνης). Για τον παραπάνω λόγο, τα σύνθετα υλικά που επιλέχθηκαν για την διερεύνηση της απόδοσή τους ως προς την φωτοκαταλυτική απομάκρυνση της φαρμακευτικής ένωσης valsartan και του εντομοκτόνου clothianidin, συντέθηκαν με την χρήση του $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{U}$ (ουρία). Επιπλέον, φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν παρουσία των δύο αποδοτικότερων καταλυτών, δηλαδή οι 5%WCNU και 6.5%WCNU, σε δυαδικό σύστημα ρύπων φαινόλης-χρωμίου. Το υλικό 6.5%WCNU παρουσιάζει τις υψηλότερες σταθερές ταχύτητας που αφορούν την οξειδωση της φαινόλης και την αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) στο δυαδικό σύστημα ρύπων συγκριτικά με τον καταλύτη 5%WCNU.

Στα Σχήματα 10.25 α) και β) παρουσιάζονται οι κινητικές διάσπασης της φαινόλης και η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στο δυαδικό σύστημα ρύπων, ενώ στον Πίνακα 10.9. παρουσιάζονται οι σταθερές ταχύτητας [$k(\text{min}^{-1})$], οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής [$t(\text{min})$] και οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) για τις κινητικές πρώτης τάξης, αντίστοιχα.



Σχήμα 10.25. Κινητικές φωτοκαταλυτικής διάσπασης (α) της φαινόλης και (β) φωτοκαταλυτικής αναγωγής του χρωμίου Cr(VI) σε δυαδικό σύστημα ρύπων φαινόλης-χρωμίου ($\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500\text{ Wm}^{-2}$).

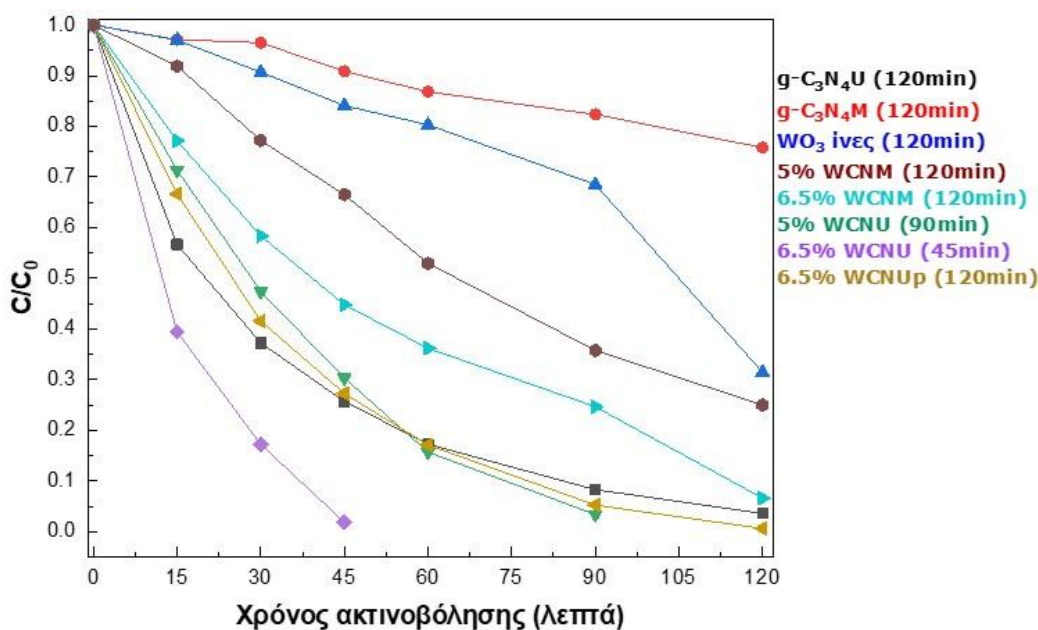
Πίνακας 10.9. Παράμετροι κινητικών (φαινόμενη σταθερά ταχύτητας $k(\text{min}^{-1})$, χρόνος ημιπεριόδου ζωής ($t_{1/2}$) και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης φαινόλης και της αναγωγής του χρωμίου στο δυαδικό σύστημα ρύπων.

Δυαδικό σύστημα	ΦΑΙΝΟΛΗ			ΧΡΩΜΙΟ			
	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
5%WCNU		0.0194	35.7	0.9896	0.0196	35.3	0.9781
6.5%WCNU		0.0210	33.1	0.9980	0.0256	27.1	0.9799

10.9.3. Κινητικές διάσπασης της φαρμακευτικής ένωσης valsartan και του εντομοκτόνου clothianidin.

Η ικανότητα των συντιθέμενων καταλυτών μελετήθηκε ως προς την φωτοκαταλυτική απομάκρυνση της φαρμακευτικής ένωσης βαλσαρτάνη (valsartan) και του εντομοκτόνου clothianidin. Οι καταλύτες που επιλέχθηκαν να διερευνηθούν ως προς την φωτοκαταλυτική τους ικανότητα είναι τα υλικά αναφοράς δηλαδή οι ίνες WO_3 , το $g-C_3N_4M$, το $g-C_3N_4U$ αλλά και τα υλικά που παρουσιάζουν τις υψηλότερες κινητικές στο δυαδικό σύστημα ρύπων φαινόλης-χρωμίου, δηλαδή τα υλικά 5%WCNM, 6.5%WCNM, 5%WCNU και 6.5%WCNU. Τα φωτοκαταλυτικά πειράματα διεξήχθησαν με σκοπό την διερεύνηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών ανάλογα με την πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση τους αλλά και του ίδιου του $g-C_3N_4$.

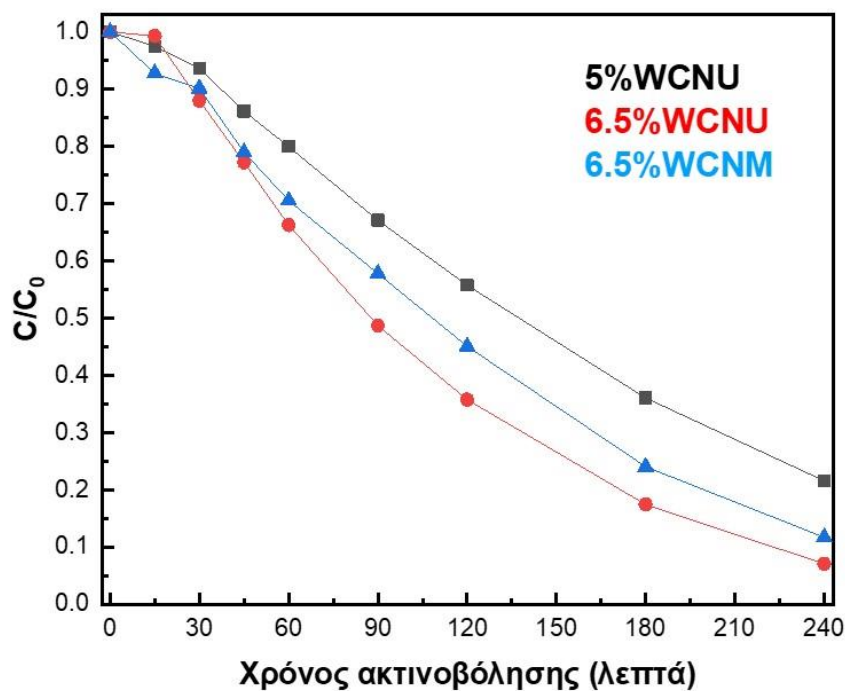
Στα Σχήματα 10.26 και 10.27 παρουσιάζονται οι κινητικές διάσπασης της φαρμακευτικής ένωσης valsartan και του παρασιτοκτόνου clothianidin, ενώ στους Πίνακες 10.10 και 10.11 παρουσιάζονται οι σταθερές ταχύτητας [k (min^{-1})], οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής [t (min)] και οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) για τις κινητικές πρώτης τάξης, αντίστοιχα.



Σχήμα 10.26. Κινητικές φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαρμακευτικής ένωσης valsartan ($\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500 \text{ Wm}^{-2}$).

Πίνακας 10.10. Παράμετροι κινητικών (φαινόμενη σταθερά ταχύτητας $k(\text{min}^{-1})$, χρόνος ημιπεριόδου ζωής ($t_{1/2}$) και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της φαρμακευτικής ένωσης valsartan.

VALSARTAN			
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Ίνες WO_3	0.0067	103.4	0.8407
g-$\text{C}_3\text{N}_4\text{M}$	0.0022	315	0.9905
g-$\text{C}_3\text{N}_4\text{U}$	0.0283	24.5	0.9826
5%WCNM	0.0111	62.4	0.9875
6.5%WCNM	0.0195	35.5	0.9892
5%WCNU	0.0335	20.7	0.9766
6.5%WCNU	0.0782	8.9	0.9878
6.5%WCNU_p	0.0367	18.9	0.9864



Σχήμα 10.27. Κινητικές φωτοκαταλυτικής διάσπασης του clothianidin ($\lambda > 300\text{nm}$, $I = 500\text{ Wm}^{-2}$).

Πίνακας 10.11. Παράμετροι κινητικών (φαινόμενη σταθερά ταχύτητας $k(\text{min}^{-1})$, χρόνος ημιπεριόδου ζωής ($t_{1/2}$) και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του εντομοκτόνου clothianidin.

CLOTHIANIDIN			
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
5%WCNU	0.0057	121.6	0.9785
6.5%WCNU	0.0099	70.0	0.9752
6.5%WCNM	0.0080	86.6	0.9770

Οι κινητικές που αφορούν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της valsartan και του clothianidin αυξάνονται σύμφωνα με τις παρακάτω ακολουθίες (1) και (2), αντίστοιχα:

$$k_{6.5\%WCNU} > k_{6.5\%WCNU_p} > k_{5\%WCNU} > k_{g-C_3N_4U} > k_{6.5\%WCNM} >$$

$$k_{5\%WCNM} > k_{g-C_3N_4M} > k_{WO_3} \text{ ίνες (1) και}$$

$$k_{6.5\%WCNU} > k_{6.5\%WCNM} > k_{5\%WCNU} \text{ (2).}$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, το υλικό 6.5%WCNU παρουσιάζει τις υψηλότερες σταθερές ταχύτητας που αφορούν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαρμακευτικής ένωσης valsartan και του clothianidin.

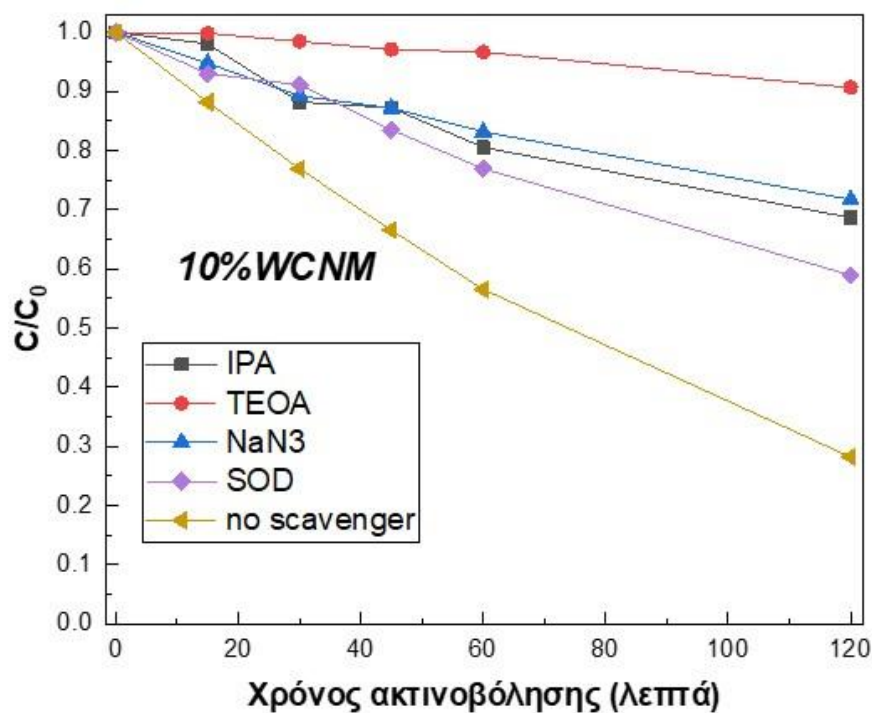
Ακόμα, υπολογίστηκαν οι κινητικές που αφορούν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της valsartan, χρησιμοποιώντας τον συντιθέμενο καταλύτη 6.5%WCNU_p. Ο σύνθετος καταλύτης 6.5%WCNU_p παρασκευάστηκε από το εμπορικό οξειδίο του βολφραμίου (με μέγεθος σφαιρικών σωματιδίων < 100nm) και παρουσίασε χαμηλότερη κινητική από ότι ο καταλύτης 6.5%WCNU ($k_{6.5\%WCNU} > k_{6.5\%WCNU_p}$) λόγω της μηδενικής διάστασης (0D) της δομής των σφαιρικών σωματιδίων συγκριτικά με την μονοδιάστατη δομή (1D) των ινών WO₃ όπως και στην περίπτωση του δυαδικού συστήματος φαινόλης-χρωμίου.

Τέλος, σε όλες τις περιπτώσεις των υλικών που μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική τους ικανότητα, τα αποτελέσματα των κινητικών έδειξαν ότι η χρήση της ουρίας ως πρόδρομη ένωση για την σύνθεση του γραφιτικού νιτριδίου αλλά και των σύνθετων καταλυτών επιφέρει γρηγορότερες κινητικές διάσπασης των επιλεγμένων ρύπων.

10.10. Προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των σύνθετων υλικών WO₃/g-C₃N₄

Αρχικά, η διερεύνηση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού πραγματοποιήθηκε μέσω φωτοκαταλυτικών πειραμάτων παρουσία παρεμποδιστών για τον καταλύτη 10%WCNM. Η ισοπροπανόλη (IPA), η τριαιθανολαμίνη (TEOA), το αζίδιο του νατρίου (NaN₃) και το υπεροξειδίο της δισμουτάσης (SOD) μπορούν να δράσουν ως παγίδες των ριζών

υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$), των θετικών οπών (h^+), του οξυγόνου απλής κατάστασης ($^1\text{O}_2$) και των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) και των ριζών υπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\cdot-}$), αντίστοιχα. Στο Σχήμα 10.28 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των κινητικών του καταλύτη 10%WCNM παρουσία των αποσβεστών, ενώ στον Πίνακα 10.12 παρουσιάζονται οι σταθερές ταχύτητας [k (min^{-1})] και οι συντελεστές συσχέτισης (R^2). Μετά την προσθήκη των παγίδων IPA, NaN_3 , SOD και TEOA οι κινητικές αποδόμησης της φαινόλης μειώθηκαν κατά 68%, 71%, 57% και 92%, αντίστοιχα. Οι κινητικές αποδόμησης της φαινόλης παρουσία των IPA και NaN_3 είναι σχεδόν οι ίδιες, υποδεικνύοντας ότι το $^1\text{O}_2$ (singlet oxygen) δεν παίζει σημαντικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική διεργασία. Επιπρόσθετα, το υψηλό ποσοστό αποδόμησης της φαινόλης παρουσία της παγίδας SOD υποδηλώνει τον σχηματισμό των ριζών υπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\cdot-}$) και τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των οπών με τα ηλεκτρόνια καθώς τα ηλεκτρόνια δεσμεύονται από το μοριακό οξυγόνο.



Σχήμα 10.28. Κινητικές φωτοκαταλυτικών πειραμάτων παρουσία παγίδων των $\cdot\text{OH}$, h^+ και $\text{O}_2^{\cdot-}$.

Πίνακας 10.12. Παράμετροι κινητικών (φαινόμενη σταθερά ταχύτητας $k(\text{min}^{-1})$, χρόνος ημιπεριόδου ζωής ($t_{1/2}$) και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της φαινόλης παρουσία παγίδων.

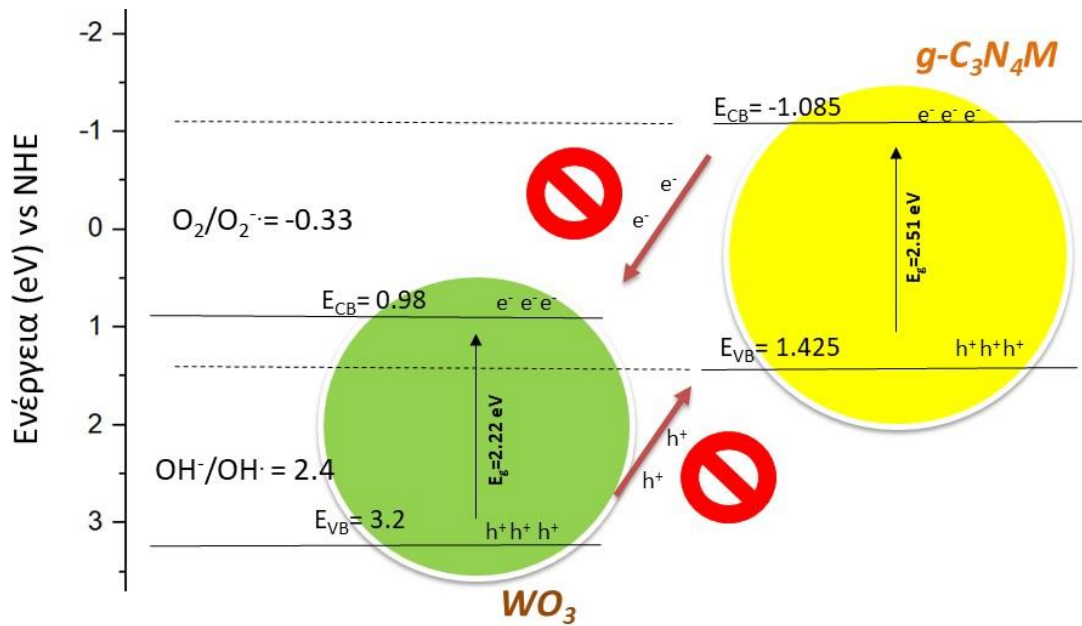
ΠΑΓΙΔΕΣ		ΦΑΙΝΟΛΗ	
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ		k	R^2
10%WCNM		(min^{-1})	
IPA		0.0032	0.9723
TEOA		0.0007	0.9735
NaN_3		0.0029	0.9895
SOD		0.0043	0.9896

Επιπλέον, σύμφωνα με τα πειράματα φθορισμομετρίας που έγιναν, μετά από 120 λεπτά φωτοβόλησης οι συγκεντρώσεις των ριζών υδροξυλίου $\bullet\text{OH}$ για τους καταλύτες $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{M}$, WO_3 και 10%WCNM υπολογίστηκαν στα 0.5 μM , 1.6 μM and 2.6 μM , αντίστοιχα. Γενικά, η παρουσία των παγίδων έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης των καταλυτών που αφορούν στην αποδόμηση της φαινόλης, εξάγοντας το συμπέρασμα ότι τα κυριότερα είδη που συμμετέχουν στην φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι τα ακόλουθα $\bullet\text{OH}$, h^+ and $\text{O}_2^{\bullet-}$.

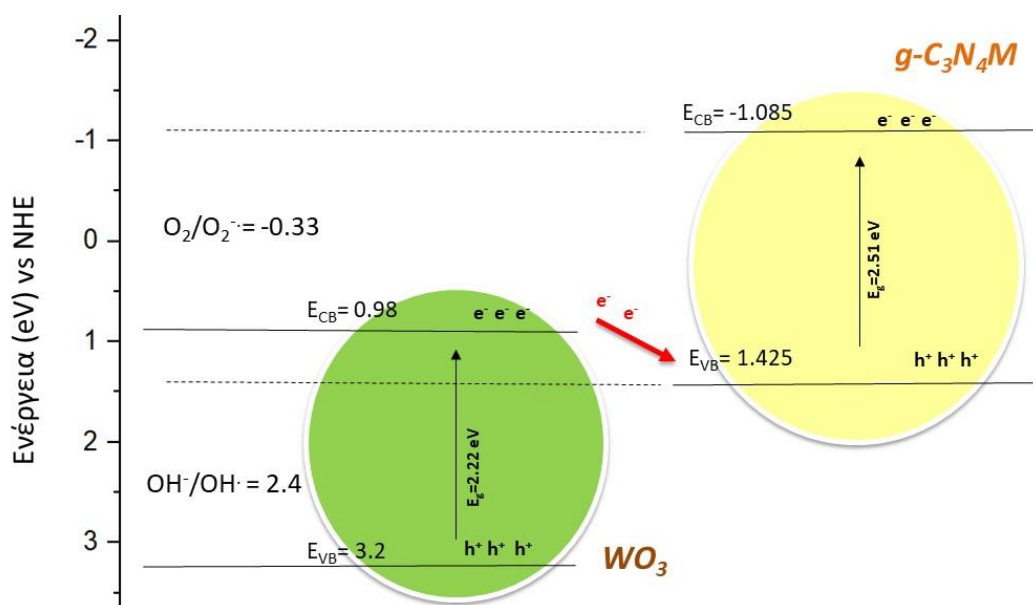
Αρχικά, εξετάστηκε η παραδοχή του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού τύπου II (Type II) (Σχήμα 10.29). Σε αυτήν την περίπτωση, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια θα μεταπηδούσαν από την ζώνη αγωγιμότητας (CB) του γραφιτικού νιτριδίου $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{M}$ στην ζώνη αγωγιμότητας (CB) του οξειδίου του βολφραμίου (WO_3) και οι οπές θα μεταφέρονταν από την ζώνη σθένους (VB) του WO_3 στην ζώνη σθένους (VB) του $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Ωστόσο, σε αυτό το σενάριο τα συσσωρευμένα/συγκεντρωμένα ηλεκτρόνια στην CB του WO_3 δεν θα μπορούσαν να ανάγουν τα O_2 προς δημιουργία ριζών υπεροξειδίου $\text{O}_2^{\bullet-}$ [WO_3 $E_{\text{CB}} = + 0.98$ eV και $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ (-0.33 eV vs NHE)] και οι συγκεντρωμένες/συσσωρευμένες οπές (h^+) δεν θα μπορούσαν να

οξειδώσουν τα ιόντα (OH^-) ή το νερό (H_2O) προς δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) [$g\text{-C}_3\text{N}_4\text{M}$, $E_{\text{VB}} = + 1.425 \text{ eV}$, $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ (+1.99 eV vs NHE), $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ (+2.4 eV vs NHE)] λόγω διαφοράς δυναμικών. Ο σχηματισμός όμως $\cdot\text{OH}$ και $\text{O}_2^{\cdot-}$ αποδείχθηκε από τα πειράματα αποσβεστών και φθορισμομετρίας.

Συνεπώς, ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός Τύπου II (Type II) για τα σύνθετα υλικά ($\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{M}$) απορρίπτεται.



Σχήμα 10.29. Γραφική απεικόνιση μεταφοράς και διαχωρισμού φορτίων των σύνθετων φωτοκαταλυτών σύμφωνα με τον μηχανισμό Τύπου II (Type II).



Σχήμα 10.30. Γραφική απεικόνιση μεταφοράς και διαχωρισμού φορτίων των σύνθετων φωτοκαταλυτών σύμφωνα με τον μηχανισμό άμεσου Z-σχήματος (direct Z-scheme).

Από την άλλη μεριά, ο σχηματισμός και η συμμετοχή των OH^\bullet και $\text{O}_2^{\bullet -}$ στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση, βασισμένη στα πειράματα των παγίδων, της φθορισμομετρίας αλλά και τον υπολογισμό των στιβάδων σθένους και αγωγιμότητας του WO_3 και $\text{g-C}_3\text{N}_4$ αποδεικνύουν τον άμεσο μηχανισμό Z-σχήματος (direct Z-scheme) (Σχήμα 10.30).

Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της στοιβάδας αγωγιμότητας (CB) του $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{M}$ και της στοιβάδας αγωγιμότητας (CB) του WO_3 υπολογίζεται στα 2.0 eV, τιμή η οποία είναι παραπάνω από 4 φορές μεγαλύτερη από την τιμή που προκύπτει από την ενεργειακή διαφορά της στοιβάδας σθένους (VB) του $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{M}$ και της στοιβάδας αγωγιμότητας (CB) του WO_3 δηλαδή, 0.44 eV, οδηγώντας τα ηλεκτρόνια (e^-) να ακολουθήσουν την διαδρομή από την στοιβάδα αγωγιμότητας (CB) του WO_3 στην στοιβάδα σθένους (VB) του $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{M}$. Συνεπώς, οι θετικές οπές (h^+) και τα ηλεκτρόνια (e^-) θα συσσωρεύονται στην στοιβάδα σθένους (VB) του WO_3 και την στοιβάδα αγωγιμότητας (CB) του $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{M}$, αντίστοιχα.

Με βάση τα παραπάνω, ο πιθανός φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των σύνθετων υλικών είναι ο άμεσος Z-scheme (direct Z-scheme) (Σχήμα 10.30.). Περιγράφοντας τον μηχανισμό αυτό, οι φωτοπαραγόμενες οπές (h^+) του WO_3 έχουν την τάση να παραμένουν στην στοιβάδα σθένους του (VB) του, ενώ τα ηλεκτρόνια (e^-) της στοιβάδας αγωγιμότητας (CB) κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία έχουν την τάση να

μεταφέρονται/μεταπηδούν στην στοιβάδα σθένους (VB) του γραφιτικού νιτριδίου ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{M}$). Με αυτόν τον τρόπο, οι φωτοπαραγόμενες οπές (h^+) στην στοιβάδα σθένους (valence band, VB) του WO_3 έχουν το υψηλότερο δυναμικό οξειδωσης για την αποτελεσματικότερη οξειδωση της φαινόλης κατά την διεργασία της φωτοκατάλυσης, ενώ ταυτόχρονα τα ηλεκτρόνια (e^-) της στοιβάδας αγωγιμότητας (conduction band, CB) του γραφιτικού νιτριδίου ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{M}$) έχουν το υψηλότερο δυναμικό αναγωγής ως προς την αποδοτικότερη αναγωγή Cr(VI) .

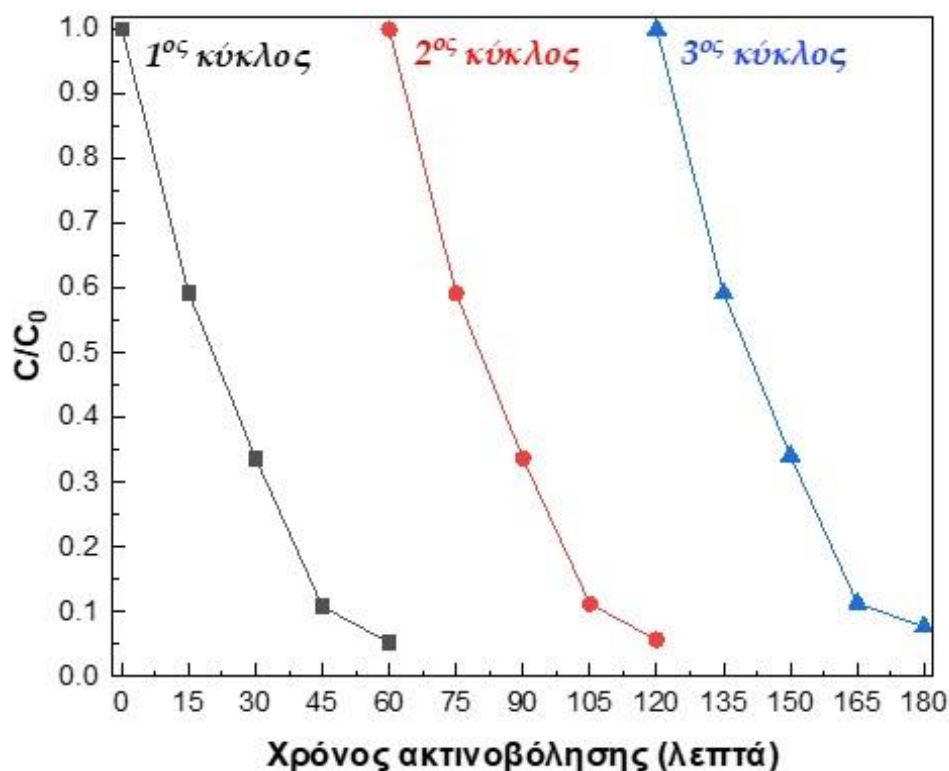
10.11. Επαναχρησιμοποίηση καταλυτών

Μία σημαντική πτυχή της φωτοκατάλυσης είναι η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του ίδιου καταλύτη για περισσότερους φωτοκαταλυτικούς κύκλους.

Για την μελέτη της σταθερότητας και της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών, η διαδικασία της φωτοβόλησης και οι χρόνοι που έγιναν οι δειγματοληψίες από τον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας δεν μεταβλήθηκαν σε σχέση με τα αρχικά πειράματα. Ακόμα, η συγκέντρωση του διαλύματος, του καταλύτη και των συνολικών φαινολικών ενώσεων δεν μεταβλήθηκαν. Επιλέχθηκε να μελετηθεί το υλικό 6.5%WCNM που παρουσίασε την υψηλότερη δραστηριότητα στην οξειδωση των συνολικών φαινολικών ενώσεων στο δυαδικό σύστημα ρύπων.

Η ανάκτηση του υλικού 6.5%WCNM για κάθε φωτοκαταλυτικό κύκλο έγινε με τον ακόλουθο τρόπο. Μετά την φωτοβόληση του εκάστοτε διαλύματος, το αιώρημα φυγοκεντρείται για 30 λεπτά. Έπειτα, ακολουθεί η απόρριψη της υπερκείμενης φάσης και η έκπλυση του καταλύτη με προσθήκη δισαπεσταγμένου νερού (10mL), ανάδευση σε συσκευή vortex για 1 λεπτό και φυγοκέντρωση στις 4400 στροφές (rpm). Το υλικό παραλαμβάνεται και ξηραίνεται στους 100°C σε πυριαντήριο και εν συνεχεία χρησιμοποιείται στον επόμενο φωτοκαταλυτικό κύκλο.

Στο Σχήμα 10.31 παρουσιάζεται η κινητική της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNM για τρεις διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους.



Σχήμα 10.31. Κινητική φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των ολικών φαινολικών ενώσεων παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNM σε τρεις διαδοχικούς κύκλους.

Πίνακας 10.13. Παράμετροι κινητικών (φαινόμενη σταθερά ταχύτητας $k(\text{min}^{-1})$, χρόνος ημιπεριόδου ζωής ($t_{1/2}$) και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των ολικών φαινολικών ενώσεων για τρεις διαδοχικούς κύκλους.

Φωτοκαταλυτικοί κύκλοι			
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ 6.5%WCNM	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
1^{ος} Φ.Κ.	0.0469	14.8	0.9793
2^{ος} Φ.Κ.	0.0460	15.1	0.9817
3^{ος} Φ.Κ.	0.0433	16	0.9866

Στον Πίνακα 10.13 παρουσιάζονται οι φαινόμενες σταθερές ταχύτητας για τους τρεις φωτοκαταλυτικούς κύκλους του υλικού 6.5%WCNM, οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής του ρύπου, καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης. Οι κινητικές αποδόμησης των ολικών φαινολικών ενώσεων για τον πρώτο, δεύτερο και τρίτο φωτοκαταλυτικό κύκλο είναι 0.0469 min^{-1} , 0.0460 min^{-1} και 0.0433 min^{-1} , αντίστοιχα.

Συγκρίνοντας τις σταθερές ταχύτητας του 1^{ου} με του 3^{ου} φωτοκαταλυτικού κύκλου συμπεραίνουμε ότι η αποδοτικότητα (k) του καταλύτη 6.5%WCNM μειώνεται κατά 7.6% από τον πρώτο στον τρίτο φωτοκαταλυτικό κύκλο.

$$(k_1 - k_3) / k_1 * 100 = 7.6\%$$

Ακόμα, συγκρίθηκαν οι σταθερές ταχύτητας του 2^{ου} με του 3^{ου} φωτοκαταλυτικού κύκλου. Η αποδοτικότητα του καταλύτη μειώνεται κατά 5.8% από τον δεύτερο στον τρίτο.

$$(k_2 - k_3) / k_2 * 100 = 5.8\%$$

10.12. Προσδιορισμός των προϊόντων μετασχηματισμού (transformation products, TP) της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της valsartan (VAL) και προτεινόμενα μονοπάτια αποδόμησης.

Τα προϊόντα μετασχηματισμού που σχηματίστηκαν κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της φαρμακευτικής ένωσης valsartan (VLS) με χρήση του καταλύτη 6.5%WCNU, ανιχνεύθηκαν με χρήση υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης, συζευγμένη με φασματομετρία μάζας υψηλής ακρίβειας και διακριτικής ικανότητας (UHPLC-LTQ-ORBITRAP) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.14.

Πίνακας 10.14 Προϊόντα μετασχηματισμού κατά την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της φαρμακευτικής ουσίας valsartan.

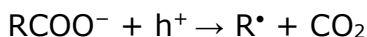
VALSARTAN					
TPs	Rt	(M+H)⁺/(M+Na)⁺ (M-H)⁻*	Χημικός τύπος	Δ(ppm)	RDB
VLS	13.21	436.2334	C₂₄H₃₀O₃N₅	-2.032	12.5
		458.2143	C₂₄H₂₉O₃N₅Na	-4.236	12.5
TP1	11.21	392.2430	C₂₃H₃₀ON₅	0.963	11.5
		414.2251	C₂₃H₂₉ON₅Na	-2.708	11.5
TP2	13.80	406.2217	C₂₃H₂₈O₂N₅	-0.362	12.5
		428.2042	C₂₃H₂₇O₂N₅Na	-2.514	12.5
TP3	11.96	336.1810	C₁₉H₂₂ON₅	-2.549	11.5
		358.1628	C₁₉H₂₁ON₅Na	-2.852	11.5
TP4	8.78	356.1341	C₁₇H₁₈O₄N₅	-2.151	11.5
		378.1166	C₁₇H₁₇O₄N₅Na	-1.759	11.5
TP5	10.07	267.0871	C₁₄H₁₁O₂N₄	-2.067	11.5
		289.0685	C₁₄H₁₀O₂N₄Na	-2.480	11.5
TP6	9.33	202.1433	C₁₀H₂₀O₃N	-0.490	1.5
		224.1249	C₁₀H₁₉O₃NNa	-0.635	1.5
TP7		450.2148*	C₂₄H₂₈O₄N₅	-0.172	13.5

Από τη μελέτη ταυτοποίησης των προϊόντων μετασχηματισμού της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της valsartan προσδιορίστηκαν 7 προϊόντα μετασχηματισμού (TPs).

Τα ψευδομοριακά ιόντα της μητρικής ένωσης (VLS) παρουσία ενός υδρογόνου και ενός ατόμου νατρίου, [M+H]⁺ και [M+Na]⁺ παρατηρήθηκαν αντίστοιχα στα m/z 436.2336 (C₂₄H₃₀O₃N₅⁺) και 458.2145 (C₂₄H₂₉O₃N₅Na⁺).

Οι θετικές οπές (h⁺) αντιδρούν κυρίως με πλούσιες σε ηλεκτρόνια μάζες των οργανικών μορίων μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση της VAL, τέτοιες θέσεις πλούσιων σε ηλεκτρόνια λειτουργικών ομάδων είναι οι ομάδες φαινυλίου και τετραζόλης καθώς και οι ομάδες καρβοξυλικού οξέος και τριτοταγούς αμίνης.

Το TP1, με $[M+H]^+$ στα m/z 392.22437 διαφέρει κατά 44 amu λιγότερο από το μητρικό φάρμακο και ο αντίστοιχος χημικός τύπος ($C_{23}H_{30}ON_5^+$) υποδεικνύει την απώλεια $-COOH$. Ο σχηματισμός του TP1 μπορεί να αιτιολογηθεί μέσω μιας αποκαρβοξυλίωσης photo-Kolbe σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



Το TP2 με $[M+H]^+$ στα m/z 406.2227 παρουσιάζει διαφορά 30 amu από την μητρική ένωση και αποδόθηκε σε παράγωγο κετόνης, ενώ το TP3 με $[M+H]^+$ στα m/z 336.1810 αποδόθηκε στο N-((2t-(1H-τετραζόλ-5-υλ)διφαινυλ-4-υλ)μεθυλ) πενταναμίδιο. Η αλκυλική ρίζα που σχηματίζεται μετά την αποκαρβοξυλίωση μπορεί να αντιδράσει γρήγορα με μοριακό οξυγόνο, οδηγώντας στο σχηματισμό υπεροξυ-ριζών. Οι υπεροξυ-ρίζες μετασχηματίζονται σε διαφορετικές αναλογίες προς τις αντίστοιχες αλκοόλες και κετόνες μέσω των μηχανισμών Russell και/ή Bennet-Summers (114), αλλά σχηματίζουν επίσης άλκοξυ-ρίζες που οδηγούν σε αλδεΐδη, καθώς και κατακερματισμό προς σχηματισμό νέων αλκυλικών ριζών (115). Ο σχηματισμός των TP2, και TP3 μπορεί να αιτιολογηθεί με τους προαναφερθέντες μηχανισμούς.

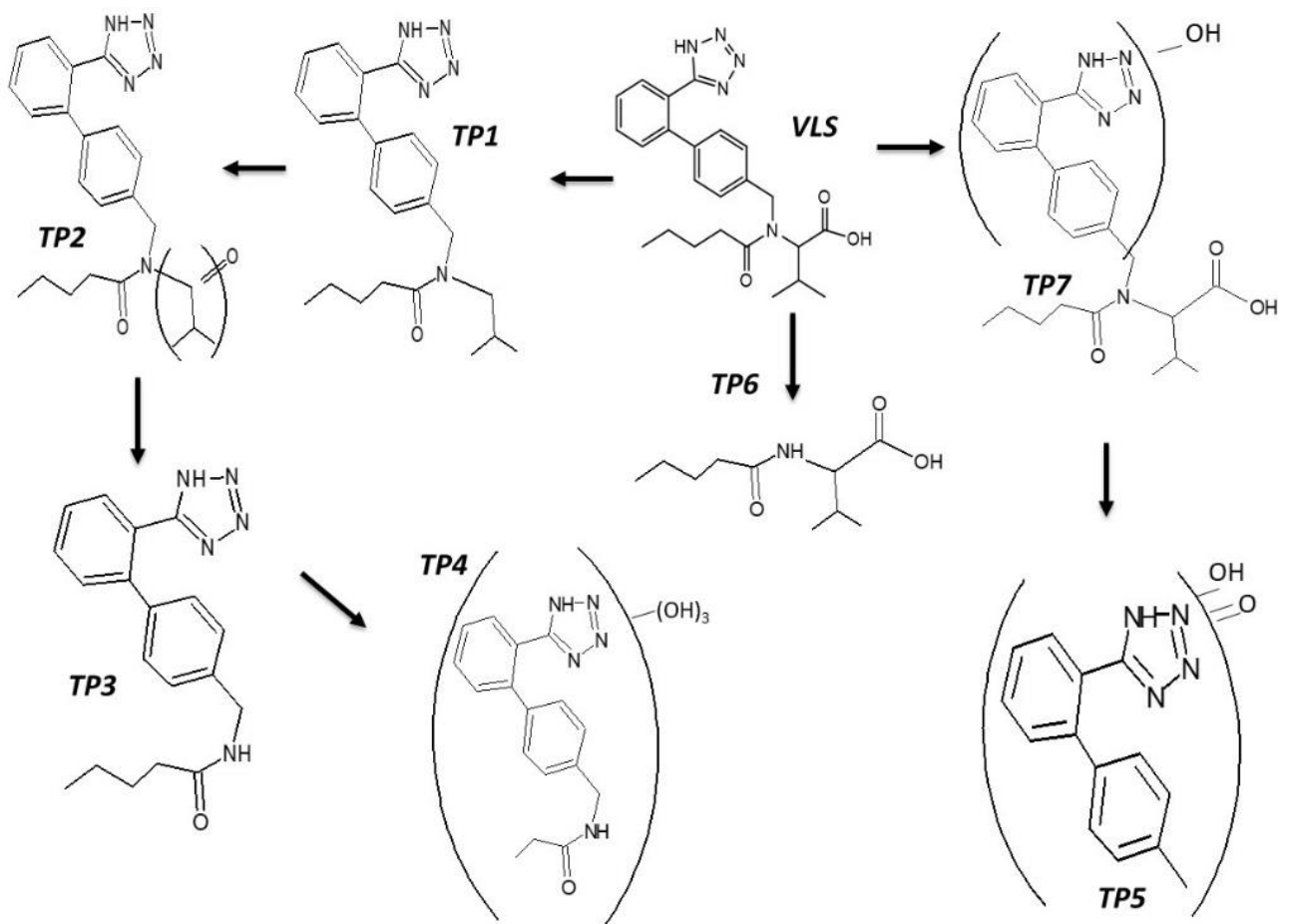
Εναλλακτικά, η προσβολή των οπών στα φαινολικά τμήματα/μέρη μέσω του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία μιας ασταθούς κατιονικής ρίζας σε άτομο άνθρακα, η οποία στη συνέχεια υδρολύεται για να παραχθεί το αντίστοιχο υδροξυπαράγωγο, OH-VLS. Κατά τον ίδιο τρόπο, η προσβολή στο τετραζολικό τμήμα μπορεί επίσης να οδηγήσει στο σχηματισμό ενός υδροξυ-αναλόγου.

Το TP7 με $[M-H]^-$ στα m/z 450.2148 διαφέρει κατά 16 amu από το VLS και αποδίδεται στα υδροξυπαράγωγα του VLS. Σε μια μελέτη ηχοχημικής (sonochemical) οξειδωσης VAL, μια διεργασία που εξελίσσεται μέσω $\cdot OH$, οι Serna-Galvis και οι συνεργάτες (116) εντόπισαν τέσσερα υδροξυ-παράγωγα της VLS στις λειτουργικές ομάδες φαινυλίου, τετραζολίου και ακυλοχλωριδίου. Η οδός της υδροξυλίωσης μπορεί να λάβει χώρα και για τα παραγόμενα ενδιάμεσα προϊόντα όπως το TP4 με $[M+H]^+$ στα m/z

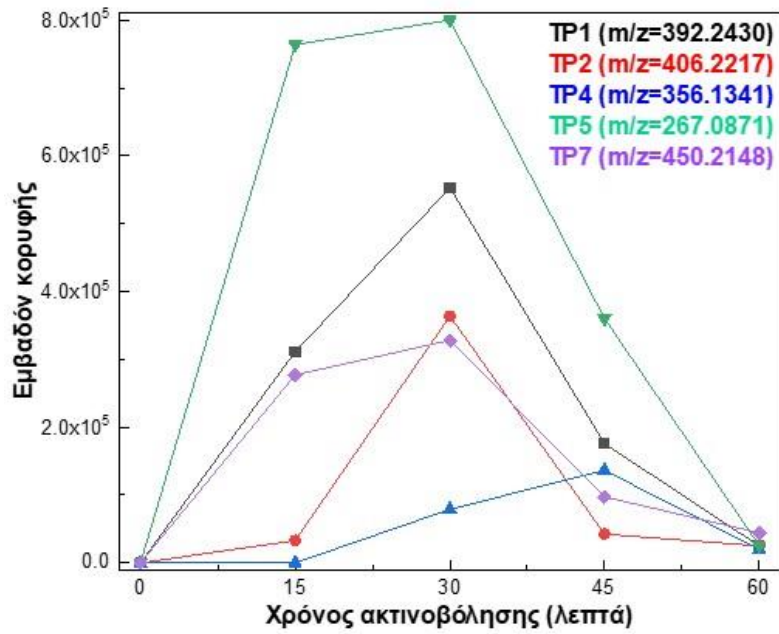
356.1341 με την απόσπαση ηλεκτρονίων (e^-), όπως δικαιολογείται και από το προφίλ εξέλιξής τους (Σχήμα 10.33).

Η οξείδωση της τριτοταγούς ομάδας αμινών, οδηγεί στον σχηματισμό μιας κατιονικής ρίζας με επίκεντρο το άζωτο (117) και μπορεί να αποτελέσει μια άλλη οδό αποδόμησης. Αυτή η ενδιάμεση κατιονική ρίζα υποβάλλεται στη συνέχεια σε σχάση C-N για τη δημιουργία των προϊόντων μετασχηματισμού TP6 και TP5 με ταυτόχρονη υδροξυλίωση. Το TP6 για $[M+H]^+$ παρουσίασε m/z 202.1433 ενώ το TP5 για $[M+H]^+$ παρουσίασε m/z 267.0868. Το TP6 στα έχει επίσης ανιχνευθεί προηγουμένως κατά την αποικοδόμηση VLS με διεργασία φωτο-ηλεκτρο-Fenton (118)

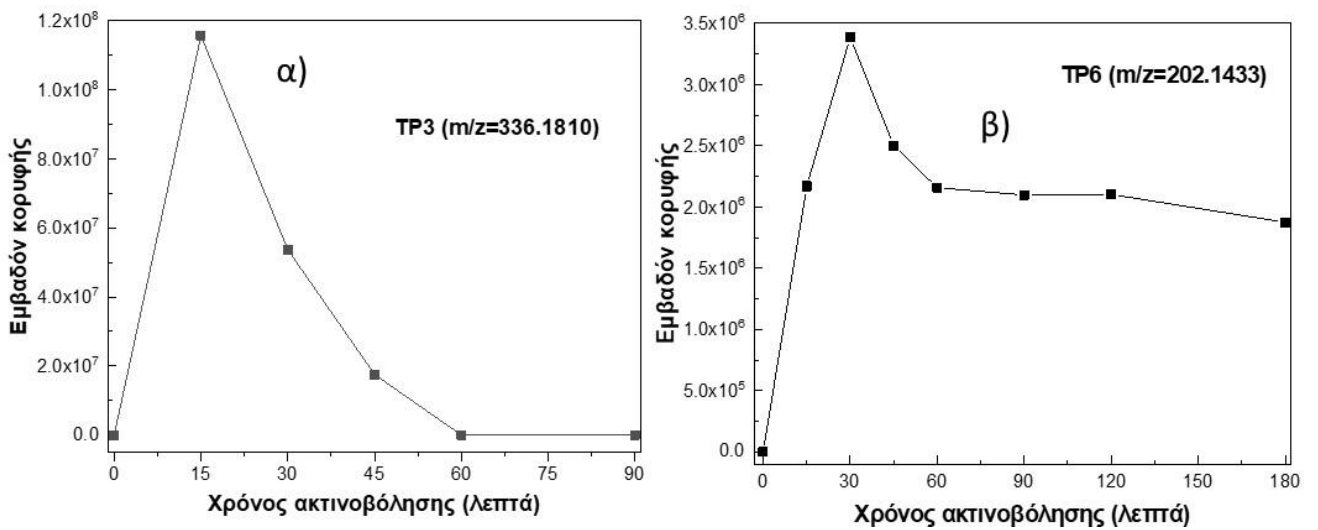
Με βάση τις μέγιστες εντάσεις των φασμάτων μάζας, ο σχηματισμός των TPs ακολούθησε την σειρά TP3 > TP6 > TP5 > TP1 > TP2 > TP7 > TP4, ενώ το χρονικό διάστημα για το σχηματισμό της μέγιστης συγκέντρωσης για σχεδόν όλα τα παραπροϊόντα είναι τα 30 λεπτά, εκτός από τα TP3 και TP4 που εμφάνισαν τις μέγιστες συγκεντρώσεις στα 15 και 45 λεπτά, αντίστοιχα (Σχήμα 10.33 και 10.34). Ως αποτέλεσμα, η αποκαρβοξυλίωση και η περαιτέρω οξείδωση μπορούν να θεωρηθούν ως η κύρια πορεία, ενώ η υδροξυλίωση και η διάσπαση C-N μπορούν να θεωρηθούν ως δευτερεύουσες πορείες. Με βάση την ταυτοποίηση των TPs, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, καθώς και την κινητική εξέλιξης των TPs, οι προτεινόμενες οδοί μετασχηματισμού συνοψίζονται στο Σχήμα 10.32. Συμπερασματικά, η αποδόμηση της VLS από τη διαδικασία φωτοκαταλυτικής οξείδωσης παρουσίας του καταλύτη 6.5%WCNU ακολούθησε τρεις κύριες οδούς (Σχήμα 10.32): (α) αποκαρβοξυλίωση με περαιτέρω οξείδωση, (β) υδροξυλίωση της διφαινυλικής ομάδας και (γ) ρήξη του δεσμού C-N στην τριτοταγή ομάδα αμίνης.



Σχήμα 10.32. Προτεινόμενες φωτοκαταλυτικές πορείες αποδόμησης της valsartan παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNU.



Σχήμα 10.33. Εξελικτικά προφίλ των παραγόμενων παραπροϊόντων TP1, TP2, TP4, TP5 και TP7.



Σχήμα 10.34. Εξελικτικά προφίλ των παραγόμενων παραπροϊόντων α) TP3 και β) TP6.

10.13. Προσδιορισμός των προϊόντων μετασχηματισμού (transformation products, TP) της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του clothianidin (CLO) και προτεινόμενα μονοπάτια αποδόμησης.

Τα προϊόντα μετασχηματισμού που σχηματίστηκαν κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του εντομοκτόνου clothianidin (CLO) με χρήση του καταλύτη 6.5%WCNU, ανιχνεύθηκαν επίσης με χρήση υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης, συζευγμένη με φασματομετρία μάζας υψηλής ακρίβειας και διακριτικής ικανότητας (UHPLC-LTQ-ORBITRAP) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.15.

Από τη μελέτη ταυτοποίησης των προϊόντων μετασχηματισμού της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του clothianidin προσδιορίστηκαν 5 προϊόντα μετασχηματισμού (TPs).

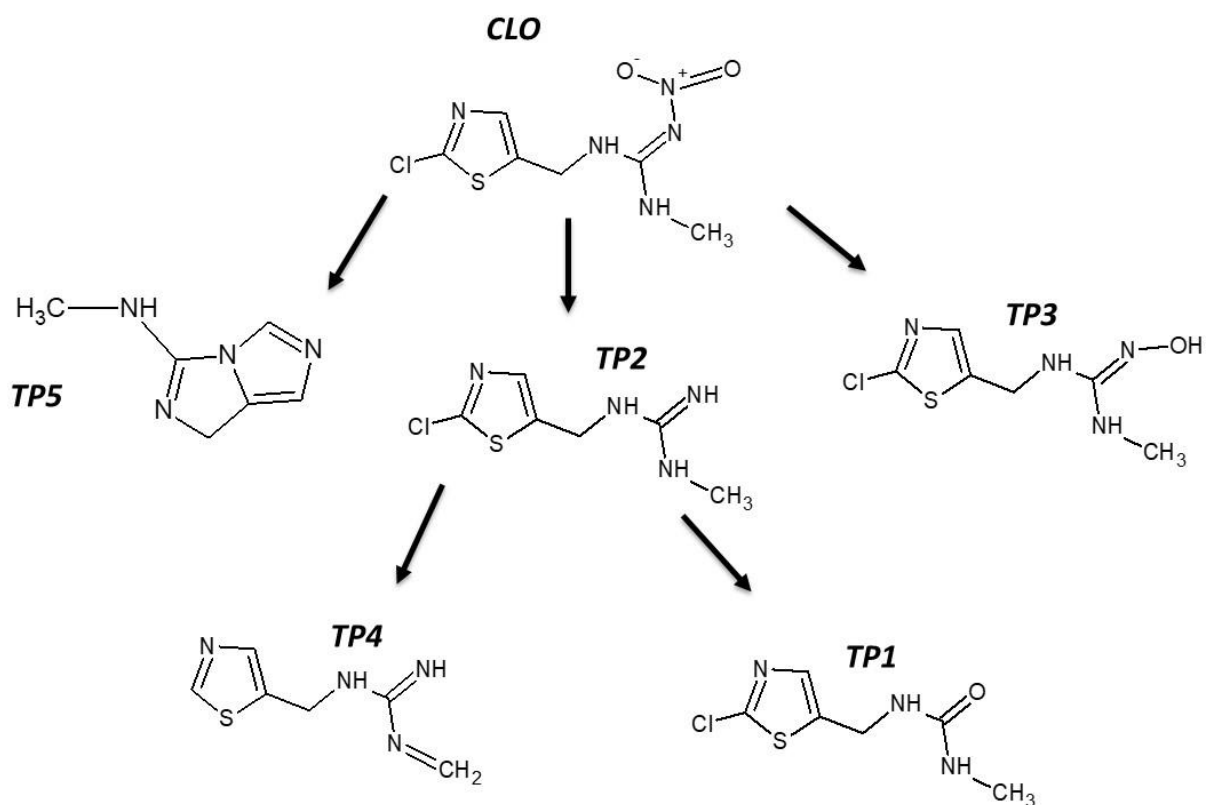
Πίνακας 10.15. Προϊόντα μετασχηματισμού κατά την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του εντομοκτόνου clothianidin.

CLOTHIANIDIN					
TPs	Rt	(M+H)⁺/(M+Na)⁺	Χημικός τύπος	Δ(ppm)	RDB
CLO	8.65	250.0155	C₆H₉O₂N₅ClS	-1.998	12.5
		271.9973	C₆H₈O₂N₅ClSNa	-2.442	4.5
TP1	7.25	206.0146	C₆H₉ON₃ClS	-0.367	3.5
		227.9965	C₆H₈ON₃ClSNa	-0.445	3.5
TP2	7.12	205.0307	C₆H₁₀N₄ClS	-0.348	3.5
TP3	0.68	221.0249	C₆H₁₀ON₄ClS	-1.927	3.5
TP4	7.16	169.0539	C₆H₉N₄S	-2.801	4.5
TP5	0.64	137.0817	C₆H₉N₄	-3.814	4.5
		159.0648	C₆H₈N₄Na	4.416	4.5

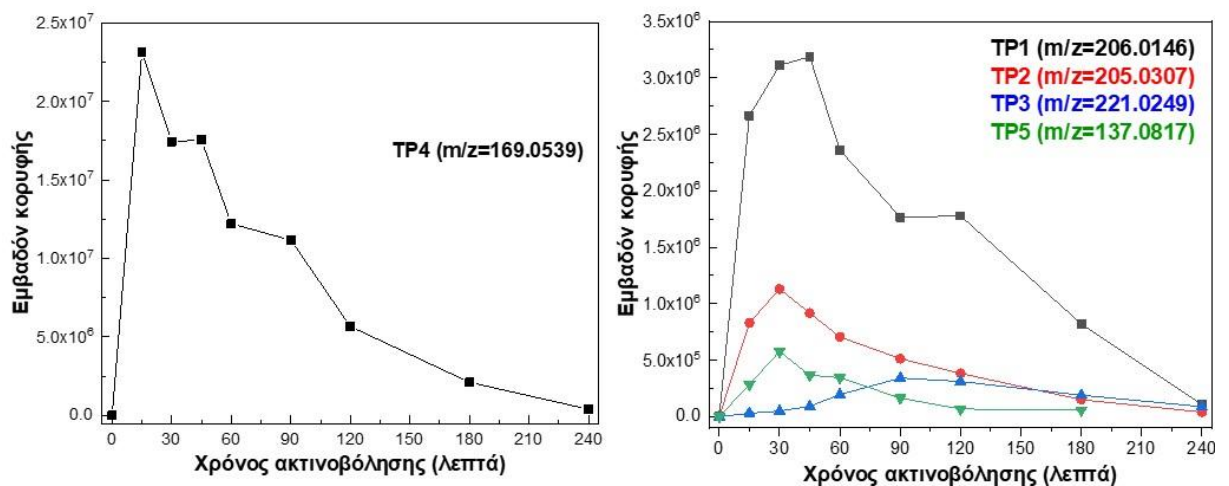
Τα ψευδομοριακά ιόντα της μητρικής ένωσης (CLO) παρουσία ενός υδρογόνου και ενός ατόμου νατρίου, [M+H]⁺ και [M+Na]⁺ παρατηρήθηκαν αντίστοιχα στα m/z 250.0155 (C₆H₉O₂N₅ClS⁺) και 271.9973 (C₆H₈O₂N₅ClSNa⁺).

Για το προϊόν TP1 με [M+H]⁺ στα m/z 206.0146 η διαφορά ακριβούς μάζας του κατά 44 από το μητρική ένωση του clothianidin υποδεικνύει την απώλεια της ομάδας =N-NO₂ και την προσθήκη οξυγόνου στην θέση της. Από την βιβλιογραφία το TP1 έχει βρεθεί ότι προκύπτει από την φωτοκαταλυτική διάσπαση του clothianidin με την χρήση TiO₂ σε υδατικά διαλύματα με την προσθήκη χουμικών οξέων (φυσικής οργανικής ύλης) (119). Παρόμοια αποτελέσματα παρουσίασαν και οι (120) όπου το TP1

προκύπτει από την φωτοκαταλυτική διάσπαση του clothianidin με καταλύτη τον TiO_2 σε υδατικά διαλύματα διπλά απιονισμένου νερού. Για το προϊόν TP2 με $[\text{M}+\text{H}]^+$ στα $m/z = 205.0307$ και διαφορά ακριβούς μάζας του κατά 45 amu από τη μητρική ένωση του CLO υποδεικνύει την απώλεια νιτροομάδας (NO_2). Από την βιβλιογραφία, το παραπροϊόν TP2 έχει αναφερθεί να προκύπτει από την φωτοδιάσπαση της μητρικής ένωσης σε υδατικά διαλύματα υπερκάθαρου νερού (121). Για το προϊόν TP3 με $[\text{M}+\text{H}]^+$ στα $m/z 221.0249$ με διαφορά ακριβούς μάζας 29 amu από το μόριο του clothianidin υποδεικνύει την αντικατάσταση της νίτρο-ομάδας από μια υδροξυλομάδα. Στην βιβλιογραφία γίνεται αναφορά στον σχηματισμό του TP3 μέσω της φωτοδιάσπασης της μητρικής ένωσης σε υδατικά αιωρήματα εδαφών (121). Για το προϊόν TP4 με $[\text{M}+\text{H}]^+$ στα $m/z 169.0539$ με διαφορά 81 amu από το μόριο του clothianidin υποδεικνύει την απώλεια ατόμων $-\text{Cl}$ και της νιτροομάδας ($-\text{NO}_2$). Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το TP5 προκύπτει από την φωτοδιάσπαση του clothianidin σε υδατικά διαλύματα απιονισμένου νερού (121). Για το προϊόν TP5 με $[\text{M}+\text{H}]^+$ στα $m/z 137.0817$ με διαφορά 113 amu από το μόριο του clothianidin υποδεικνύει την απώλεια ομάδων $-\text{Cl}$ και $-\text{NO}_2$ και την διάνοιξη του δακτυλίου της θειαζόλης με απώλεια του θείου προς τον τελικό σχηματισμό της τελικής δικυκλικής ένωσης. Στην βιβλιογραφία έχει αναφερθεί το παραπροϊόν TP5 κατά την φωτοδιάσπαση του clothianidin στο νερό .



Σχήμα 10.35. Προτεινόμενες φωτοκαταλυτικές πορείες αποδόμησης της valsartan παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNU.



Σχήμα 10.36. Εξελικτικά προφίλ των παραγόμενων παραπροϊόντων TP4 και TP1, TP2, TP3 και TP5.

Με βάση τις μέγιστες εντάσεις των φασμάτων μάζας, ο σχηματισμός των TP's ακολούθησε την σειρά TP4 > TP1 > TP2 > TP5 > TP3, ενώ το χρονικό διάστημα για το σχηματισμό της μέγιστης συγκέντρωσης για τα

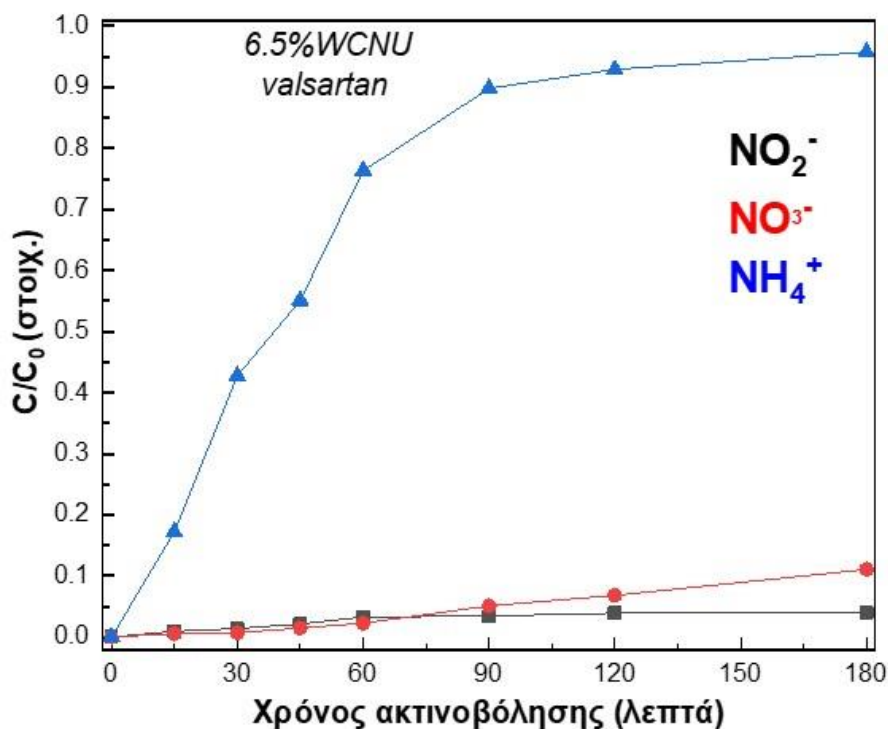
παραπροϊόντα TP2 και TP5 είναι τα 30 λεπτά, για το TP1 είναι τα 30-45 λεπτά ενώ για τα TP4 και TP3 είναι τα 15 λεπτά και 90-120 λεπτά, αντίστοιχα (Σχήμα 10.36). Ως αποτέλεσμα, κατά τη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του εντομοκτόνου clothianidin λαμβάνει χώρα η υδροξυλίωση, η πλήρης αποχλωρίωση και η αποθείωση από την μητρική ένωση. Στο Σχήμα 10.35 παρουσιάζονται οι προτεινόμενες διαδρομές μετασχηματισμού των παραπροϊόντων, με βάση την ταυτοποίησή τους και αλλά και την κινητική εξέλιξή τους. Στο τέλος της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας έχουν σχεδόν πλήρως αποδομηθεί όλα τα κύρια προϊόντα αποδόμησης προς μικρού μοριακού βάρους οργανικά οξέα.

10.14. Μελέτη του βαθμού ανοργανοποίησης της φαρμακευτικής ένωσης valsartan.

Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της ανοργανοποίησης κατά την φωτοκαταλυτική απόδομηση της φαρμακευτικής ένωσης valsartan είναι ο 6.5%WCNU.

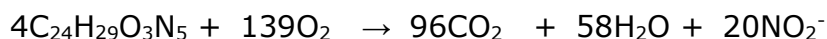
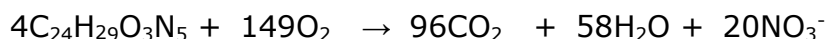
Η φαρμακευτική ένωση valsartan περιέχει στο μόριό της πέντε άτομα αζώτου. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ανιόντων NO_2^- και NO_3^- αλλά και των κατιόντων NH_4^+ πραγματοποιήθηκε κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία.

Στο Σχήμα 10.37 απεικονίζονται οι κινητικές εξελίξεις των ανιόντων και κατιόντων κατά την αποδόμηση της βαλσαρτάνης σε συνάρτηση με το χρόνο.



Σχήμα 10.37. Κινητικές εξέλιξης των παραγόμενων ανιόντων NO₂⁻ και NO₃⁻ και κατιόντων NH₄⁺.

Η αντιστοίχιση των συγκεντρώσεων των σχηματιζόμενων αζωτούχων ανιόντων και κατιόντων ως προς το στοιχειομετρικά διαθέσιμο άζωτο στο μόριο της βαλσαρτάνης πραγματοποιήθηκε μέσω των θεωρητικών υπολογισμών για τις μέγιστες συγκεντρώσεις των NO₂⁻, NO₃⁻ και των NH₄⁺ που μπορούν να προκύψουν κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Από τις κινητικές εξέλιξης των NO₂⁻, NO₃⁻ και των NH₄⁺ προκύπτει ότι στους αρχικούς χρόνους φωτοβόλησης πραγματοποιούνται σε μικρή κλίμακα αντιδράσεις που οδηγούν σε απελευθέρωση ατόμων αζώτου από το μόριο της βαλσαρτάνης. Ο σχηματισμός των ανιόντων NO₂⁻ πραγματοποιείται μέχρι τα 120 λεπτά φωτοβόλησης χωρίς να αυξάνεται ουσιαστικά από τα 120 μέχρι τα 240 λεπτά, ενώ ο σχηματισμός των

ανιόντων NO_3^- παρουσιάζει αυξητική τάση καθόλη τη φωτοκαταλυτική διεργασία και ειδικότερα από τα 90 λεπτά και μετά. Επιπλέον, η κινητική σχηματισμού των κατιόντων NH_4^+ δείχνει την αύξητική τάση σχηματισμού των κατιόντων καθόλη τη διάρκεια του πειράματος αλλά ειδικά μέχρι τα 90 λεπτά φωτοβόλησης.

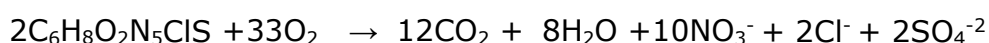
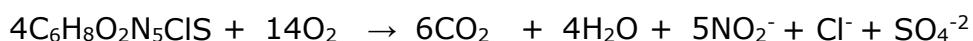
Συνεπώς, μετά την ολοκλήρωση του φωτοκαταλυτικού πειράματος, η συγκέντρωση των NO_2^- αντιστοιχεί στο 4% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου στο μόριο της βαλσαρτάνης, ενώ οι συγκεντρώσεις των NO_3^- και των NH_4^+ στο 11% και 95%, αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με την στοιχειομετρική ποσότητα μπορεί να οφείλεται σε μερική οξείδωση τελικών ομάδων $-\text{NH}_2$ του g- C_3N_4 .

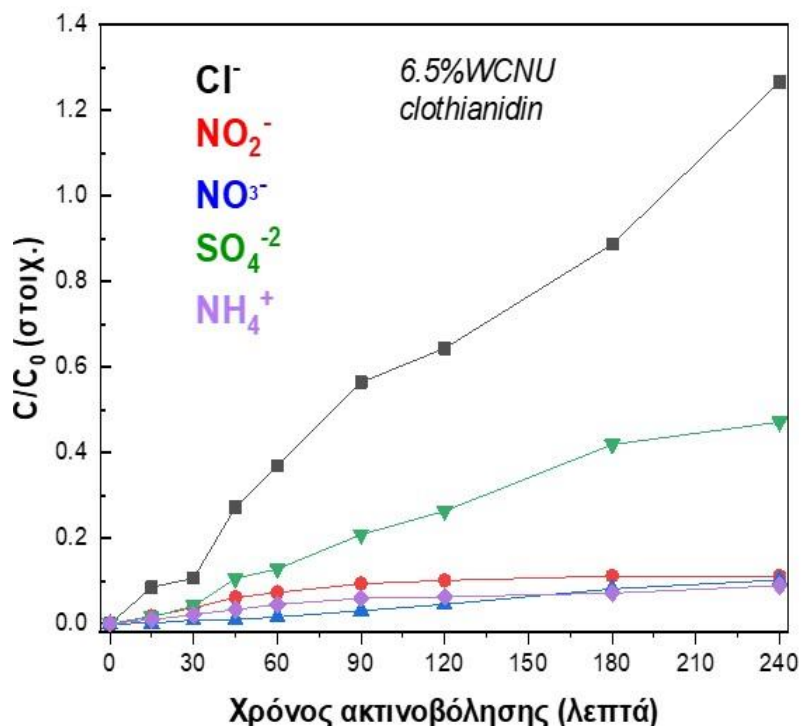
10.15. Μελέτη του βαθμού ανοργανοποίησης του εντομοκτόνου clothianidin.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της ανοργανοποίησης κατά την φωτοκαταλυτική απόδομηση του εντομοκτόνου clothianidin είναι οι 6.5%WCNM και 6.5%WCNU.

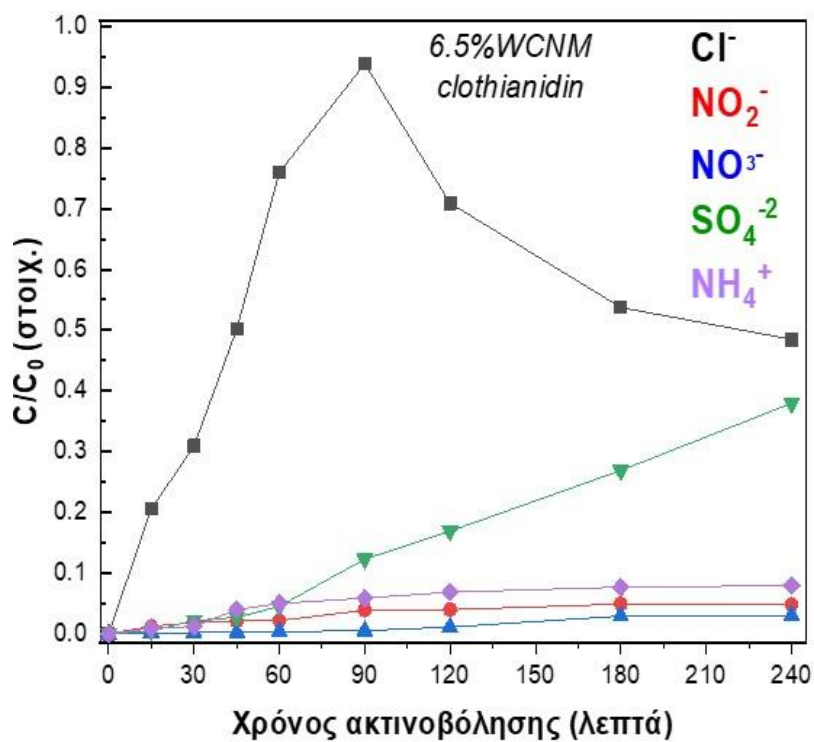
Το εντομοκτόνο clothianidin περιέχει στο μόριο του πέντε άτομα αζώτου, ένα άτομο χλωρίου και ένα άτομο θείου πέρα των ατόμων άνθρακα και υδρογόνου. Στο Σχήμα 10.38 και 10.39 παρουσιάζονται οι κινητικές εξέλιξης των ανιόντων NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} και των κατιόντων NH_4^+ .

Η αντιστοίχιση των συγκεντρώσεων των σχηματιζόμενων ανιόντων και κατιόντων ως προς το στοιχειομετρικά διαθέσιμο άζωτο, χλώριο και θείο στο μόριο του clothianidin πραγματοποιήθηκε μέσω των θεωρητικών υπολογισμών για τις μέγιστες συγκεντρώσεις των NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- και SO_4^{2-} που μπορούν να προκύψουν κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:





Σχήμα 10.38. Κινητικές εξέλιξης των παραγόμενων ανιόντων Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{-2} και κατιόντων NH_4^+ παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNU.



Σχήμα 10.39. Κινητικές εξέλιξης των παραγόμενων ανιόντων Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{-2} και κατιόντων NH_4^+ παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNM.

Οι κινητικές των ανιόντων NO_2^- υπολογίστηκαν ύστερα από φωτοκαταλυτικά πειράματα που διενεργήθηκαν παρουσία των καταλυτών 6.5%WCNM και 6.5%WCNU. Ο σχηματισμός των ανιόντων NO_2^- , παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNM, πραγματοποιείται πρακτικά μέχρι τα 180 λεπτά φωτοβολήσης και μέχρι τα 240 λεπτά παραμένει σταθερός, ενώ αντίστοιχα παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNU, ο σχηματισμός των ανιόντων πραγματοποιείται μέχρι τα 120 λεπτά φωτοβολήσης και παραμένει σχεδόν σταθερός μέχρι τέλους της διεργασίας. Παρουσία των καταλυτών 6.5%WCNM και 6.5%WCNU, οι συγκεντρώσεις των κατιόντων NO_2^- αντιστοιχούν στο 4% και 11% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου στο μόριο του clothianidin.

Ο σχηματισμός των ανιόντων NO_3^- , παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNM, πραγματοποιείται μέχρι τα 180 λεπτά και παραμένει σταθερός μέχρι τα 240 λεπτά φωτοβολήσης, ενώ παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNU, ο σχηματισμός ανιόντων παρουσιάζει αυξητική τάση καθ' όλη τη διάρκεια του φωτοκαταλυτικού πειράματος. Οι συγκεντρώσεις των κατιόντων NO_3^- αντιστοιχούν στο 3% και στο 10% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου στο μόριο του clothianidin, παρουσία των καταλυτών 6.5%WCNM και 6.5%WCNU, αντίστοιχα.

Ο σχηματισμός των ανιόντων SO_4^{2-} παρουσία του καταλυτών 6.5%WCNM και 6.5%WCNU λαμβάνει χώρα μέχρι το πέρας των φωτοκαταλυτικών διεργασιών έχοντας αυξητική τάση και στις δύο περιπτώσεις. Οι συγκεντρώσεις των κατιόντων SO_4^{2-} αντιστοιχούν στο 37% και 47% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου θείου, αντίστοιχα.

Ο σχηματισμός των ανιόντων Cl^- παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNU πραγματοποιείται καθόλη τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας έχοντας αυξητική τάση, φτάνοντας η συγκέντρωση των ανιόντων στο 100% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου χλωρίου. Παρουσία του καταλύτη 6.5%WCNM, ο σχηματισμός των ανιόντων Cl^- παρουσιάζει αυξητική τάση μέχρι τα 90 λεπτά φωτοβολήσης που αντιστοιχεί στο 93% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου χλωρίου και από εκεί και πέρα μέχρι τα 240 λεπτά φωτοβολήσης υπάρχει μείωση της συγκέντρωσης φτάνοντας στο 48%. Αυτή η μείωση ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι ο καταλύτης προσροφάει ανίοντα Cl^- .

Ο σχηματισμός των κατιόντων NH_4^+ και στις δύο περιπτώσεις παρουσίας των καταλυτών παρουσιάζουν αυξητική τάση μέχρι το τέλος των φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Οι συγκεντρώσεις των κατιόντων NH_4^+ που αντιστοιχούν στο στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου είναι παρόμοιες 7.9% (για τον καταλύτη 6.5%WCNM) και 8.9% (για τον καταλύτη 6.5%WCNU) που αντιστοιχούν στο στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου.

Συνοπτικά, με βάση τα παραπάνω φαίνεται ότι μετά την τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, παρουσία των δύο καταλυτών 6.5%WCNM και 6.5%WCNU, λαμβάνει χώρα αποχλωρίωση και απομάκρυνση των ατόμων του θείου (αποθείωση) από το μόριο του clothianidin σε ικανοποιητικό βαθμό. Τα καλύτερα ποσοστά αθροιστικά ως προς την σχηματισμό των ανιόντων NO_2^- και NO_3^- τα παρουσίασε ο καταλύτης 6.5%WCNU και ανέρχεται στο 21% ενώ για τον καταλύτη 6.5%WCNM ανέρχεται στο 7%. Ακόμη, το ποσοστό σχηματισμού των ανιόντων SO_4^{2-} για τον καταλύτη 6.5%WCNU είναι 47%, ενώ για τον καταλύτη 6.5%WCNM είναι 37%. Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η χρήση της ουρίας σαν πρόδρομη ένωση του γραφιτικού νιτριδίου επιφέρει καλύτερες δραστηρότητες συγκριτικά με την χρήση της μελαμίνης ως πρόδρομη ένωση, παραδοχή που επιβεβαιώνεται και από τα φωτοκαταλυτικά πειράματα που διεξήχθησαν σε δυαδικό σύστημα ρύπων φαινόλης-χρωμίου όπου και εκεί το υλικό g-C₃N₄U έδειξε καλύτερη δραστηρότητα από ότι το υλικό g-C₃N₄M.

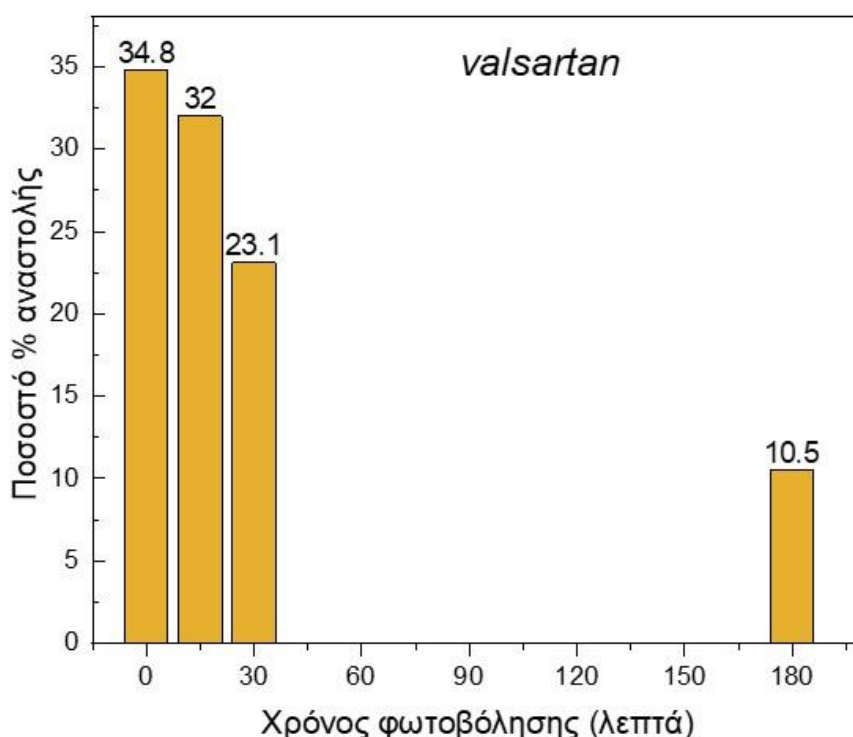
Τέλος, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) δεν έδειξε σημαντική διαφορά πιθανότατα λόγω συνεισφοράς του g-C₃N₄ στην συγκέντρωση του TOC.

10.16. Μεταβολή της τοξικότητας κατά την φωτοκαταλυτική αποδόμηση της valsartan και του clothianidin

Η μεταβολή της τοξικότητας μελετήθηκε κατά την διάρκεια της φωτοκαλυτικής αποδόμησης της φαρμακευτικής ένωσης valsartan και του εντομοκοτόνου clothianidin. Οι μεταβολές της τοξικότητας εκφρασμένες επί τοις % αναστολή της βιοφωταύγειας με χρήση του βακτηρίου *Vibrio Fischeri* παρουσιάζονται στα Σχήματα 10.40 και 10.41.

Η αναστολή της βιοφωταύγειας του βακτηρίου στο αρχικό διάλυμα παρουσία της valsartan (Σχήμα 10.40) ανέρχεται στο ποσοστό 34.8%.

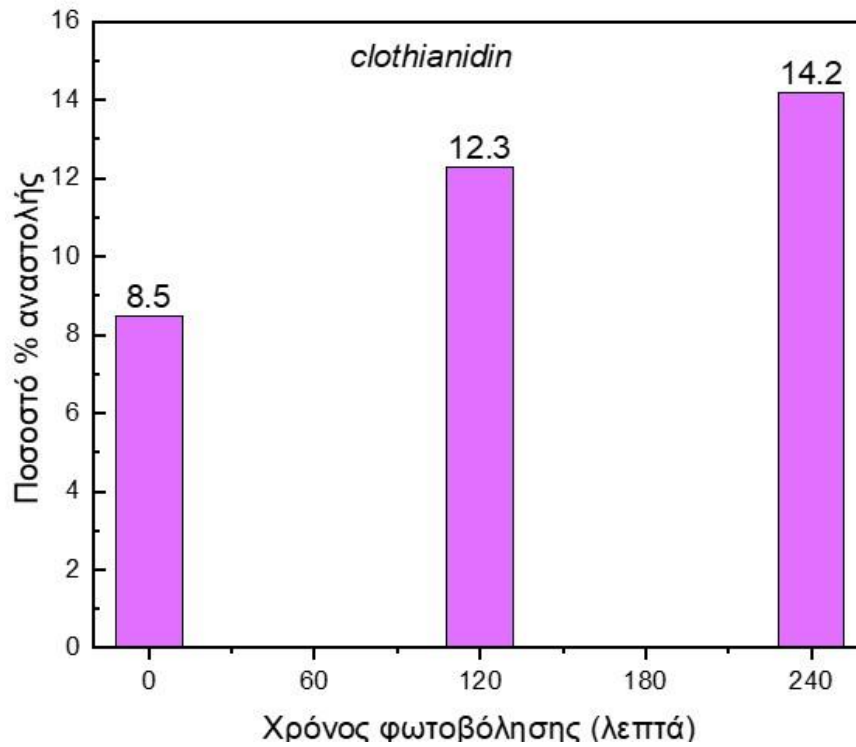
Ύστερα από 15, 30 και 180 λεπτά φωτοβόλησης η τοξικότητα παρουσιάζει σταδιακή μείωση και τα ποσοστά ανέρχονται σε 32%, 23.1% και 10.5%, αντίστοιχα. Παρόλη την φωτοκαταλυτική διάσπαση της valsartan, φαίνεται ότι τα ποσοστά της τοξικότητας είναι υψηλά γεγονός που οφείλεται στα προϊόντα μετασχηματισμού που παράγονται. Η τοξικότητα που αφορούν ενώσεις που είναι δύσκολα διαλυτές στο νερό, όπως είναι η valsartan, έχει προταθεί (122) τροποποίηση του πρωτοκόλλου μελέτης και θα μπορούσε να διερευνηθεί περισσότερο σε επόμενα πειράματα.



Σχήμα 10.40. Μεταβολή της % αναστολής της βιοφωταύγειας υδατικού διαλύματος VAL σε συνάρτηση με τον χρόνο ακτινοβόλησης.

Στο Σχήμα 10.41 παρουσιάζεται η μεταβολή της % αναστολής της βιοφωταύγειας συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης του διαλύματος του clothianidin. Αρχικά, η τοξικότητα του διαλύματος αντιστοιχεί σε 8.5% αναστολή της βιοφωταύγειας του βακτηρίου, ενώ παρατηρείται μικρή αύξηση του ποσοστού κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Στα 120 και 240 λεπτά φωτοβόλησης τα ποσοστά ανέρχονται στα 12.3% και 14.2%, αντίστοιχα. Παρόλη την φωτοκαταλυτική διάσπαση του εντομοκτόνου clothianidin, φαίνεται ότι τα ποσοστά της τοξικότητας

παρουσιάζουν αυξητική τάση, γεγονός που οφείλεται στα προϊόντα μετασχηματισμού που παράγονται.



Σχήμα 10.41. Μεταβολή της % αναστολής της βιοφωταύγειας υδατικού διαλύματος CLO σε συνάρτηση με τον χρόνο ακτινοβόλησης.

11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρασκευάστηκαν ίνες οξειδίου του βολφραμίου (WO_3) με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης και σύνθετα υλικά παρουσία του γραφιτικού νιτριδίου (ίνες $WO_3/g-C_3N_4$) με τη μέθοδο της υγρής διασποράς. Ως πρόδρομη ένωση του $g-C_3N_4$ χρησιμοποιήθηκε η ουρία και η μελαμίνη. Όλα τα δείγματα μελετήθηκαν ως προς τη δομή και την φωτοκαταλυτική τους ικανότητα.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) έδειξε ότι παρασκευάστηκαν επιτυχώς ίνες οξειδίου του βολφραμίου (WO_3) και σύνθετα υλικά παρουσία γραφιτικού νιτριδίου ($WO_3/g-C_3N_4$) με τη διάμετρο των ινών να κυμαίνεται από 250-300 nm και να παρουσιάζεται ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους.

Η περίθλαση ακτίνων X (XRD) έδειξε ότι οι κορυφές των ινών WO_3 αντιστοιχούν στην τρικλίνους κρυσταλλική φάση του WO_3 . Τα κρυσταλλικά μεγέθη των σύνθετων υλικών που υπολογίστηκαν 12.4–15.3nm και παρουσιάζουν μικρή μεταβολή συγκριτικά με τις ίνες WO_3 (12.5 nm) και του $g-C_3N_4$ (10.8 nm).

Η ανάλυση των ισόθερμων προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (N_2) με τη μέθοδο BET έδειξε ότι οι ειδικές επιφάνειες των υλικών που συντέθηκαν παρουσία $g-C_3N_4$ είναι παραπλήσιες και κυμαίνονται από 49 m^2/g έως 67.7 m^2/g . Οι καμπύλες προσρόφησης των ινών WO_3 , του $g-C_3N_4$, του $g-C_3N_4U$ και των σύνθετων υλικών είναι χαρακτηριστικές για μεσοπορώδη υλικά τύπου IV(a) με βρόχο υστέρησης H_3 και H_2 μόνο για τις ίνες WO_3 σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC. Ενώ η διάμετρος του μεγίστου κατανομής πόρων των σύνθετων υλικών κυμαίνεται από 4.25nm έως 4.9 nm.

Η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) έδειξε ότι οι επικρατέστερες τιμές διαμέτρου των σύνθετων υλικών είναι κυμάνθηκαν από 282nm έως 447nm.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) έδειξε, όσον αφορά το φάσμα του γραφιτικού νιτριδίου, την χαρακτηριστική του κορυφή στα 804 cm^{-1} ($g-C_3N_4$) και 810 cm^{-1} ($g-C_3N_4U$) που αποδίδεται στις δονήσεις του δακτυλίου της τριαζίνης. Στο φάσμα των ινών WO_3 παρατηρήθηκαν οι δονήσεις κάμψης των δεσμών W-O-W στους 500-900

cm^{-1} . Τα φάσματα των σύνθετων υλικών επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό των σύνθετων ετεροδομών.

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης ορατού–υπεριώδους έδειξε ότι τα περισσότερα υλικά έχουν παραπλήσιο ενεργειακό χάσμα μικρότερο του 3.0 eV και κατά συνέπεια υπάρχει μετατόπιση της απορρόφησης στο ορατό φως. Τα ενεργειακά χάσματα των σύνθετων υλικών κυμάνθηκαν από 2.29 έως 2.62 eV ενώ τα μήκη κύματος υπολογίστηκαν στα 473 έως τα 541 nm.

Η φθορισμομετρία με τη μέθοδο του ύδροξυ–τερεφθαλικού οξέος έδειξε τη αύξηση στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) στα σύνθετα υλικά. Μετά από 120 λεπτά φωτοβόλησης παρουσίας του καταλύτη 10%WCNM, η συγκέντρωση των παραγόμενων ριζών έφτασε στα 2.6 μM .

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης έδειξαν ότι η διαφορετική χρήση της πρόδρομης ένωσης του g- C_3N_4 για την σύνθεση των υλικών επιδρά σημαντικά στην φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα.

Στο μονό σύστημα ρύπων που αφορά την οξειδωση της φαινόλης, η σταθερά ταχύτητας του g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{U}$ βρέθηκε 8 φορές μεγαλύτερη από ότι του g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{M}$. Από τη σειρά των υλικών που συντέθηκαν παρουσία του g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{M}$, αποδοτικότερος βρέθηκε ο καταλύτης 10%WCNM στο μονό σύστημα, ενώ στο δυαδικό σύστημα ρύπων αποδοτικότερος για την οξειδωση της φαινόλης και την αναγωγή του χρωμίου βρέθηκε ο καταλύτης 5%WCNM και στις δύο περιπτώσεις, αντίστοιχα. Ο καταλύτης 6.5%WCNM παρουσίασε την υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση για την οξειδωση των ολικών φαινολικών ενώσεων.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι συγκρίνοντας τις κινητικές των καταλυτών που αφορούν τις οξειδώσεις της φαινόλης και των ολικών φαινολικών ενώσεων στα μονά και στα δυαδικά συστήματα παρατηρείται ότι οι κινητικές σχεδόν όλων των καταλυτών (εκτός μία περίπτωσης) στα δυαδικά συστήματα είναι γρηγορότερες από ότι στα μονά συστήματα, λόγω του μη γρήγορου επανασυνδυασμού των οπών με τα ηλεκτρόνια.

Οι δύο πιο αποδοτικοί καταλύτες στο δυαδικό σύστημα ρύπων, 5%WCNM και 6.5%WCNM, είναι αυτοί που επιλέχθηκαν να συντεθούν με χρήση διαφορετικής πρόδρομης ένωσης του γραφιτικού και να ερευνηθεί η φωτοκαταλυτική τους ικανότητα. Οι σταθερές ταχύτητας του καταλύτη 6.5%WCNU που αφορούν στην οξειδωση της φαινόλης και την αναγωγή

του Cr(VI) σε Cr(III) είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με αυτές του καταλύτη 5%WCNU.

Οι σταθερές ταχύτητας των υλικών 5%WCNU και 6.5%WCNU είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με των υλικών 5%WCNM και 6.5%WCNM.

Οι καταλύτες που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν στην φωτοκαταλυτική διάσπαση/αποδόμηση ρύπων προτεραιότητας όπως η φαρμακευτική ένωση valsartan και το εντομοκτόνο clothianidin είναι οι 5%WCNU και 6.5%WCNU. Οι σταθερές ταχύτητας των καταλυτών και στις δύο περιπτώσεις των ρύπων ακολουθούν την πιο κάτω τάση $k_{6.5\%WCNU} > k_{5\%WCNU}$.

Ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των σύνθετων υλικών εξετάστηκε μέσω φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που διενεργήθηκαν παρουσία παγίδων και αφορούν τον καταλύτη 10%WCNM. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, μετά την προσθήκη των παγίδων IPA, NaN_3 , SOD και TEOA οι κινητικές αποδόμησης της φαινόλης μειώθηκαν κατά 68%, 71%, 57% και 92%, αντίστοιχα και οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα κυριότερα είδη που συμμετέχουν στην φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι τα ακόλουθα $\cdot\text{OH}$, h^+ and $\text{O}_2^{\cdot-}$. Με βάση τα πειράματα των παγίδων, της φθορισμομετρίας αλλά και τον υπολογισμό των στιβάδων σθένους και αγωγιμότητας του WO_3 και $g\text{-C}_3\text{N}_4$ αποδεικνύουν τον άμεσο μηχανισμό Z-σχήματος (direct Z-scheme).

Η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ίδιου καταλύτη για περισσότερους από έναν φωτοκαταλυτικούς κύκλους υπολογίστηκε με βάση φωτοκαταλυτικά πειράματα που έλαβαν χώρα και αφορούν τον καταλύτη 6.5%WCNM στο μονό σύστημα ρύπων. Η αποδοτικότητα (k) του καταλύτη 6.5 WCNM για την διάσπαση της φαινόλης μετά από τρεις φωτοκαταλυτικούς κύκλους μειώνεται κατά 7.6% από τον πρώτο στον τρίτο φωτοκαταλυτικό κύκλο.

Η ταυτοποίηση του σχηματισμού προϊόντων μετασχηματισμού (TPs) ταυτοποιήθηκαν μέσω της υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης, συζευγμένης με φασματομετρία μάζας υψηλής ακρίβειας και διακριτικής ικανότητας (UHPLC-LTQ-ORBITRAP). Κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαρμακευτικής ένωσης valsartan προσδιορίστηκαν 7 προϊόντα μετασχηματισμού. Με βάση τα εξελικτικά προφίλ τους, την ταυτοποίησή τους αλλά και τον προσδιορισμό ανιόντων NO_2^- , NO_3^- και των κατιόντων NH_4^+ , προτάθηκαν τα πιθανά μονοπάτια αποδόμησης της φαρμακευτικής

που είναι η αποκαρβοξυλίωση με περαιτέρω οξείδωση, η υδροξυλίωση της διφαινυλικής ομάδας και ρήξη του δεσμού C-N. Επιπλέον, κατά την αποδόμηση του εντομοκτόνου clothianidin ταυτοποιήθηκαν 5 προϊόντα μετασχηματισμού και με βάση τα εξελικτικά προφίλ τους, αλλά και τον προσδιορισμό των ανιόντων NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} και Cl^- και των κατιόντων NH_4^+ προτάθηκαν τα πιθανά μονοπάτια αποδόμησης του εντομοκτόνου που είναι η υδροξυλίωση, η πλήρης αποχλωρίωση και αποθείωση από την μητρική ένωση.

Παρόλη την φωτοκαταλυτική διάσπαση του εντομοκτόνου clothianidin, φαίνεται ότι τα ποσοστά της τοξικότητας παρουσιάζουν αυξητική τάση με το πέρασμα του χρόνου φωτοβόλησης, γεγονός που οφείλεται στα προϊόντα μετασχηματισμού που παράγονται.

12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Lapworth D.J., Baran N., Stuart M.E., Ward R.S., Emerging organic contaminants in groundwater: A review of source, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 2012, 163, 287–303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
2. Konstantinou I.K., Albanis T.A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49, 1–14. [doi:10.1016/j.apcatb.2003.11.010](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010)
3. Antonopoulou M., Giannakas A., Konstantinou I. Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Oxidation of Benzoic Acid in Aqueous N-F-Codoped TiO₂ Suspensions : Optimization and Modeling Using the Response Surface Methodology. *International Journal of Photoenergy*, 2012, [doi:10.1155/2012/520123](https://doi.org/10.1155/2012/520123)
4. Antonopoulou M., Konstantinou I. Optimization and Modeling of the Photocatalytic Degradation of the Insect Repellent DEET in Aqueous TiO₂ Suspensions. *CLEAN, Soil, Air, Water* 2013, 41(6):593–600, [DOI: 10.1002/clen.201200405](https://doi.org/10.1002/clen.201200405)
5. Amor C., Marchao L., Lucas M.S., Peres J.A. Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater : A Review., *Water* 2019, 11,205, [doi:10.3390/w11020205](https://doi.org/10.3390/w11020205)
6. Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis : Recent overview and trends. *Catalysis Today* 2009, 147:1–59, [doi:10.1016/j.cattod.2009.06.018](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018)
7. Antonopoulou M., Kosma C., Albanis T., Konstantinou I., An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. *Science of the Total Environment* 2021, 765:144163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>
8. Kotas J., Stasicka Z., Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 2000, 107 263-283.
9. Baral A., Engelken R.D., Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. *Environmental Science & Policy* 2002, 5,121–33.
10. Yoshinaga M., Ninomiya H., Al Hossain M.M.A., Sudo M., Azim A., Ahsan N., Alim Md.A., Khalequzzaman Md., Lida M., Yajima I., Ohgami N., Kato M., A comprehensive study including monitoring, assessment of health effects and development of a remediation method for chromium pollution. *Chemosphere* 2018, 201,667–75, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.026>
11. Sun H., Wu T., Wang G., Structure-enhanced removal of Cr(vi) in aqueous solutions using MoS₂ ultrathin nanosheets. *New Journal of*

Chemistry 2018, 42,9006–15. DOI: [10.1039/c8nj01062ersc.li/njc](https://doi.org/10.1039/c8nj01062ersc.li/njc)

12. Cheng Q., Wang C., Doudrick K., Chan C.K. Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015, 176–177, 740–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.047>

13. FOURTH EDITION IN CORPORATING THE FIRST ADDENDUM. WHO 2017, WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum ISBN 978-92-4-154995-0

14. Nodler, K., Hillebrand O., Idzik K., Strathmann M., Schiperski F., Zirlwagen J., Licha T. Occurrence and fate of the angiotensin II receptor antagonist transformation product valsartan acid in the water cycle e A comparative study with selected β -blockers and the persistent anthropogenic wastewater indicators carbamazepine and acesulfame, *WaterResearch*,2013,47:1–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.034>

15. Zhou S., Di C., Wu X., Shao Y., Seiler T. Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants–The case of pharmaceuticals in European surface waters., *Environmetal International*2019,128:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.034>

16.Arvaniti O.S., Konstantinou I., Mantzavinos D., Frontistis Z. Destruction of valsartan using electrochemical and electrochemical/persulfate process. Kinetics, identification of degradation pathway and application in aqueous matrices. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021, ;9(5):106265. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106265>

17. Peña-Guzmán C., Ulloa-Sánchez S., Mora K., Helena-Bustos R., Lopez-Barrera E., Alvarez J., Rodriguez-Pinzon M., Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management* 2019, 237 :408–23. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>

18. Botero-Coy A.M., Martínez-Pachón D., Boix C., Rincón R.J., Castillo N., Arias-Marín L.P. ' An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater.' *Science of the Total Environment*2018,642:842–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.088>

19. Castro G., Rodríguez I., Ramil M., Cela R. Selective determination of sartan drugs in environmental water samples by mixed-mode solid-phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere*2019;224:562–71. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.137>

20. Cantwell M.G., Katz D.R., Sullivan J.C., Shapley D., Lipscomb J., Epstein J., Juhl A.R.,Lmudson C., O'Mullan G.D., Spatial patterns of pharmaceuticals and wastewater tracers in the Hudson River Estuary. *Water Research* 2018;137:335–43. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.044>

21. Arvaniti O.S., Bairamis F., Konstantinou I., Mantzavinos D., Frontistis Z. Degradation of antihypertensive drug valsartan in water matrices by heat and heat / ultrasound activated persulfate : Kinetics , synergy effect and transformation products. *Chemical Engineering Journal Advances* 2020; 4:100062. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100062>
22. Kosma C.I., Lambropoulou D.A., Albanis T.A. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials* 2010;179(1-3):804-17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.075>
23. Kosma C.I., Lambropoulou D.A., Albanis T.A., Comprehensive study of the antidiabetic drug metformin and its transformation product guanylurea in Greek wastewaters. *Water Research* 2015;70:436-48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.010>
24. Pang S., Lin Z., Zhang W., Mishra S., Bhatt P., Chen S., Insights Into the Microbial Degradation and Biochemical Mechanisms of Neonicotinoids. *Frontiers in Microbiology* 2020;11:1-20. doi: 10.3389/fmicb.2020.00868
25. Voigt M., Jaeger M., Structure and QSAR analysis of photoinduced transformation products of neonicotinoids from EU watchlist for ecotoxicological assessment. *Science of the Total Environment* 2021;751:141634. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141634>
26. Acero J.L., Real F.J., Benitez F.J., Matamoros E., Degradation of neonicotinoids by UV irradiation: Kinetics and effect of real water constituents. *Separation and Purification Technology* 2019; 211:218-26. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.076>
27. Zhang C., Li F., Wen R., Zhang H., Elumalai P. Heterogeneous electro-Fenton using three-dimension NZVI-BC electrodes for degradation of neonicotinoid wastewater. *Water Research* 2020;182, 115975. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115975>
28. Mohanta D., Ahmaruzzaman Md. A novel Au-SnO₂-rGO ternary nanoheterojunction catalyst for UV-LED induced photocatalytic degradation of clothianidin: Identification of reactive intermediates , degradation pathway and in-depth mechanistic insight. *Journal of Hazardous Materials* 2020;397 122685. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122685>
29. Struger J., Grabuski J., Cagampan S., Sverko E., MCGoldrick D., Marvin CH. Factors in influencing the occurrence and distribution of neonicotinoid insecticides in surface waters of southern Ontario , Canada. *Chemosphere* 2017;169:516-23: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.036>
30. Anderson J.C., Dubetz C., Palace V.P. Neonicotinoids in the Canadian aquatic environment: A literature review on current use products with a focus on fate , exposure , and biological effects., *Science of the Total Environment* 2015;505:409-22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.090>
31. Huseeth A.S., Groves R.L. Environmental Fate of Soil Applied Neonicotinoid Insecticides in an Irrigated Potato Agroecosystem. *PLOS ONE*

2014;9(5).

32. Morrissey C.A., Mineau P., Devries J.H., Sanchez-bayo F., Liess M., Cavallaro M.C., Liber K., Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review. *Environmental International* 2015;74:291–303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.024>

33. Todey S.A., Fallon A.M., Arnold W.A. Neonicotinoid Insecticide Hydrolysis and Photolysis: Rates and Residual Toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2018;37(11):2797–809. DOI: [10.1002/etc.4256](https://doi.org/10.1002/etc.4256)

34. Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcon D., Maldonado M.I., Caceres J., Gernjak W. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy* 2003;75:329–336. [doi:10.1016/j.solener.2003.07.017](https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.07.017)

35. Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management* 2011;92(3):311–330. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>

36. Dong X., Lu Y., Liu X., Zhang L., Tong Y., Nanostructured tungsten oxide as photochromic material for smart devices , energy conversion , and environmental remediation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2022;53:100555.: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100555>

37. Zhu W., Sun F., Goei R., Zhou Y., Construction of WO₃-g-C₃N₄ composites as efficient photocatalysts for pharmaceutical degradation under visible light. *Catalysis Science & Technology* 2017;7(12):2591–600. DOI: [10.1039/x0xx00000x](https://doi.org/10.1039/x0xx00000x)

38. Zou Y.S., Zhang Y.C., Lou D., Wang H.P., Gu L., Dong Y.H., Dou K., Song X.F., Zeng H.B. Structural and optical properties of WO₃ films deposited by pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds* 2014;583:465–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.166>

39. Quan H., Gao Y., Wang W., Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement. *Inorganic Chemistry Frontiers* 2020;8:17–838. DOI: [10.1039/c9qi01516g](https://doi.org/10.1039/c9qi01516g)

40. Zheng H., Ou J.Z., Strano M.S., Kaner R.B., Mitchell A. Nanostructured Tungsten Oxide—Properties , Synthesis and Applications. *Advanced Functional Materials* 2011;21:75–2196. DOI: [10.1002/adfm.201002477](https://doi.org/10.1002/adfm.201002477)

41. Wang Y., Wang X., Antonietti M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. *Angewandte Reviews* 2012;68–89. DOI: [10.1002/anie.201101182](https://doi.org/10.1002/anie.201101182)

42. Mamba G., Mishra A.K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven

photocatalysts for environmental pollution remediation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2016; 198:347–77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.052>

43. Dong G., Zhang Y., Pan Q., Qiu J. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2014;20:33–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002>

44. Liu J., Wang H., Antonietti M. Graphitic carbon nitride "reloaded": emerging applications beyond (photo) catalysis. *Chemical Society Review* 2016;45:2308–2326. DOI: [10.1039/c5cs00767d](https://doi.org/10.1039/c5cs00767d)

45. Kumar A., Raizada P., Singh P., Saini R.V., Saini A.K., Hosseini-Bandegharaei A. Perspective and status of polymeric graphitic carbon nitride based Z-scheme photocatalytic systems for sustainable photocatalytic water purification. *Chemical Engineering Journal* 2020 391;123496. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123496>

46. Li X, Garlisi C., Guan Q., Anwer S., Al-Ali K., Palmisano G., Zheng L., A review of material aspects in developing direct Z-scheme photocatalysts. *Materials Today* 2021;47 <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.02.017>.

47. Mishra B.P., Parida K. Orienting Z scheme charge transfer in graphitic carbon nitride-based systems for photocatalytic energy and environmental applications. *Journal of Materials Chemistry A* 2021;(73):10039–80. DOI: [10.1039/d1ta00704a](https://doi.org/10.1039/d1ta00704a)

48. Fajrina N., Tahir M. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;44(2):540–77. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>

49. Liao G., Li C., Li X., Fang B. Emerging polymeric carbon nitride Z-scheme systems for photocatalysis. *Cell Reports Physical Science* 2021 <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100355>

50. Low J., Jiang C., Cheng B., Wageh S., Al-Ghamdi A.A., Yu J. A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts. *Small Methods* 2017;1(5):1–21. DOI: [10.1002/smtd.201700080](https://doi.org/10.1002/smtd.201700080)

51. Jourshabani M., Lee B.K., Shariatnia Z. From Traditional Strategies to Z-scheme Configuration in Graphitic Carbon Nitride Photocatalysts: Recent Progress and Future Challenges. *Applied Catalysis B: Environmental* 2020;276:119157. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119157>

52. Xu C., Li D., Liu X., Ma R., Sakai N., Yang Y., Lin S., Yang J., Pan H., Huang J., Sasaki T., Direct Z-scheme construction of g-C₃N₄ quantum dots/TiO₂ nanoflakes for efficient photocatalysis. *Chemical Engineering Journal* 2022;430:132861. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132861>

53. Liu X., Chen J., Yang L., Yun S., Que M., Zheng H., Zhao Y., Yang T., Liu Z., 2D/2D g-C₃N₄/TiO₂ with exposed (001) facets Z-Scheme composites accelerating separation of interfacial charge and visible photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*

2022; 160:110339. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2021.110339>

54. Sun Y., Yuan X., Wang Y., Zhang W., Li Y, Zhang Z., Su J., Zhang J., Hu S., CeO₂ quantum dots anchored g-C₃N₄: synthesis, characterization and photocatalytic performance. *Applied Surface Science* 2022;576: 151901. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151901>

55. Li Y., Chen C., Chen X., Zang J. MoO₃/g-C₃N₄ heterostructure for degradation of organic pollutants under visible light irradiation: High efficiency, general degradation and Z-scheme degradation mechanism. *Ceramics International* 2021;47(23):33697–708. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.279>

56. Cui K., Wang X., Tai M., Gao B., Su B. Facile synthesis of intercalated Z-scheme Bi₂O₄/g-C₃N₄ composite photocatalysts for effective removal of 2-Mercaptobenzothiazole: Degradation pathways and mechanism. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2020;1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.03.007>

57. Adhikari S., Kim D. Heterojunction C₃N₄/MoO₃ microcomposite for highly efficient photocatalytic oxidation of Rhodamine B. *Applied Surface Science* 2020;511:145595. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145595>

58. Cadan F.M., Ribeiro C., Azevedo E.B. Improving g-C₃N₄:WO₃ Z-scheme photocatalytic performance under visible light by multivariate optimization of g-C₃N₄ synthesis. *Applied Surface Science* 2021;537:147904. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147904>

59. Guo X., Duan J., Li C., Zhang Z., Wang W., Highly efficient Z-scheme g-C₃N₄/ZnO photocatalysts constructed by co-melting-recrystallizing mixed precursors for wastewater treatment. *Journal of Material Science* 2020;55:2018–31. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04097-0>

60. Alharthi F.A., Alghamdi A.A., Alsyai A.A., Ahmad N., Photocatalytic Degradation of the Light Sensitive Organic Dyes: Methylene Blue and Rose Bengal by Using Urea Derived g-C₃N₄/ZnO Nanocomposites, *Catalysts* 2020, 10, 1457; [doi:10.3390/catal10121457](https://doi.org/10.3390/catal10121457)

61. Liu X., Li W., Hu R., Wei Y., Yun W., Nian P., Feng J., Zhang A., Synergistic degradation of acid orange 7 dye by using non-thermal plasma and g-C₃N₄/TiO₂: Performance, degradation pathways and catalytic mechanism. *Chemosphere* 2020;249:126093. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126093>

62. Shafawi A.N., Mahmud R.A., Ali K.A., Putri L.K, Rosli N.I.M., Mohamed A.R., Bi₂O₃ particles decorated on porous g-C₃N₄ sheets: Enhanced photocatalytic activity through a direct Z-scheme mechanism for degradation of Reactive Black 5 under UV-vis light. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* 2020;389:112289. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112289>

63. Liu L., Huang J., Yu H., Wan J., Liu L., Yi K. Construction of MoO₃ nanoparticles/g-C₃N₄ nanosheets 0D/2D heterojunction photocatalysts for enhanced photocatalytic degradation of antibiotic pollutant. *Chemosphere* 2021;282:131049. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131049>

64. Li S., Tang Y., Wang M., Kang J., Jin C., Liu J., Li Z., Zhu J., NiO/g-C₃N₄ 2D/2D heterojunction catalyst as efficient peroxymonosulfate activators toward tetracycline degradation: Characterization, performance and mechanism. *Journal of Alloys and Compounds* 2021;880:160547. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160547>
65. Jin C., Wang M., Li Z., Kang J., Zhao Y., Han J., Wu Z., Two dimensional Co₃O₄/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction: Mechanism insight into enhanced peroxymonosulfate-mediated visible light photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal* 2020;398:125569. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125569>
66. Jing H., Ou R., Yu H., Zhao Y., Lu Y., Huo M., Huo H., Wang Z., Engineering of g-C₃N₄ nanoparticles/WO₃ hollow microspheres photocatalyst with Z-scheme heterostructure for boosting tetracycline hydrochloride degradation. *Separation and Purification Technology* 2021;255:117646. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117646>
67. Zhu Y., Cui Y., Xiao B., Ou-yang J., Li H., Chen Z. Z-scheme 2D/2D g-C₃N₄/Sn₃O₄ heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic H₂ evolution and degradation of ciprofloxacin. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2021;129:105767. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105767>
68. Wang M., Jin C., Kang J., Liu J., Tang Y., Li Z., Li S. CuO/g-C₃N₄ 2D/2D heterojunction photocatalysts as efficient peroxymonosulfate activators under visible light for oxytetracycline degradation: Characterization, efficiency and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 2021;416:128118. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128118>
69. Bai X., Li Y., Xie L., Liu X., Zhan S., Hu W., A novel Fe-free photo-Fenton-like system for enhanced ciprofloxacin degradation: bifunctional Z-scheme WO₃/g-C₃N₄. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6, 2850, DOI: [10.1039/c9en00528e](https://doi.org/10.1039/c9en00528e)
70. Zhang X., Wang X., Meng J., Liu Y., Ren M., Guo Y., Yang Y., Robust Z-scheme g-C₃N₄/WO₃ heterojunction photocatalysts with morphology control of WO₃ for efficient degradation of phenolic pollutants. *Separation and Purification Technology* 2021;255:117693. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117693>
71. Zhao W., She T., Zhang J., Wang G., Zhang S., Wei W., Yang G., Zhang L., Xia D., Cheng Z., Huang H., Leung D.Y.C. A novel Z-scheme CeO₂/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst for degradation of Bisphenol A and hydrogen evolution and insight of the photocatalysis mechanism. *Journal of Materials Science & Technology* 2021;85:18–29. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.064>
72. Zhou S., Wang Y., Zhou K., Ba D., Ao Y., Wang P. In-situ construction of Z-scheme g-C₃N₄/WO₃ composite with enhanced visible-light responsive performance for nitenpyram degradation. *Chinese Chemical Letters* 2021;32(7):2179–82. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.12.002>
73. Bairamis F., Konstantinou I. WO₃ Fibers/g-C₃N₄ Z-Scheme Heterostructure Photocatalysts for Simultaneous Oxidation/Reduction of

Phenol/Cr (VI) in Aquatic Media. *Catalysts* 2021, 11, 792, <https://doi.org/10.3390/catal11070792>

74. Zhou J., Cai W., Ding J., Wan H., Guan G. 0D/1D Z-scheme g-C₃N₄ quantum dot/WO₃ composite for efficient Cr (VI) photoreduction under visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021;9(4):105292. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105292>

75. Pourshirband N., Nezamzadeh-Ejhieh A. An efficient Z-scheme CdS/g-C₃N₄ nano catalyst in methyl orange photodegradation: Focus on the scavenging agent and mechanism. *Journal of Molecular Liquids* 2021;335:116543. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116543>

76. Nawaz A., Goudarzi S., Saravanan P., Zarrin H. Z-scheme induced g-C₃N₄/WS₂ heterojunction photocatalyst with improved electron mobility for enhanced solar photocatalysis. *Solar Energy* 2021;228:53–67. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.09.040>

77. Liu H., Liang J., Sho L., Du J., Gao Q., Fu S., Li L., Hu M., Zhao F., Zhou J. Promoting charge separation in dual defect mediated Z-scheme MoS₂/g-C₃N₄ photocatalysts for enhanced photocatalytic degradation activity: synergistic effect insight. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020;594, 124668, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124668>

78. Zhao W., Li Y., Zhao P., Zhang L., Dai B., Huang H., Zhou J., Zhu Y., Ma K., Leung D.Y.C. Insights into the photocatalysis mechanism of the novel 2D/3D Z-Scheme g-C₃N₄/SnS₂ heterojunction photocatalysts with excellent photocatalytic performances. *Journal of Hazardous Materials* 2021;402:123711. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123711>

79. Ghorai K., Panda A., Hossain A., Bhattacharjee M., Chakraborty M., Gayen A., Bhattacharya S.K., Show B., Sarkar A., Bera P., Kim H., Seikh Md.M., Gayen A. LaNiO₃/g-C₃N₄ nanocomposite: An efficient Z-scheme photocatalyst for wastewater treatment using direct sunlight. *Journal of Rare Earths* 2021; <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.04.013>

80. Li L., Mao M., She X., Yi J., He M., Pan L., Chen Z., Xu H., Li H. Direct Z-scheme photocatalyst for efficient water pollutant degradation: A case study of 2D g-C₃N₄/BiVO₄. *Materials Chemistry and Physics* 2020;241,122308 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122308>

81. Vinesh V., Preeyanghaa, Kumar T.R.N., Ashokkumar M., Bianchi L., Neppolian B. Revealing the stability of CuWO₄/g-C₃N₄ nanocomposite for photocatalytic tetracycline degradation from the aqueous environment and DFT analysis. *Environmental Research* 2021;1:112112. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112112>

82. Bresolin B., Sgarbossa P., Bahnemann D.W., Sillanpää M. Cs₃Bi₂I₉/g-C₃N₄ as a new binary photocatalyst for efficient visible-light photocatalytic processes. *Separation Purification Technology* 2020;251:117320. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117320>

83. Fang M.-M., Shao J.-X., Huang X.-G., Wang J.-Y., Chen W. Direct Z-scheme CdFe₂O₄/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts for highly efficient ceftiofur sodium photodegradation. *Journal of Materials Science & Technology*

2020;56:133–42. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.054>

84. Zhang Z., Pan Z., Guo Y., Keung P.K., Zhou X., Bai R. In-situ growth of all-solid Z-scheme heterojunction photocatalyst of Bi₇O₉I₃/g-C₃N₄ and high efficient degradation of antibiotic under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* 2020;261:118212. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118212>

85. Liu H., Huo W., Zhang T.C., Ouyang L., Yuan S. Photocatalytic removal of tetracycline by a Z-scheme heterojunction of bismuth oxyiodide/exfoliated g-C₃N₄: performance, mechanism, and degradation pathway. *Materials Today Chemistry* 2022;23:100729. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100729>

86. Jiang J., Mu Z., Zhao P., Wang H., Lin Y. Photogenerated charge behavior of BiOI/g-C₃N₄ photocatalyst in photoreduction of Cr (VI): A novel understanding for high-performance. *Materials Chemistry and Physics* 2020;252:123194. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123194>

87. Chong E.J., Phan T.T., Lim I.J., Zhang Y.Z., Bay B.H. Evaluation of electrospun PCL/gelatin nanofibrous scaffold for wound healing and layered dermal reconstitution. *Acta Biomaterialia* 2007;3:321–330. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.01.002>

88. Li D., Xia Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced Materials* 2004;(14):1151–70. DOI: 10.1002/adma.200400719

89. Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenner M.P. Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications. *Physics of Fluids* 2001;2221. <https://doi.org/10.1063/1.1384013>

90. Haghi A.K., Akbari M. Trends in electrospinning of natural nanofibers. *Physics Status Solidia* 2007;1834(6):1830–4. DOI 10.1002/pssa.200675301

91. Bhardwaj N., Kundu S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol Advances* 2010;28(3):325–347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>

92. Ki C.S., Baek D.H., Gang K.D., Lee K.H., Um I.C., Park Y.H., Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution. *Polymer* 2005;46:5094–5102. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.040>

93. Dong Z., Kennedy S.J., Wu Y. Electrospinning materials for energy-related applications and devices. *Journal of Power Sources* 2011;196(11):4886–904. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.090>

94. Yuan X., Zhang Y., Dong C., Sheng J. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polymer International* 2004;1710:1704–10. <https://doi.org/10.1002/pi.1538>

95. Bhattarai S.R., Bhattarai N., Yi H.K., Hwang P.H., Cha D., Kim H.K. Novel biodegradable electrospun membrane: scaffold for tissue engineering. *Biomaterials* 2004;25:2595–602. doi: 10.1016/j.biomaterials.2003.09.043

96. Tao B., Yan Z. In-situ synthesis of highly efficient visible light driven stannic oxide/graphitic carbon nitride heterostructured photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science* 2016;480:118–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.009>
97. Jin Z., Murakami N., Tsubota T., Ohno T. Complete oxidation of acetaldehyde over a composite photocatalyst of graphitic carbon nitride and tungsten (VI) oxide under visible-light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014;150–151:479–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.048>
98. Cui L., Ding X., Wang Y., Shi H., Huang L., Zuo Y., Kang S. Facile preparation of Z-scheme $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalyst with enhanced photocatalytic performance under visible light. *Applied Surface Science* 2017;391:202–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.055>
99. Yan H., Zhu Z., Long Y., Li W. Single-source-precursor-assisted synthesis of porous $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ with enhanced photocatalytic property. *Colloids Surfaces A Physicochemical Engineering Aspects* 2019;582:123857. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123857>
100. Zhao J., Ji Z., Shen X., Zhou H., Ma L. Facile synthesis of WO_3 nanorods/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites with enhanced photocatalytic activity. *Ceramics International* 2015;41(4):5600–5606. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.140>
101. Xiao T., Tang Z., Yang Y., Tang L., Zhou Y., Zou Z. In situ construction of hierarchical $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite hollow microspheres as a Z-scheme photocatalyst for the degradation of antibiotics. *Applied Catalysis B: Environmental* 2018;220:417–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.070>
102. Priya A., Senthil R.A., Selvi A., Arunachalam P., Kumar S.C.K., Madhavan J., Boddula R., Pothu R., Al-Mayouf A.M. A study of photocatalytic and photoelectrochemical activity of as-synthesized $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalysts for AO7 degradation. *Materials Science for Energy Technologies* 2020;3:43–50. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.09.013>
103. Han X., Xu D., An L., Hou C., Li Y., Zhang Q., Wang H. $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ two-dimensional composites for visible-light driven photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43(10):4845–4855. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.117>
104. Sun X., Zhang F., Kong C. Porous $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ photocatalyst prepared by simple calcination for efficient hydrogen generation under visible light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020;594:124653. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124653>
105. Chai B., Liu C., Yan J., Ren Z., Wang Z. In-situ synthesis of WO_3 nanoplates anchored on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z-scheme photocatalysts for significantly enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science* 2018;448:1–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.116>

106. Wang P., Lu N., Su Y., Liu N., Yu H., Li J., Wu Y. Fabrication of WO_3 @ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with core@shell nanostructure for enhanced photocatalytic degradation activity under visible light. *Applied Surface Science*. 2017;423:197–204. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.127>
107. Singh J., Arora A., Basu S. Synthesis of coral like $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites for the removal of hazardous dyes under visible light. *Journal of Alloys and Compounds* 2019;808:151734. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151734>
108. Jing H., Ou R., Yu H., Zhao Y., Lu Y., Huo M., Huo H., Wang X., Engineering of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanoparticles/ WO_3 hollow microspheres photocatalyst with Z-scheme heterostructure for boosting tetracycline hydrochloride degradation. *Separation and Purification Technology* 2021;255:117646. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117646>
109. Yao J., Zhang M., Yin H., Luo Y., Liu X. Improved photocatalytic activity of $\text{WO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$: By constructing an anchoring morphology with a Z-scheme band structure. *Solid State Sciences* 2019;95:105926. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.015>
110. Chang F., Zheng J., Wu F., Wang X., Deng B. Binary composites $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ in porous morphology: Facile construction, characterization, and reinforced visible light photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2019;563:11–21. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.058>
111. Yang Y., Zhang T., Le L., Ruan X., Fang P., Pan C., Xiong R., Shi J., Wi J., Quick and facile preparation of visible light-driven TiO_2 photocatalyst with high absorption and photocatalytic activity. *Science Reports* 2014;4:7045. DOI: 10.1038/srep07045
112. Feng M., Liu Y., Zhao Z., Huang H., Peng Z. The preparation of Fe doped triclinic-hexagonal phase heterojunction WO_3 film and its enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) . *Materials Research Bulletin* 2019;109:168–74. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.05.007>
113. Zhao Z., Sun Y., Dong F. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: A review. *Nanoscale* 2015;7(1):15–37. <https://doi.org/10.1039/C4NR03008G>
114. Bennett J.E. and Summers R. Product Studies of the Mutual Termination Reactions of sec-Alkylperoxy Radicals: Evidence for Non-cyclic Termination. *Canadian Journal of Chemistry* 1974;2–4. <https://doi.org/10.1139/v74-209>
115. Sonntag C., Schuchmann H. The Elucidation of Peroxyl Radical Reactions in Aqueous Solution with the Help of Radiation-Chemical Methods. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1991;30:1229–53. <https://doi.org/10.1002/anie.199112291>
116. Serna-Galvis E.A., Isaza-Pineda L., Moncayo-Lasso A., Hernández F., Ibanez M., Torres-Palma R.A. Comparative degradation of two highly consumed antihypertensives in water by sonochemical process. Determination of the reaction zone, primary degradation products and theoretical calculations on the oxidative process. *Ultrasonics-*

Sonochemistry 2019;58:104635. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104635>

117. Hu J., Wang J., Nguyen T.H., Zheng N. The chemistry of amine radical cations produced by visible light photoredox catalysis. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 2013;1977–2001. <https://doi.org/10.3762/bjoc.9.234>

118. Martínez-Pachón D., Ibáñez M., Hernández F., Torres-Palma R.A., Moncayo-Lasso A. Photo-electro-Fenton process applied to the degradation of valsartan: Effect of parameters, identification of degradation routes and mineralization in combination with a biological system. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2018;6(6):7302–11. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.015>

119. Kralj M.B., Dilcan E.G., Salihoğlu G., Mazur D.M., Lebedev A.T., Trebše P. Photocatalytic Degradation of Clothianidin: Effect of Humic Acids, Nitrates, and Oxygen. *Journal of Analytical Chemistry* 2019;74(14):9348. DOI: [10.1134/S1061934819140077](https://doi.org/10.1134/S1061934819140077)

120. Zabar R., Komel T., Fabjan J., Kralj M.B., Trebše P. Photocatalytic degradation with immobilised TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin. *Chemosphere* 2012;89:293–301. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2012.04.039](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.039)

121. Voigt M., Jaeger M. Structure and QSAR analysis of photoinduced transformation products of neonicotinoids from EU watchlist for ecotoxicological assessment. *Science of the Total Environment* 2021;751. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.141634](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141634)

122. Turek M., Różycka-sokołowska E., Owsianik K., Marciniak B., Bałczewski P. Modification of the Microtox® Basic Solid Phase Test: A new application for the ecotoxicological studies on poorly soluble antihypertensive drugs. *Journal of Hazardous Materials* 2020;399:122839. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122839>