



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ
ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΦΕΡΙΑΚΗΣ ΑΡΙΣΤΕΙΑΣ

ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

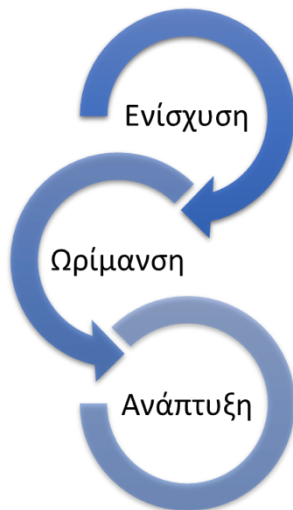
«Ανταγωνιστικότητα Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία»

ΑΞΟΝΑΣ ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΑΣ

«03 Ανάπτυξη μηχανισμών στήριξης της επιχειρηματικότητας»

Τίτλος Έργου

Ανάπτυξη Νέων Καινοτόμων Ενεργειακών Τεχνολογιών
Χαμηλού Ανθρακικού Αποτυπώματος για την Ενίσχυση της
Αριστείας στην Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας



EXCEL-W-Mac

Παραδοτέο 6.10

Τεχνική έκθεση για τις πειραματικές δοκιμές των νέων καταλυτικών υλικών σε
διαφορετικές διεργασίες

Τεχνική έκθεση για τις πειραματικές δοκιμές των νέων καταλυτικών υλικών σε διαφορετικές διεργασίες

Έργο	Ανάπτυξη Νέων Καινοτόμων Ενεργειακών Τεχνολογιών Χαμηλού Ανθρακικού Αποτυπώματος για την Ενίσχυση της Αριστείας στην Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας
Ακρωνύμιο/Κωδικός	EXCEL-W-Mac / MIS 5047197
Φορέας	Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
Υποέργο	ΥΕ1 – Υποέργο Αυτεπιστασίας ΠΔΜ
Ενότητα Εργασίας	ΕΕ2 – ΑΠΕ και Υλικά
Πακέτο Εργασίας	ΠΕ 6 – Ανάπτυξη και Εφαρμογή Εναλλακτικών Ενεργειακών και Περιβαλλοντικών Συστημάτων
Δράση	Πειραματικές δοκιμές των νέων καταλυτικών υλικών σε διαφορετικές διεργασίες
Παραδοτέο	Π6.10 – Τεχνική έκθεση για τις πειραματικές δοκιμές των νέων καταλυτικών υλικών σε διαφορετικές διεργασίες
Διαβάθμιση	Δημόσιο Έγγραφο
Μήνας Παράδοσης	Σεπτέμβριος 2023 (Μ40)
Έκδοση	1 (Τελικό)
Όνομα Αρχείου/Μέγεθος	“EXCEL-W-Mac-Π6.10_v1.docx” /1676 Kb
Συγγραφείς	Z. Φροντιστής, Κ. Κουβέλης
Άδεια χρήσης	Το παραδοτέο υπόκειται στην άδεια χρήσης Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported (CC BY-SA 3.0) http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/
Αποποίηση Ευθύνης	Το έγγραφο αυτό αντικατοπτρίζει μόνο τις απόψεις των δημιουργών του

Ιστορικό Τροποποιήσεων Παραδοτέου

Έκδοση	Ημ/νια	Τροποποιήσεις	
		Περιγραφή Τροποποίησης	Τροποποιήθηκε από
V1	20/09/2023	Ολοκλήρωση και υποβολή	Ζαχαρίας Φροντιστής

Περιεχόμενα

Ιστορικό Τροποποιήσεων Παραδοτέου	3
Περιεχόμενα.....	4
Περίληψη	5
1. Εισαγωγή.....	6
2. Μεθοδολογία	8
2.1 Πειραματική Διάταξη	8
2.2 Πειραματική Διαδικασία	9
2.2.1 Πειράματα ετερογενούς ενεργοποίησης υπερθεικών αλάτων	9
2.2.2 Φωτοκαταλυτικά πειράματα.....	9
3. Πειραματικά Αποτελέσματα	10
3.1 Ετερογενούς ενεργοποίηση υπερθεικών αλάτων με τη χρήση του καταλύτη NiO/SrCO₃ για τη διάσπαση του SMX	10
3.1.1 Σύνθεση Καταλύτη	10
3.1.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός.....	10
3.1.3 Πειράματα ενεργότητας.....	11
3.1.4 Συμπεράσματα	14
3.2 Φωτοκαταλυτική διάσπαση της λοσαρτάνης (LOS) με τη χρήση καταλυτών Ag₂MoO₄/ Bi₂WO₆.....	16
3.2.1 Σύνθεση Καταλύτη	16
3.2.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός.....	17
3.2.3 Πειράματα ενεργότητας.....	18
3.2.4 Συμπεράσματα	23
Βιβλιογραφία	25

Περίληψη

Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται στην ανάπτυξη νέων, καινοτόμων και αποτελεσματικών καταλυτικών υλικών με σκοπό την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από την υγρή φάση. Για το λόγο αυτό, εφαρμόστηκαν διαφορετικές τεχνικές από την κατηγορία των Προηγμένων Διεργασιών Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs), οι οποίες εστίασαν στη διάσπαση φαρμακευτικών ενώσεων και τη μετατροπή τους σε αδρανή μόρια, μικρού μοριακού βάρους. Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των καταλυτών και στη συνέχεια αξιολογήθηκε η καταλυτική τους ενεργότητα. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας, η σταθερότητα των υλικών ενώ προσδιορίστηκαν και τα κύρια οξειδωτικά είδη που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων οξείδωσης. Στην παρούσα αναφορά παρατίθενται πληροφορίες σχετικά με το θεωρητικό υπόβαθρο των τεχνικών που εφαρμόστηκαν και στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα.

Κεφαλαίο 1

1. Εισαγωγή

Οι παραδοσιακές (φυσικές, χημικές, βιολογικές) τεχνολογίες επεξεργασίας λυμάτων όπως η καθίζηση, η προσρόφηση και ο διαχωρισμός με τη χρήση μεμβρανών έχουν επιδείξει εξαιρετικά αποτελέσματα όσον αφορά την απομάκρυνση συμβατικών ρύπων. Ωστόσο, η απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων δεν επιτυγχάνεται σε ικανοποιητικό βαθμό εξαιτίας της βιοτοξικότητας και της ανθεκτικότητάς τους [1]. Για το λόγο αυτό κρίνεται επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης νέων και αποτελεσματικότερων μεθόδων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων.

Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης (Advanced Oxidations Processes, AOPs) αποτελούν μία σειρά χημικών μεθόδων, οι οποίες παρουσιάζουν εξαιρετικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων [2]. Μέσω των AOPs επιτυγχάνεται ο σχηματισμός δραστικών οξειδωτικών ειδών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$), οι θειικές ρίζες ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) και το μονήρες οξυγόνο (Singlet Oxygen, $^1\text{O}_2$), ικανών να διασπάσουν την πλειοψηφία των PPCPs σε αδρανή μόρια, χαμηλού μοριακού βάρους. Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης μπορούν να διακριθούν σε δύο κύριες κατηγορίες: (i) Στις φωτοχημικές, στις οποίες οι ελεύθερες ρίζες δημιουργούνται μέσω της παροχής ακτινοβολίας στο σύστημα και (ii) στις μη – φωτοχημικές όπου δεν απαιτείται παρουσία ακτινοβολίας [3]. Ανάμεσα στις κατηγορίες των AOPs, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η Ετερογενής Φωτοκατάλυση, καθώς και η ετερογενής ενεργοποίηση των υπερθειικών αλάτων (Persulfate, PS). Η παρουσία ενός καταλύτη σε διαφορετική φάση σε σχέση με το καταλυόμενο σύστημα (Ετερογενής Κατάλυση) παρέχει τη δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη, ενώ ταυτόχρονα αποτρέπεται η επιβάρυνση του συστήματος.

Η παρούσα ερευνητική εργασία επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων προκειμένου να μελετηθούν διαφορετικές κατηγορίες των AOPs. Αναφορικά, οι διεργασίες που μελετήθηκαν είναι οι εξής:

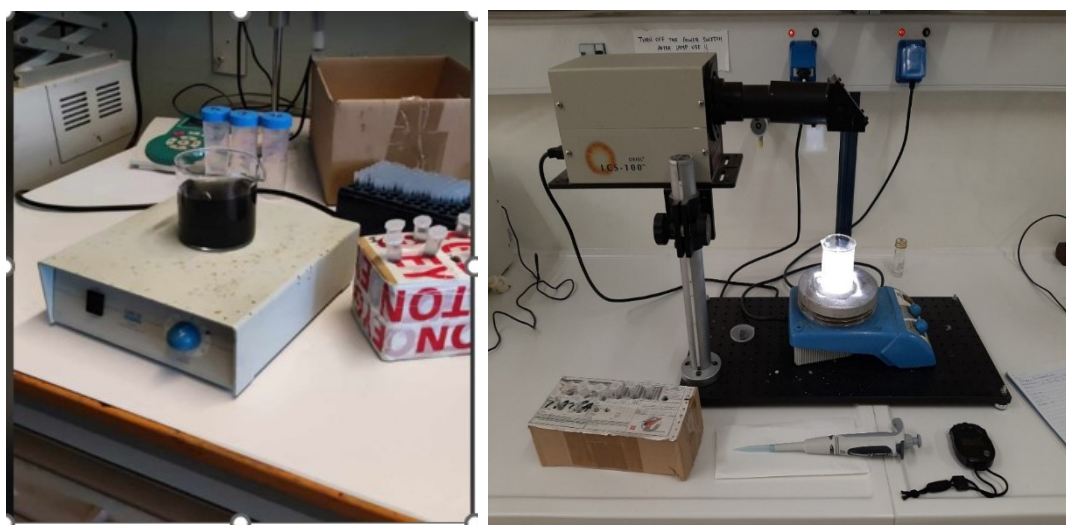
- Ετερογενής ενεργοποίηση των υπερθειικών αλάτων με τη χρήση σύνθετου καταλύτη της μορφής NiO/SrCO_3 για την αποδόμηση της σουλφαμεθοξαζόλης (SMX) στο νερό.
- Ετερογενής ενεργοποίηση των υπερθειικών αλάτων με τη χρήση περοβσκιτικών οξειδίων της μορφής $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.99}\text{X}_{0.01}\text{O}_3$ (X: Ru, Rh, Ag, Pd, Pt).
- Φωτοκαταλυτική διάσπαση του SMX με τη χρήση καταλυτών $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$.

Κεφάλαιο 2

2. Μεθοδολογία

2.1 Πειραματική Διάταξη

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αποδόμηση φαρμακευτικών ενώσεων, ως αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε ένα ποτήρι ζέσεως όγκου 150 ml, τοποθετημένο σε μαγνητικό αναδευτήρα. Στην περίπτωση των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ακτινοβολίας ο προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας Oriel LCS-100 (ABB class), ο οποίος φέρει λάμπα Xe ονομαστικής ισχύος 100 W. Ο συγκεκριμένος προσομοιωτής εκπέμπει 5% UVA.



Εικόνα 2.1: Πειραματική διάταξη (Α) πειραμάτων ενεργοποίησης υπερθειικών αλάτων, (Β) φωτοκαταλυτικών πειραμάτων.

Η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων μετρήθηκε μέσω Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) (Waters Alliance 2695).δς δς

2.2 Πειραματική Διαδικασία

2.2.1 Πειράματα ετερογενής ενεργοποίησης υπερθεικών αλάτων

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως, όγκου 150 ml, το οποίο ήταν ανοιχτό στην ατμόσφαιρα. Σε ένα τυπικό πείραμα, προζυγισμένη ποσότητα καταλύτη και υπερθεικών αλάτων (SPS) προστέθηκε σε 120 ml υδατικού διαλύματος με την επιθυμητή συγκέντρωση του οργανικού ρύπου. Το διάλυμα βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση και ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγμα όγκου 1.2 ml στο οποίο προστέθηκαν 0.3 ml μεθανόλης (MeOH). Στη συνέχεια τα δείγματα φιλτράρονταν με τη χρήση φίλτρου PVDF (0.47 μm) και η συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων προσδιορίστηκε μέσω HPLC.

2.2.2 Φωτοκαταλυτικά πειράματα

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι παρόμοια με αυτή που παρουσιάστηκε προηγουμένως. Το διάλυμα που περιείχε την επιθυμητή συγκέντρωση του ρύπου και τον καταλύτη παρέμεινε στο σκοτάδι για 15 λεπτά, υπό συνεχή ανάδευση προκειμένου να φτάσουν σε ισορροπία οι αντιδράσεις ρόφησης και εκρόφησης. Μετά το πέρας των 15 λεπτών, η λάμπα τέθηκε σε λειτουργία και ξεκίνησε η ακτινοβολήση του διαλύματος. Το σημείο αυτό λαμβάνεται ως ο χρόνος έναρξης της διεργασίας.

Κεφάλαιο 3

3. Πειραματικά Αποτελέσματα

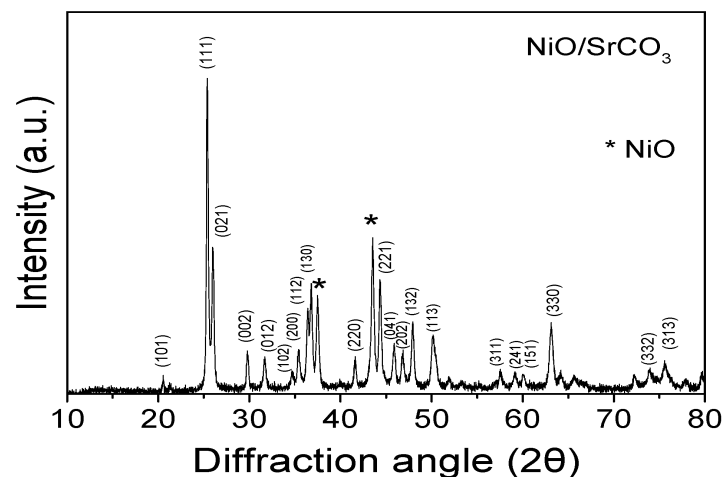
3.1 Ετερογενής ενεργοποίηση υπερθεικών αλάτων με τη χρήση του καταλύτη $NiO/SrCO_3$ για τη διάσπαση του SMX

3.1.1 Σύνθεση Καταλύτη

Η σύνθεση του $NiO/SrCO_3$ πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της in – situ ανάφλεξης. Αρχικά, οι πρόδρομες ενώσεις $Sr(NO_3)_2$ και $Ni(NO_3)_2$ προστέθηκαν σε δοχείο με υπερκάθαρο νερό υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια στο διάλυμα προστέθηκε κιτρικό οξύ, $C_6H_8O_7$ και νιτρικό αμμώνιο, NH_4NO_3 και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 9 με την προσθήκη αμμωνίας. Όταν το νερό εξατμίστηκε, το δοχείο θερμάνθηκε με τη χρήση πιστολιού θερμού αέρα. Η λεπτόκοκκη σκόνη που δημιουργήθηκε πυρώθηκε στους 700 °C για 5 ώρες [4].

3.1.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

Η ειδική επιφάνεια του καταλύτη υπολογίστηκε με τη μέθοδο ρόφησης – εκρόφησης αζώτου (N_2) σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και βρέθηκε ίση με 5 m^2/g . Στο Διάγραμμα 3.1 παρουσιάζεται το φάσμα περίθλασης ακτίνων X του καταλύτη. Παρατηρείται ότι το φάσμα αποτελείται από κορυφές που αντιστοιχούν στην ορθορομβική δομή του $SrCO_3$ (JCPDS No 05 – 0418). Οι κορυφές που ανιχνεύονται στις γωνίες 37.4 ° και 43.5 ° αντιστοιχούν στο NiO (JCPDS No 1 - 1239), επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό του επιθυμητού σύνθετου υλικού.



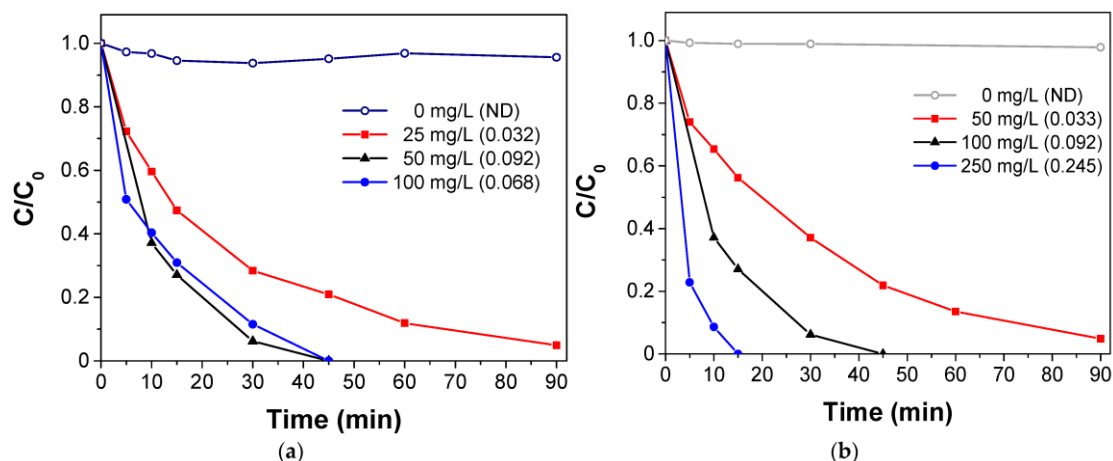
Διάγραμμα 3.1: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X του NiO/SrCO₃.

3.1.3 Πειράματα ενεργότητας

Η ικανότητα του NiO να ενεργοποιεί αποτελεσματικά τα υπερθειικά άλατα (SPS) με σκοπό την παραγωγή θειικών ριζών (SO₄^{•-}) και τη διάσπαση των οργανικών ενώσεων είναι περιορισμένη. Για το λόγο αυτό, αποφασίστηκε η δημιουργία ενός σύνθετου καταλύτη (NiO/SrCO₃), αποσκοπώντας στη βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας.

3.1.3.1 Επίδραση λειτουργικών παραμέτρων

Σε πρώτο στάδιο μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας. Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του SPS, όπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε 4 (τέσσερις) διαφορετικές συγκεντρώσεις (0, 25, 50, 100 mg/L) με τη χρήση 100 mg/L καταλύτη για τη διάσπαση 0.5 mg/L SMX και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3.2.α, όπου παρουσιάζεται η μεταβολή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του SMX συναρτήσει του χρόνου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε υπερκάθαρο νερό και σε θερμοκρασία δωματίου.



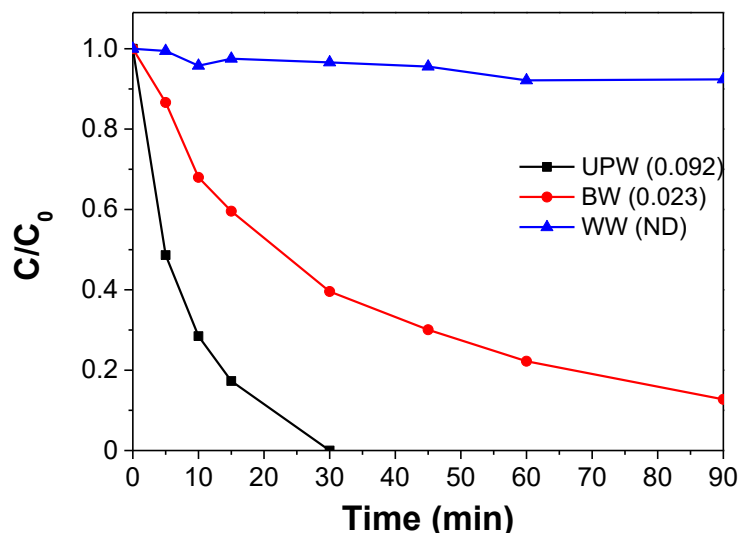
Διάγραμμα 3.2: Επίδραση (a) της συγκέντρωσης του SPS (b) της συγκέντρωσης του καταλύτη στην αποδόμηση 0.5 mg/L SMX.

Παρατηρείται πως η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του SPS από 0 – 50 mg/L οδηγεί σε βελτίωση του ρυθμού αποδόμησης του SMX και στην περίπτωση των 50 mg/L επιτυγχάνεται πλήρης διάσπαση του SMX σε 45 λεπτά. Ωστόσο, περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του SPS (100 mg/L) δεν ευνόησε την αποδόμηση του SMX, γεγονός που επιβεβαιώνεται και τις τιμές των κινητικών σταθερών της αντίδρασης, οι οποίες αναγράφονται εντός της παρενθέσεως. Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται σε φαινόμενα ανασυνδυασμού των παραγόμενων θειικών ριζών [5]. Με αυτό τον τρόπο οι θειικές ρίζες αντί να αντιδρούν με τα οργανικά μόρια, αντιδρούν μεταξύ τους και καταναλώνονται. Όσον αφορά τα φαινόμενα προσρόφησης (απουσία SPS), κρίνονται αμελητέα, γεγονός που οφείλεται στην πολύ μικρή ειδική επιφάνεια του καταλύτη.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη και για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε 4 διαφορετικές συγκεντρώσεις (0 – 250 mg/L) και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Διάγραμμα 3.2.b. Όπως αναμενόταν, αυξάνοντας της συγκέντρωση του καταλύτη, παρατηρείται σημαντική μείωση στο χρόνο που απαιτείται για την πλήρη εξάλειψη του SMX. Το ποσοστό απομάκρυνσης του SMX ύστερα από 15 λεπτά ήταν 44%, 73% και 100% αντίστοιχα. Η πιο πιθανή εξήγηση για αυτή την παρατήρηση είναι πως για υψηλές συγκεντρώσεις καταλύτη υπάρχουν περισσότερα ενεργά κέντρα τα οποία είναι ικανά να ενεργοποιήσουν αποτελεσματικά το SPS.

Σε μία προσπάθεια να αξιολογηθεί η απόδοση του συστήματος σε ρεαλιστικές συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διαφορετικές υδατικές μήτρες. Η εφαρμογή των AOPs σε πραγματικά συστήματα είναι ακόμα περιορισμένη, επομένως είναι απαραίτητο να

αξιολογηθεί η επίδραση των υδατικών μητρών στην απόδοση της διεργασίας. Σε αυτό το πλαίσιο, πειράματα έλαβαν χώρα σε εμφιαλωμένο νερό (Bottled Water, BW) και σε δευτεροβάθμια εκροή βιολογικού καθαρισμού (Wastewater, WW) και τα αποτελέσματα παρατίθενται στο Διάγραμμα 3.3.

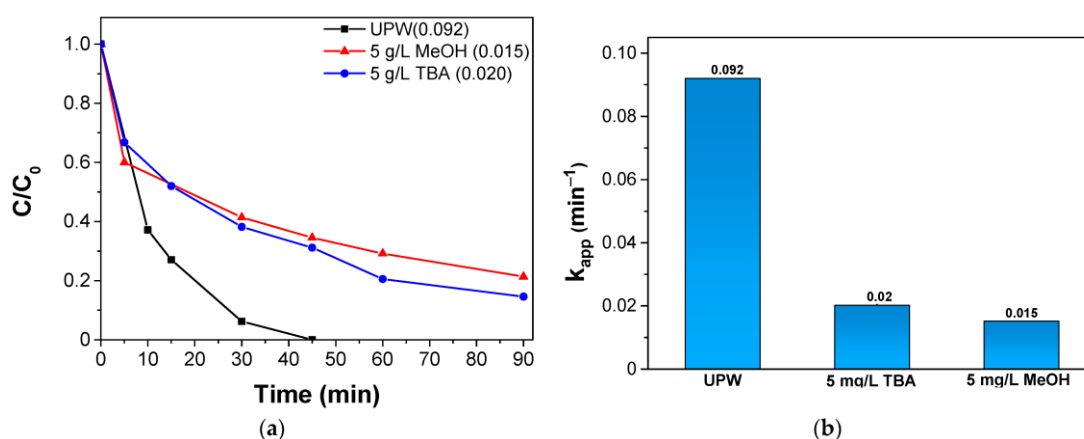


Διάγραμμα 3.3: Επίδραση της υδατικής μήτρας στην οξείδωση του SMX. Πειραματικές συνθήκες:
[Καταλύτης] = 100 mg/L, [SPS] = 50 mg/L, [SMX] = 0.5 mg/L.

Τα πειραματικά αποτελέσματα οδήγησαν στο συμπέρασμα πως αυξανόμενης της πολυπλοκότητας της υδατικής μήτρας, μειώνεται σημαντικά ο ρυθμός διάσπασης του SMX. Συγκεκριμένα, η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου είναι 60% στο BW και δε ξεπερνάει το 5% στο WW, ύστερα από 15 λεπτά αντίδρασης. Αντίθετα, στο ίδιο χρονικό διάστημα παρατηρείται μείωση κατά 85% στο υπερκάθαρο νερό. Ο παρατηρούμενος ρυθμός οξείδωσης ήταν εμφανώς μειωμένος, πιθανότατα εξαιτίας της παρουσίας διάφορων ανόργανων ιόντων και οργανικού φορτίου στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων. Τα ανόργανα ιόντα μπορούν να δράσουν σαν παγίδες ριζών δεσμεύοντας τις σχηματιζόμενες θειικές ρίζες, μειώνοντας έτσι την απόδοση της διεργασίας. Επίσης, έχει παρατηρηθεί πως πολλές φορές δημιουργούνται δευτερεύουσες ελεύθερες ρίζες, μειωμένης οξειδωτικής ισχύς. Αναφορικά με το οργανικό φορτίο που περιέχεται στα υγρά απόβλητα, θεωρείται πως καταλαμβάνει την καταλυτική επιφάνεια, «μπλοκάροντας» με αυτόν τον τρόπο τα ενεργά κέντρα και εμποδίζοντας την ενεργοποίηση του SPS [6].

3.1.3.2 Προσδιορισμός κυρίαρχων οξειδωτικών ειδών

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα οξειδωτικά είδη που παράγονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τη χρήση «παγίδων» ριζών. Η μεθανόλη (MeOH, 5 g/L) χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να δεσμεύσει τις $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($k = 3.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), ενώ η βουτανόλη (TBA, 5 g/L) παγιδεύει τις $\bullet\text{OH}$ ($k = 3.8 - 7.6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι η MeOH αντιδρά και με τις $\bullet\text{OH}$ ($k = 3.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Τα αποτελέσματα που συγκεντρώνονται στο Διάγραμμα 3.4 καθιστούν εμφανές πως οι $\bullet\text{OH}$ αποτελούν τα κυρίαρχα οξειδωτικά είδη του συστήματος, καθώς ο ρυθμός της αντίδρασης μειώθηκε σημαντικά με την προσθήκη της TBA. Αντίθετα, η συνεισφορά των $\text{SO}_4^{\bullet-}$ στην οξείδωση του SMX φαίνεται πως είναι περιορισμένη, καθώς κατά της προσθήκη της MeOH παρατηρείται αμελητέα μείωση στις τιμές των κινητικών σταθερών σε σύγκριση με τα πειράματα με TBA.



Διάγραμμα 3.4: (a) Επίδραση των scavengers στην οξείδωση 0.5 mg/L SMX; (b) Οι τιμές των φαινόμενων κινητικών σταθερών (k_{app}). Πειραματικές συνθήκες: [Καταλύτης] = 100 mg/L, [SPS] = 50 mg/L, [TBA] = 5 g/L, [MeOH] = 5 g/L.

3.1.4 Συμπεράσματα

Η παρούσα μελέτη επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη ενός καινοτόμου καταλυτικού υλικού NiO/SrCO_3 για τη διάσπαση του SMX μέσω της ενεργοποίησης του SPS. Ο καταλύτης παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της in situ ανάφλεξης και επέδειξε εξαιρετικές ιδιότητες ως προς την ενεργοποίηση του SPS, αφού παρατηρήθηκε πλήρης διάσπαση του SMX σε 45 λεπτά στο UPW. Μέσω της μελέτης της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων αντλήθηκαν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τα χαρακτηριστικά του καταλυτικού συστήματος. Παράλληλα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η απόδοση της διεργασίας σε

πραγματικές πειραματικές συνθήκες, όπου παρατηρήθηκε πως η παρουσία ανόργανων ιόντων και οργανικής ύλης επιβραδύνουν το ρυθμό της αντίδρασης. Τέλος, προσδιορίστηκαν τα κυρίαρχα οξειδωτικά είδη και βρέθηκε πως η διάσπαση του SMX οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις $\cdot\text{OH}$, ενώ μικρή συνεισφορά έχουν οι $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

3.2 Φωτοκαταλυτική διάσπαση της λοσαρτάνης (LOS) με τη χρήση καταλυτών Ag_2MoO_4/Bi_2WO_6 .

Το Bi_2WO_6 είναι ένα τριμερές οξειδίο μετάλλου και ημιαγωγός n – type που ανήκει στην κατηγορία των πολυστρωματικών περοβσκιτών Aurivillius. Έχει χρησιμοποιηθεί αρκετές φορές σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες, ωστόσο η ενεργότητα του ως προς την φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ενώσεων είναι περιορισμένη. Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μιας σειράς σύνθετων φωτοκαταλυτικών υλικών της μορφής $x\% Ag_2MoO_4/Bi_2WO_6$ ($x = 0\%, 5\%, 10\%, 20\%$) με σκοπό την αύξηση της ενεργότητας και την αποτελεσματική απομάκρυνση της σουλφαμεθοξαζόλης (SMX), αντιπροσωπευτική ένωση της κατηγορίας των αντιβιοτικών.

3.2.1 Σύνθεση Καταλύτη

3.2.1.1 Σύνθεση Bi_2WO_6

Η σύνθεση του Bi_2WO_6 πραγματοποιήθηκε με τη διαλυτοθερμική (solvothermal) μέθοδο, κατά την οποία 0.97 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ διαλύθηκαν σε 30 ml υπερκάθαρου νερού μέχρι το διάλυμα να ομογενοποιηθεί (Διάλυμα Α). Ταυτόχρονα σχηματίστηκε Διάλυμα Β με την προσθήκη 0.3298 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ σε 20 ml αιθυλενογλυκόλης. Το Διάλυμα Β προστέθηκε στάγδην στο Διάλυμα Α και το pH ρυθμίστηκε το 6 με την προσθήκη 1 M NaOH. Το μίγμα τοποθετήθηκε σε ειδικό αυτόκλειστο (autoclave) και θερμάνθηκε στους 180 °C για 12 ώρες. Το ίζημα που δημιουργήθηκε, ανακτήθηκε με διήθηση υπό κενό και η προκύπτουσα σκόνη ξηράνθηκε στους 60 °C για 6 ώρες [7].

3.2.1.2 Σύνθεση Ag_2MoO_4/Bi_2WO_6

Για τη σύνθεση του σύνθετου καταλύτη, 0.4 g Bi_2WO_6 προστέθηκαν σε 40 ml υπερκάθαρου νερού και το διάλυμα αναδεύτηκε για 30 min. Στη συνέχεια, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα $AgNO_3$ και το διάλυμα αναδεύτηκε για άλλα 60 λεπτά (Διάλυμα Α). Σε διαφορετικών ποτήρι ζέσεως προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (ανάλογα με την επιθυμητή φόρτιση) σε 20 ml υπερκάθαρου νερού. Το Διάλυμα Β προστέθηκε στάγδην στο Διάλυμα Α και το μίγμα αναδεύτηκε για 4 ώρες. Στη συνέχεια το μίγμα διηθήθηκε υπό κενό προκειμένου να ανακτηθεί ο καταλύτης [8].

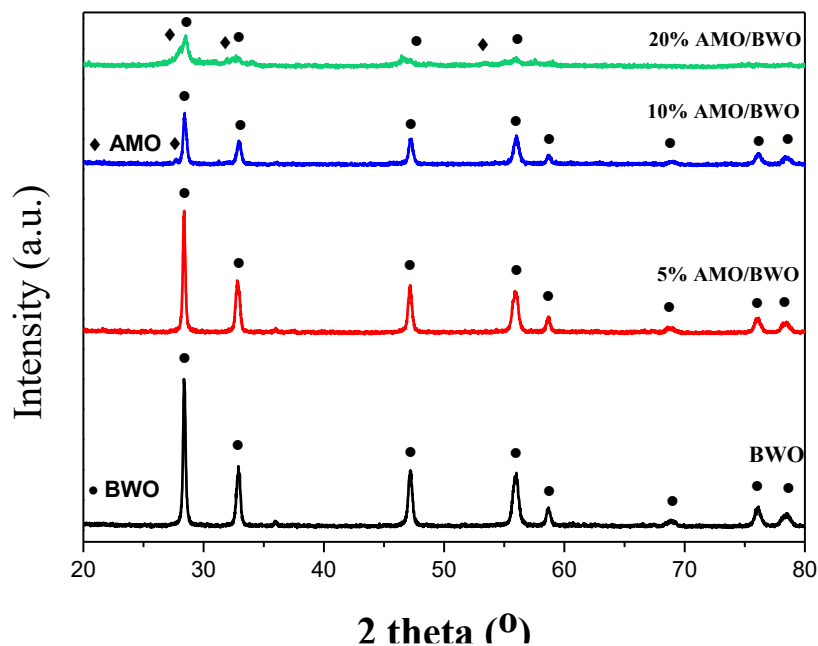
3.2.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

Η ειδική επιφάνεια των καταλυτών που παρασκευάστηκαν μετρήθηκε με τη μέθοδο BET και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο Πίνακα:

Πίνακας 1: Ειδική επιφάνεια παρασκευασμένων φωτοκαταλυτών.

Χημικός Τύπος	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)
Bi₂WO₆	15
5% Ag₂MoO₄	13
10% Ag₂MoO₄	12
20% Ag₂MoO₄	10
Ag₂MoO₄	1

Παρατηρείται πως η ειδική επιφάνεια των φωτοκαταλυτών είναι σχετικά μικρή, ενώ μειώνεται διαρκών αυξανομένης της φόρτισης σε Ag₂MoO₄. Στο Διάγραμμα 3.5 παρουσιάζεται το φάσμα περίθλασης ακτίνων X για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν. Γίνεται αντιληπτό πως στο φάσμα περίθλασης του BWO όλες οι κορυφές αντιστοιχούν στην τετραγωνική δομή του Bi₂WO₆ (JCPDS No 26-1044), ενώ οι σταθερές πλέγματος είναι ίσες με $a = 5.48 \text{ \AA}$ και $c = 11.5 \text{ \AA}$. Για το 10% AMO/BWO παρατηρείται πως αναπτύσσεται μία κορυφή στις 27.8° που αντιστοιχεί στην κυβική δομή του AMO. Περαιτέρω προσθήκη AMO στην καταλυτική επιφάνεια οδηγεί στη δημιουργία 3 κορυφών (27.8° , 33.2° , 53.8°) που αντιστοιχούν στην κυβική δομή του AMO (JCPDS No 8-473).

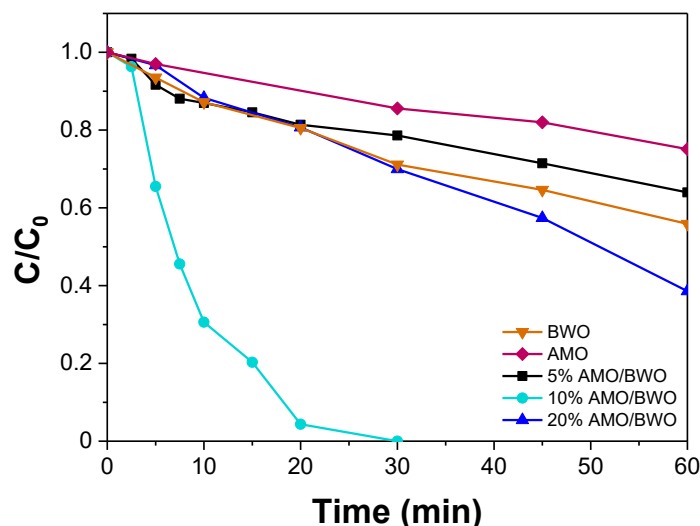


Διάγραμμα 3.5: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X για τους καταλύτες AMO/BWO.

3.2.3 Πειράματα ενεργότητας

3.2.3.1 Εύρεση βέλτιστης φόρτισης

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης φόρτισης του AMO στην καταλυτική επιφάνεια του Bi_2WO_6 για την αποτελεσματική διάσπαση 0.5 mg/L SMX. Τα πειράματα έγιναν παρουσία 500 mg/L καταλύτη, σε υπερκάθαρο νερό (Ultrapure water, UPW) και σε θερμοκρασία δωματίου και τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στο Διάγραμμα 3.6.



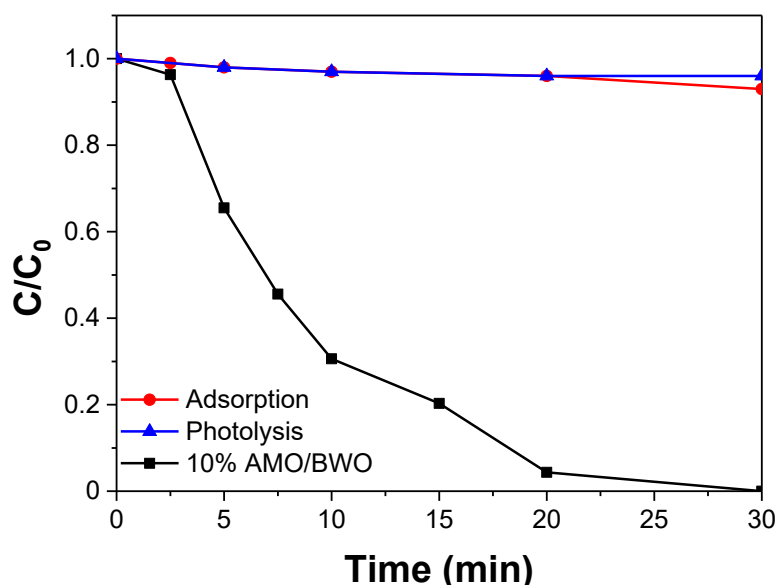
Διάγραμμα 3.6: Μεταβολή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του SMX συναρτήσει του χρόνου με τη χρήση καταλυτών AMO/BWO. Πειραματικές συνθήκες: [Καταλύτης] = 500 mg/L, [SMX] = 0.5 mg/L, pH = 7, T = 25 °C

Από το Διάγραμμα παρατηρείται ότι η χρήση των «απλών» καταλυτών (BWO, AMO) οδηγεί σε περιορισμένα αποτελέσματα καθώς επιτυγχάνεται μείωση στη συγκέντρωση του SMX κατά 45% και 25% αντίστοιχα. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη ενός σύνθετου υλικού με σκοπό την αύξηση της καταλυτικής απόδοσης. Αύξηση της φόρτισης του AMO από 5% σε 10% οδηγεί σε σημαντική αύξηση του ρυθμού οξείδωσης του SMX, καθώς είναι εφικτή η πλήρης διάσπαση του ρύπου σε 30 λεπτά. Αντίθετα, περαιτέρω προσθήκη AMO παρουσιάζει δυσμενή αποτελέσματα για το σύστημα καθώς ύστερα από 60 λεπτά η μείωση της συγκέντρωσης του SMX δε ξεπερνάει το 60%. Για το λόγο αυτό, μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων του συστήματος με τη χρήση του καταλύτη 10% AMO/BWO.

Προκειμένου να ποσοτικοποιηθούν τα φαινόμενα προσρόφησης του ρύπου στην καταλυτική επιφάνεια και απευθείας φωτόλυσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα απουσία ηλιακής ακτινοβολία και απουσία καταλύτη. Τα πειράματα συγκεντρώνονται στο Διάγραμμα 3.7

Όπως είχε παρατηρηθεί και από προηγούμενες ερευνητικές εργασίες η απευθείας φωτόλυση του SMX ήταν αμελητέα και δεν ξεπέρασε το 5%, ενώ η συνεισφορά των φαινομένων προσρόφησης της ουσίας στην καταλυτική επιφάνεια είναι περίπου 4%. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη σχετικά μικρή ειδική επιφάνεια του καταλύτη (12 m²/g). Συνεπώς, επιβεβαιώνεται πως η ηλιακή ακτινοβολία ενεργοποιεί αποτελεσματικά τον

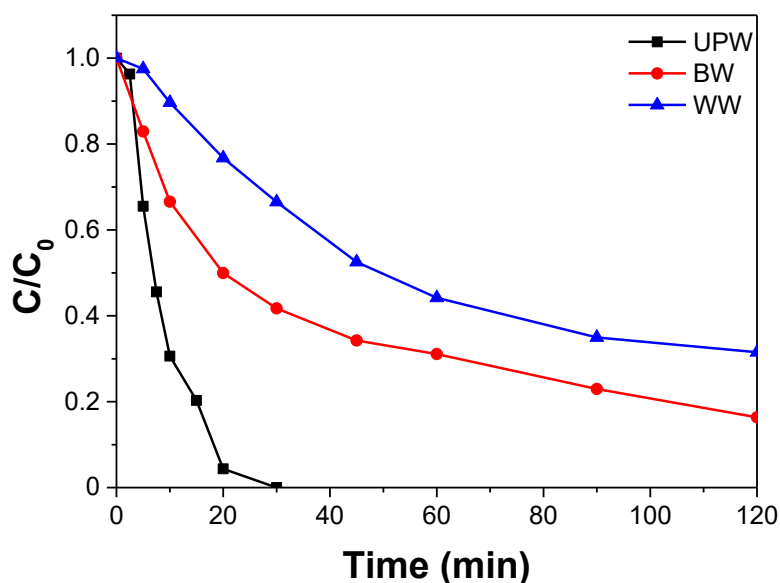
καταλύτη με σκοπό τη δημιουργία ισχυρών οξειδωτικών ειδών, ικανών να αποδομήσουν το SMX.



Διάγραμμα 3.7: Επίδραση της φωτόλυσης και της προσρόφησης στην αποδόμηση του SMX συναρτήσει του χρόνου.

3.2.3.2 Επίδραση υδατικής μήτρας

Στην πραγματικότητα όμως τα περιβαλλοντικά δείγματα από επιφανειακά και υπόγεια ύδατα περιέχουν διάφορα ανόργανα και οργανικά συστατικά που ενδέχεται να επηρεάσουν την απόδοση της διεργασίας αποδόμησης της LOS. Επομένως για την μελέτη της επίδρασης της υδατικής μήτρας, διεξήχθησαν πειράματα σε πραγματικές υδατικές μήτρες όπως εμφιαλωμένο νερό (BW) καθώς και σε δευτεροβάθμια εκροή (Wastewater, WW). Σε όλες τις περιπτώσεις, η συγκέντρωση του SMX ήταν 0.5 mg/L, ενώ χρησιμοποιήθηκαν 500 mg/L καταλύτη. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 3.8.



Διάγραμμα 3.8: Μεταβολή της συγκέντρωσης του SMX σε συνάρτηση του χρόνου σε πραγματικές υδατικές μήτρες. Πειραματικές συνθήκες: [Καταλύτης] = 500 mg/L, [SMX] = 0.5 mg/L, pH = inherent

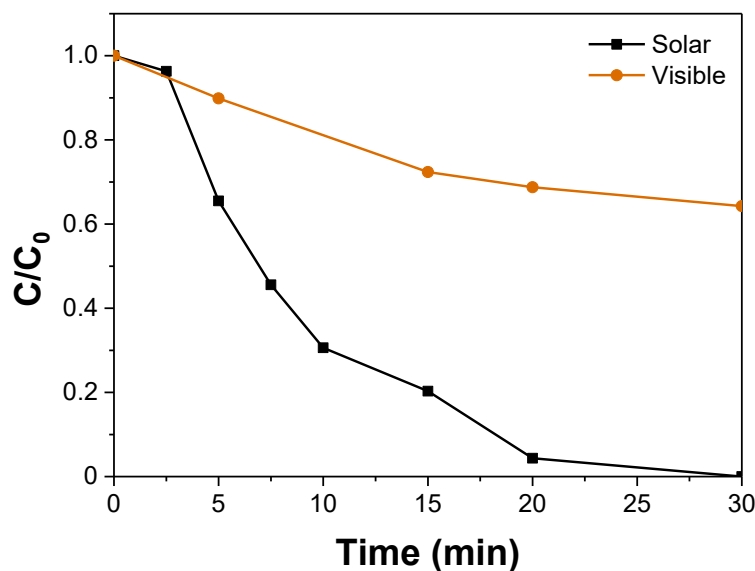
Τόσο στην περίπτωση του BW όσο και σε αυτή της υδατικής μήτρας WW η απόδοση της διεργασίας μειώνεται αισθητά με τη συγκέντρωση του SMX ύστερα από 120 λεπτά να είναι 20% και 40% αντίστοιχα. Η ερμηνεία των συγκεκριμένων παρατηρήσεων έχει αναλυθεί εκτενώς στην Ενότητα 3.1.1.1. Ωστόσο, αξίζει να μειωθεί πως παρά τις μειωμένο ρυθμό οξείδωσης, τα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι άκρως ενθαρρυντικά και υποδεικνύουν πως ένα τέτοιο φωτοκαταλυτικό σύστημα μπορεί να αποδειχθεί λειτουργικό ακόμα και σε πραγματικές συνθήκες.

3.2.3.3 Επίδραση τύπου ακτινοβολίας

Μία από τις κύριες προκλήσεις στη φωτοκατάλυση είναι η ανάπτυξη κατάλληλων φωτοκαταλυτικών υλικών, ικανών να αξιοποιήσουν το ορατό τμήμα του ηλιακού φάσματος. Η πλειοψηφία των συμβατικών φωτοκαταλυτών χρησιμοποιεί μόνο το υπεριώδες τμήμα, το οποίο αποτελεί μόνο το 5% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας. Επομένως, ένα σημαντικό ποσοστό της ηλιακής ενέργειας παραμένει αναξιοποίητο.

Για να εκτιμηθεί η συνεισφορά του ορατού φωτός χρησιμοποιήθηκε ένα φίλτρο αποκοπής 420 nm, το οποίο παρεμποδίζει τη διέλευση μηκών κύματος κάτω από 420 nm. Όπως αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 3.9, η απομάκρυνση περίπου του 35% του SMX μπορεί να αποδοθεί στο ορατό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας. Το ποσοστό αυτό είναι σημαντικά μειωμένο σε σχέση με τα αποτελέσματα όταν αξιοποιείται ολόκληρο το φάσμα της ηλιακής

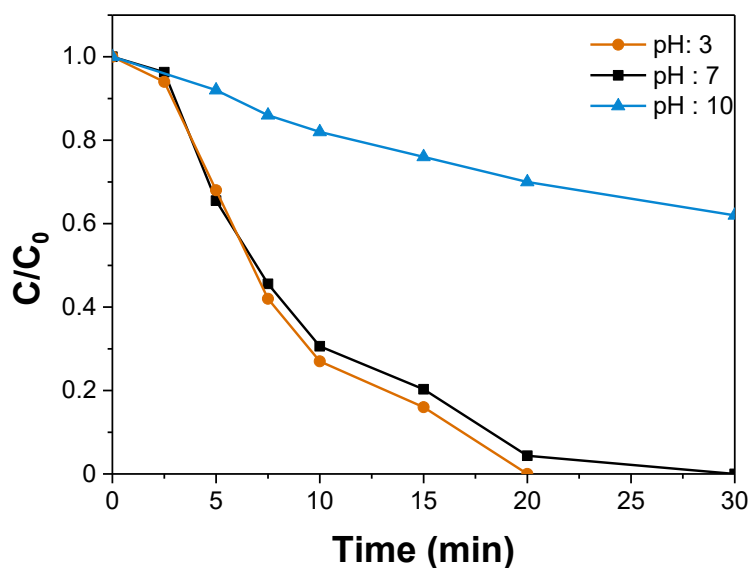
ακτινοβολίας, επιβεβαιώνοντας την περιορισμένη απόκριση του φωτοκαταλυτικού υλικού στο ορατό τμήμα.



Διάγραμμα 3.9: Αποδόμηση 0.5 mg/L SMX με χρήση ενός φίλτρου αποκοπής 420 nm για την απομόνωση του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας.

Η διατήρηση μιας κατάλληλης τιμής του pH στο διάλυμα είναι καθοριστική για την απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος. Το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη είναι άμεσα εξαρτώμενο με τις τιμές του pH του διαλύματος και επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ της καταλυτικής επιφάνειας και των μορίων του ρύπου. Επιπλέον, το pH μπορεί να αλλάξει τη φύση μιας οργανικής ένωσης (SMX), και κατ' επέκταση το μηχανισμό οξειδωσής της [9].

Ο ρόλος του pH στην παρούσα φωτοκαταλυτική διεργασία διευκρινίστηκε, ρυθμίζοντας το pH σε 3 διακριτές τιμές: όξινο (pH = 3), ουδέτερο (pH = 7) και αλκαλικό (pH = 10) περιβάλλον. Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3.10



Διάγραμμα 3.10: Επίδραση του pH στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του SMX. Πειραματικές συνθήκες: [Καταλύτης] = 500 mg/L, [SMX] = 0.5 mg/L, T = 25 °C.

Όπως γίνεται αντιληπτό, στις περιπτώσεις για pH = 3 και pH = 7 ο ρυθμός οξειδωσης του SMX είναι παρόμοιος και η πλήρης απομάκρυνσή του επιτυγχάνεται σε ίδια χρονικά διαστήματα. Αντίθετα, σημαντική μείωση παρατηρείται για pH = 10, όπου η μείωση της συγκέντρωσης του SMX είναι της τάξης του 40%, ύστερα από 30 λεπτά πειράματος. Μία πιθανή εξήγηση για τα παρατηρούμενα αποτελέσματα είναι η μεταβολή της επιφανειακής φόρτισης του καταλύτη ως συνάρτηση του pH σε συνδυασμό με τη χημική κατάσταση του SMX. Συγκεκριμένα, το SMX χαρακτηρίζεται από 2 τιμές pK_a (1.6 και 5.7). Για $1.6 < pH < 5.7$ το SMX διατηρεί τη μοριακή δομή. Αντίθετα, για $pH > 5.7$ παρατηρείται αποπρωτονίωση των μορίων SMX και ο σχηματισμός αρνητικά φορτισμένων ιόντων. Συνεπώς, για pH = 10 θεωρείται πιθανή η ανάπτυξη απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της καταλυτικής επιφάνειας και των ανιόντων SMX που έχουν ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του παρατηρούμενου ρυθμού. Μπορεί εύλογα να θεωρηθεί πως για pH = 10 τα φαινόμενα μεταφοράς αποτελούν το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης.

3.2.4 Συμπεράσματα

Η παρούσα ερευνητική μελέτη εστίασε στη σύνθεση μιας σειράς φωτοκαταλυτικών υλικών της μορφής $x\% Ag_2MoO_4 / Bi_2WO_6$ με σκοπό την αποτελεσματική διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης (Sulfamethoxazole, SMX), μίας αντιπροσωπευτικής ένωσης της

κατηγορίας των αντιβιοτικών. Παρατηρήθηκε πως η δημιουργία ενός σύνθετου υλικού βελτιώνει σημαντικά την ενεργότητα των φωτοκαταλυτών και βέλτιστα αποτελέσματα καταγράφηκαν στην περίπτωση του 10% AMO/BWO, όπου η πλήρης διάσπαση του SMX ήταν εφικτή σε 30 λεπτά. Η βελτιωμένη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του σύνθετου καταλύτη μπορεί να ερμηνευθεί λαμβάνοντας υπόψιν τη σχετική θέση των ζωνών σθένους (Valence Band, VB) και αγωγιμότητα (Conduction Band, CB) των δύο υλικών. Συγκεκριμένα στην περίπτωση του σύνθετου υλικού επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερος διαχωρισμός των φωτοπαραγόμενων φορτίων. Οι οπές (holes, h^+) συγκεντρώνονται στη ζώνη σθένους του ενός υλικού, ενώ τα ηλεκτρόνια (e^-) στη ζώνη αγωγιμότητας του άλλου. Έτσι, μειώνεται σημαντικά ο ρυθμός ανασυνδυασμού του ζεύγους $e^- - h^+$, με τις οπές να είναι διαθέσιμες είτε να οξειδώσουν απευθείας τις οργανικές ενώσεις είτε να οδηγήσουν στο σχηματισμό ενδιάμεσων οξειδωτικών ειδών, όπως $\cdot\text{OH}$. Η απόδοση της διεργασίας είχε σημαντική εξάρτηση από τις τιμές του pH του διαλύματος, ενώ η ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη από το ορατό τμήμα της ηλιακής ακτινοβολίας ήταν περιορισμένη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η απόδοση της διεργασίας σε πραγματικά συστήματα, όπου παρά τα ανασταλτικά φαινόμενα που αναπτύχθηκαν εξαιτίας της παρουσίας ανόργανων ιόντων και οργανικής ύλης, τα αποτελέσματα ήταν άκρως ενθαρρυντικά.

Βιβλιογραφία

- [1] J. Jiao *et al.*, “Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) by Free Radicals in Advanced Oxidation Processes,” *Materials*, vol. 15, no. 22. 2022. doi: 10.3390/ma15228152.
- [2] A. O. Oluwole, E. O. Omotola, and O. S. Olatunji, “Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation,” *BMC Chem.*, vol. 14, no. 1, p. 62, 2020, doi: 10.1186/s13065-020-00714-1.
- [3] S. Parsons, “Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment.” IWA Publishing, Jan. 01, 2005. doi: 10.2166/9781780403076.
- [4] D. J. Skempi, K. Kouvelis, A. Petala, G. Bampos, and Z. Frontistis, “Heterogeneous Activation of Persulfate by Nickel Oxide/Strontium Carbonate Composite for Sulfamethoxazole Degradation in Water,” *Environments*, vol. 10, no. 8, p. 147, Aug. 2023, doi: 10.3390/environments10080147.
- [5] L. W. Matzek and K. E. Carter, “Activated persulfate for organic chemical degradation: A review,” *Chemosphere*, vol. 151, pp. 178–188, May 2016, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.02.055.
- [6] C. Gkika *et al.*, “Heterogeneous activation of persulfate by lanthanum strontium cobaltite for sulfamethoxazole degradation,” *Catal. Today*, vol. 361, pp. 130–138, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.CATTOD.2020.01.046.
- [7] S. Lei, J. Fan, J. Zhong, S. Huang, and J. Li, “Photoactivity of Bi₂WO₆ synthesized by a solvothermal method using the different solvents,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 127, no. 2, pp. 1–9, 2021, doi: 10.1007/s00339-020-04262-2.
- [8] Y. Gu and B. Guo, “Preparation and study of Z-type heterojunction composite photocatalytic material with Ag₂MoO₄-modified rosette-like Bi₂WO₆ with Ag-SPR-promoting effect,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, no. 10, pp. 13305–13322, 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05908-4.
- [9] D. Sapińska, E. Adamek, E. Masternak, W. Zielińska-Danch, and W. Baran, “Influence of pH on the Kinetics and Products of Photocatalytic Degradation of Sulfonamides in Aqueous Solutions,” *Toxics*, vol. 10, no. 11, 2022, doi: 10.3390/toxics10110655.

