



Πολυτεχνείο
Κρήτης

ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO_2) ΣΤΗ
ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗ (FA) ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΜΜΟΥ, ΣΕ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Διπλωματική Εργασία
που υποβλήθηκε στη
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Από την
ΑΝΘΗ ΣΤΕΦΑΝΑΡΟΥ
Προπτυχιακή Φοιτήτρια
ΧΑΝΙΑ, 2020

ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO₂) ΣΤΗ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗ (FA) ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΜΜΟΥ, ΣΕ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

ΑΝΘΗ ΣΤΕΦΑΝΑΡΟΥ

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης"

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ,

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

ΜΕΛΗ:

ΚΑΡΑΤΖΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ,

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΣΑΝΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ,

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με τίτλο “ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO_2) ΣΤΗ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗ (FA) ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΜΜΟΥ, ΣΕ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ”, εκπονήθηκε στο σύνολό της στο Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος (TUCeeL) του Πολυτεχνείου Κρήτης υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Β. Χρυσικόπουλου.

Για τη διεξαγωγή της καταβλήθηκε σημαντική προσπάθεια και πολλές ώρες στους εργαστηριακούς χώρους του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην επιτυχή εκπόνηση και ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και κατά τη διάρκεια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης, και πιο συγκεκριμένα:

- Αρχικά, και κατά κύριο λόγο, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου και προεδρεύων της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, Καθηγητή Κωνσταντίνο Β. Χρυσικόπουλο, για την ιδέα της διπλωματικής, όλη του την καθοδήγηση, ενθάρρυνση και παρακίνηση, καθώς και επίβλεψη σε όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.
- Τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος (TuceeL) και πιο συγκεκριμένα, την υπεύθυνη του εργαστηρίου, κα. Σαρίκα Ροίκα Ευαγγελία, την Υποψήφια Διδάκτορα της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, κα. Φουντούλη Θεοδοσία, την κάτοχο μεταπτυχιακού διπλώματος του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κα. Μαρία Γεωργοπούλου, για την άριστη καθοδήγηση, συνεργασία και βοήθεια τους κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου στο εργαστήριο.
- Τους υπεύθυνους του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την παραχώρηση χρήσης του οργάνου μέτρησης pH.
- Τον Υποψήφιο Διδάκτορα του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών Πάτρας, Κατζουράκη Βασίλειο, για την πολύτιμη βοήθειά του στη προσομοίωση των δεδομένων μου με το λογισμικό ColloidFit.
- Τους φίλους μου Κηρομύτη Λεωνίδα, Μακάρογλου Γιώργο, Τριανταφυλλάκη Νικήτα, Βαλιάτζα Χρήστο και Φασουλέτου Δήμητρα για τις αξέχαστες στιγμές που μοιραστήκαμε όλα αυτά τα χρόνια και για τη συνεχή στήριξη και βοήθεια τους.
- Τον Μανώλη που με στήριξε ψυχολογικά και ήταν δίπλα μου συνεχώς.
- Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ οφείλω στη φίλη μου Βέλλη Παρασκευή, η οποία όλα αυτά τα χρόνια ήταν δίπλα μου με στήριξε, μου χάρισε αναμνήσεις μιας ζωής και χωρίς αυτή δεν θα είχε τελειώσει η συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

- Τους γονείς μου, Παρασκευή και Σταμάτη, καθώς και τα αδέρφια μου, Παναγιώτη, Κατερίνα και Μιχάλη που πιστεύουν σε μένα και με στήριξαν ηθικά και υλικά καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της σύγχρονης εποχής αποτελεί η ρύπανση των υδάτινων και εδαφικών πόρων. Οι ανάγκες για καθαρό πόσιμο νερό ολοένα και αυξάνονται με τη ραγδαία αύξηση του πληθυσμού της Γης. Τα αποθέματα καθαρού νερού μειώνονται και για αυτό το λόγο αναπτύσσονται συνεχώς νέες τεχνολογίες για τον καθαρισμό του. Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο μηχανικά κατασκευασμένο νανοϋλικό με εφαρμογές στην τεχνολογία, την αποθήκευση ενέργειας, τη φαρμακολογία και την ηλεκτροκατάλυση. Το τιτάνιο βρίσκεται στον άνθρακα, την τέφρα, τα φυτά, ακόμη και στο ανθρώπινο σώμα. Η φορμαλδεΰδη είναι μια εξαιρετικά δραστική ένωση που χρησιμοποιείται εκτενώς στην καθημερινότητα και ως εκ τούτου, η πιθανότητα έκλυσης της στο περιβάλλον, με επακόλουθο τη μόλυνση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων είναι σημαντική. Εφόσον λοιπόν και τα δύο αυτά υλικά απελευθερώνονται στο περιβάλλον είναι αξιόλογο να μελετηθεί η μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Η χρήση των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου ως προσροφητικό μέσο θα μπορούσε να αποτελέσει μια καλή λύση περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

Προκειμένου να εκτιμηθεί σε πρώτο στάδιο η αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου με την φορμαλδεΰδη εκτελέστηκαν στατικά και δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου (batch) στα οποία μελετήθηκε η προσρόφηση της φορμαλδεΰδης στο διοξειδίου του τιτανίου. Σε δεύτερο στάδιο μελετήθηκε η αλληλεπίδραση της φορμαλδεΰδης με μίγματα χαλαζιακής άμμου και διοξειδίου του τιτανίου, με σκοπό να εκτιμηθεί η ικανότητα απομάκρυνσης της συγκεκριμένης οργανικής ένωσης από υδατικά διαλύματα παρουσία και των δύο προσροφητικών μέσων. Η χαλαζιακή άμμος χρησιμοποιήθηκε για να προσομοιάσει το έδαφος καθώς αποτελεί το πιο κοινό ορυκτό στην επιφάνεια της Γης. Και οι δύο σειρές πειραμάτων εκτελέστηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες (vials) σε θερμοκρασία δωματίου 25 °C για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδης C_{FA} : 3 mg/L, 5 mg/L και 8 mg/L, σε τρεις διαφορετικές τιμές pH: 4, 7.5 και 10, και σε τρεις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος I_s : 1 mM, 50 mM και 100 mM. Στη συνέχεια έγιναν πειράματα ροής σε στήλη πακτωμένη με χαλαζιακή άμμο και κορεσμένη με νερό, προκειμένου να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου μόνα τους αλλά και με την προσθήκη διαλύματος φορμαλδεΰδης.

Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων με χρήση του λογισμικού ColloidFit. Με βάση τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκε πως η μέγιστη απομάκρυνση της φορμαλδεΰδης πραγματοποιείται με τον συνδυασμό νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου και χαλαζιακής άμμου και μπορεί να οδηγήσει σε απομάκρυνση έως και ~99% της συγκεκριμένης ένωσης από υδατικά δείγματα. Επιπλέον, προέκυψε ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα από το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης υποδεικνύοντας πως ο κύριος μηχανισμός προσρόφησης είναι πιθανόν η χημιορρόφηση.

Abstract

One of today's major problems is the pollution of marine and natural resources. The demand for clean, potable water is becoming greater due to the dramatic increase in the earth's population. Clean water reserves are decreasing and for this reason new technology is constantly being developed for its purification. Titanium dioxide nanoparticles are a promising manmade nanomaterial with applications in technology, energy storage, pharmacology and electrocatalysis. Titanium is found in carbon, ashes, plants and even the human body. Formaldehyde is an extremely active compound used extensively on a daily basis, hence, the probability of its release into the environment and resulting polluting of the surface and underground water is of great importance. Since both materials are released into the environment it is worthwhile to study the interaction between the two substances. The use of titanium dioxide nanoparticles as an absorbent could be a good solution for the restoration of the environment.

In order to evaluate the first stage of interaction of the titanium dioxide nanoparticles with the formaldehyde static and dynamic batch experiments were carried out in which the absorption of formaldehyde in titanium dioxide was studied. In the second stage the interaction of formaldehyde with mixtures of quartz sand and titanium dioxide were studied so that

The second stage studied the interaction of formaldehyde with mixtures of quartz sand and titanium dioxide was studied so as to evaluate the removal capability of the specific organic compounds from water solutions present in both absorbents. Quartz sand was chosen to simulate the soil as it is the most common mineral on the face of the earth. Both sets of experiments were carried out in vials at a room temperature of 25°C with three different concentrations of formaldehyde 3mg/L, 5mg/L, 8mg/L at three different pH levels 4, 7.5, 10 and add three different ionic concentrations 1mM, 50mM, 100mM. Finally flow experiments were performed in a bent tube filled with quartz sand and saturated with water so as to define the movement characteristics of the titanium dioxide nanoparticles alone but also with the addition of a solution of formaldehyde.

For the analysis of the results, a modeling of the experimental data was executed using the ColloidFit software program. Based on the results it was observed that the maximum removal of formaldehyde occurs with the combination of titanium dioxide and quartz sand. It can remove up to 99 percent of the particular compound from water samples. Additionally, it came about that the experimental data is described better by the pseudo-second order model indicating that the main absorption mechanism is likely chemical absorption.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
Abstract.....	6
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
2. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	16
2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO ₂)	16
2.1.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ TiO ₂	16
2.1.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ TiO ₂	17
2.1.3 ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	21
2.2 ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ.....	23
2.3 ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ TiO ₂	28
3. ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗ	29
3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗ.....	29
3.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ.....	29
3.3 ΤΕΧΝΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΙ ΑΚΑΘΑΡΣΙΕΣ	29
3.4 ΠΗΓΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ.....	30
3.5 ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ.....	32
3.6 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	34
4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	35
4.1 ΕΙΔΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	35
4.1.1 ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ	36
4.1.2 ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ.....	36
4.1.3 ΕΝΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ.....	36
4.2 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	37
4.2.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΨΕΥΔΟ-ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ.....	38
4.2.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ.....	39
5. ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ ColloidFit.....	41
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	42
6.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	42
6.1.1 ΥΛΙΚΑ.....	42
6.1.2 ΜΕΘΟΔΟΙ	43

6.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	49
6.2.1 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ TiO_2 ΚΑΙ FA	49
6.2.1 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ TiO_2 , FA ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ	50
6.2.3 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ	50
7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	52
7.1 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΙΣΗΣ TiO_2	52
7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	53
7.2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ TiO_2 ΚΑΙ FA.....	53
7.2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ TiO_2 , FA ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ...	68
7.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ	81
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	86
9. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	88
10.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	89

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 6. 1: Πειράματα αλληλεπίδρασης TiO ₂ και FA.	46
Πίνακας 6. 2: Πειράματα αλληλεπίδρασης TiO ₂ , FA και χαλαζιακής άμμου.	47
Πίνακας 6. 3: Παράμετροι στήλης.....	50
Πίνακας 6. 4: Ιδιότητες κόκκων άμμου.....	51
Πίνακας 7. 1: Πειραματικά δεδομένα απορρόφησης αιωρήματος νανοσωματιδίων TiO ₂ για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης.....	52
Πίνακας 7. 2: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 3 mg/L και TiO ₂ 100 mg/L.....	53
Πίνακας 7. 3: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L και TiO ₂ 100 mg/L.....	53
Πίνακας 7. 4: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 8 mg/L και TiO ₂ 100 mg/L.....	54
Πίνακας 7. 5: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L και pH 4.....	54
Πίνακας 7. 6: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L και pH 7.5.	55
Πίνακας 7. 7: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L και pH 10.	55
Πίνακας 7. 8: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L και Is 1 mM.....	56
Πίνακας 7. 9: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L και Is 50 mM.	56
Πίνακας 7. 10: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L και Is 100 mM.	57
Πίνακας 7. 11: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.	62
Πίνακας 7. 12: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.	64
Πίνακας 7. 13: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.	66
Πίνακας 7. 14: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 3 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L και χαλαζιακή άμμο.	68
Πίνακας 7. 15: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L και χαλαζιακή άμμο.	68
Πίνακας 7. 16: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 8 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L και χαλαζιακή άμμο.	69
Πίνακας 7. 17: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L, pH 4 και χαλαζιακή άμμο.	69
Πίνακας 7. 18: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L, pH 7.5~8 και χαλαζιακή άμμο.	70

Πίνακας 7. 19: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L, pH 10 και χαλαζιακή άμμο.	70
Πίνακας 7. 20: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L, Is 1 mM και χαλαζιακή άμμο.	71
Πίνακας 7. 21: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L, Is 50 mM και χαλαζιακή άμμο.	71
Πίνακας 7. 22: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO ₂ 100 mg/L, Is 100 mM και χαλαζιακή άμμο.	72
Πίνακας 7. 23: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.	76
Πίνακας 7. 24: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.	78
Πίνακας 7. 25: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.	80
Πίνακας 7. 26: Πειραματικά αποτελέσματα πειράματος στήλης στο οποίο πέρασε μόνο TiO ₂ . (Πείραμα 1).....	81
Πίνακας 7. 27: Πειραματικά αποτελέσματα πειράματος στήλης στο οποίο πέρασε TiO ₂ και FA, αποτελέσματα μετρήσεων TiO ₂ . (Πείραμα 2.α).....	82
Πίνακας 7. 28: Πειραματικά αποτελέσματα πειράματος στήλης στο οποίο πέρασε TiO ₂ και FA, αποτελέσματα μετρήσεων FA. (Πείραμα 2.β)	83
Πίνακας 7. 29: Τιμές παραμέτρων πειραμάτων μεταφοράς.....	85

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2. 1: Σχηματική απεικόνιση επιλεγμένων επιφανειών ρουτιλίου χαμηλού δείκτη: (a) (110) , (b) (100) και (c) (001) [Fujishima et al., 2008].	19
Εικόνα 2. 2: Σχηματική απεικόνιση επιλεγμένων επιφανειών ανατάσης χαμηλού δείκτη: (a) (101), (b) (100) και (c) (001) [Fujishima et al., 2008].	20
Εικόνα 2. 3: Σχηματική αναπαράσταση της δομής του μπρουκίτη [Beltran et al. 2006].	21
Εικόνα 2. 4: Ελεύθερη ενέργεια έναντι του μεγέθους των κόκκων για ανατάση, μπρουκίτη και ρουτίλιο [Zhu et al. 2005].	22
Εικόνα 2. 7: Φωτογραφίες γυάλινων επιφανειών από συνήθη γυαλί (a) και γυαλί με επικάλυψη TiO_2 μετά από επαρκή φωτισμό UV (b), τυπικά > 150 min σε ένταση 1 mW cm^{-2} [Watanabe et al., 1999].	27
Εικόνα 4. 1: Σχηματική απεικόνιση των στατικών (α) προσρόφησης και (β) απορρόφησης [Χρυσικόπουλος, 2017].	35
Εικόνα 4. 2: Τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση όπου σχηματίζονται πολλαπλές στρώσεις πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή, (β) χημική προσρόφηση όπου σχηματίζεται μόνο μια στρώση ρύπων, και (γ) εναλλαγή ιόντων όπου διάφορα ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου [Χρυσικόπουλος, 2017].	37
Εικόνα 6. 1: Διάταξη πειραμάτων στήλης	48

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 7. 1: Καμπύλη βαθμονόμησης TiO_2	52
Σχήμα 7. 2: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα δυναμικά πειράματα με χαρακτηριστικά TiO_2 100mg/L και συγκέντρωση FA αντίστοιχα για το καθένα 3mg/L, 5mg/L και 8mg/L.	58
Σχήμα 7. 3: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα στατικά πειράματα με χαρακτηριστικά TiO_2 100mg/L και συγκέντρωση FA αντίστοιχα για το καθένα 3mg/L, 5mg/L και 8mg/L.	59
Σχήμα 7. 4: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα δυναμικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO_2 100mg/L και pH αντίστοιχα για το καθένα 4, 7.5 και 10.	59
Σχήμα 7. 5: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα στατικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO_2 100mg/L και pH αντίστοιχα για το καθένα 4, 7.5 και 10.	60
Σχήμα 7. 6: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα δυναμικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO_2 100mg/L και ιοντική ισχύ αντίστοιχα για το καθένα 1mM, 50mM και 100mM.	60
Σχήμα 7. 7: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα στατικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO_2 100mg/L και ιοντική ισχύ αντίστοιχα για το καθένα 1mM, 50mM και 100mM.	61
Σχήμα 7. 8: Πειράματα προσρόφησης FA , στατικά και δυναμικά, με διαφορετική συγκέντρωση FA 3mg/L, 5mg/L και 8mg/L αντίστοιχα για κάθε πείραμα, συγκέντρωση προσροφητικού μέσου TiO_2 100mg/L και θερμοκρασία 25 °C σταθερά για όλα. Η καμπύλη απεικονίζει τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και τα σημεία απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα.	62
Σχήμα 7. 9: Πειράματα προσρόφησης FA , στατικά και δυναμικά, με σταθερή συγκέντρωση FA 5mg/L, συγκέντρωση προσροφητικού μέσου TiO_2 100mg/L, θερμοκρασία 25 °C και διαφορετικό pH ίσο με 4, 7.5 και 10 αντίστοιχα για κάθε πείραμα. Η καμπύλη απεικονίζει τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και τα σημεία απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα.	64
Σχήμα 7. 10: Πειράματα προσρόφησης FA , στατικά και δυναμικά, με σταθερή συγκέντρωση FA 5mg/L, συγκέντρωση προσροφητικού μέσου TiO_2 100mg/L, θερμοκρασία 25 °C και διαφορετική ιοντική ισχύ (Is) ίση με 1mM, 50mM και 100mM αντίστοιχα για κάθε πείραμα. Η καμπύλη απεικονίζει τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και τα σημεία απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα.	66
Σχήμα 7. 11: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα δυναμικά πειράματα με χαρακτηριστικά TiO_2 100mg/L, χαλαζιακή άμμο (14 g ανά vial) και συγκέντρωση FA αντίστοιχα για το καθένα 3mg/L, 5mg/L και 8mg/L.....	72
Σχήμα 7. 12: Ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα στατικά πειράματα με χαρακτηριστικά TiO_2 100mg/L, χαλαζιακή άμμο (14 g ανά vial) και συγκέντρωση FA αντίστοιχα για το καθένα 3mg/L, 5mg/L και 8mg/L.....	73
Σχήμα 7. 13: Ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα δυναμικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO_2 100mg/L, χαλαζιακή άμμο (14 g ανά vial) και pH αντίστοιχα για το καθένα 4, 7.5 και 10.	73

Σχήμα 7. 14: Ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα στατικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO ₂ 100mg/L, χαλαζιακή άμμο (14 g ανά vial) και pH αντίστοιχα για το καθένα 4, 7.5 και 10.	74
Σχήμα 7. 15: Ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα δυναμικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO ₂ 100mg/L, χαλαζιακή άμμο (14 g ανά vial) και ιοντική ισχύ αντίστοιχα για το καθένα 1mM, 50mM και 100mM.	74
Σχήμα 7. 16: Ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα στατικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO ₂ 100mg/L, χαλαζιακή άμμο (14 g ανά vial) και ιοντική ισχύ αντίστοιχα για το καθένα 1mM, 50mM και 100mM.	75
Σχήμα 7. 17: Πειράματα προσρόφησης FA , στατικά και δυναμικά, με διαφορετική συγκέντρωση FA 3mg/L, 5mg/L και 8mg/L αντίστοιχα για κάθε πείραμα, συγκέντρωση προσροφητικού μέσου TiO ₂ 100mg/L και θερμοκρασία 25 °C σταθερά για όλα καθώς και προσθήκη χαλαζιακής άμμου 14g ανά γυάλινο φιαλίδιο (vial). Η καμπύλη απεικονίζει τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και τα σημεία απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα.	76
Σχήμα 7. 18: Πειράματα προσρόφησης FA , στατικά και δυναμικά, με σταθερή συγκέντρωση FA 5mg/L, συγκέντρωση προσροφητικού μέσου TiO ₂ 100mg/L, θερμοκρασία 25 °C και διαφορετικό pH ίσο με 4, 7.5 και 10 αντίστοιχα για κάθε πείραμα καθώς και προσθήκη χαλαζιακής άμμου 14g ανά γυάλινο φιαλίδιο (vial). Η καμπύλη απεικονίζει τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και τα σημεία απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα.	78
Σχήμα 7. 19: Πειράματα προσρόφησης FA , στατικά και δυναμικά, με σταθερή συγκέντρωση FA 5mg/L, συγκέντρωση προσροφητικού μέσου TiO ₂ 100mg/L, θερμοκρασία 25 °C και διαφορετική ιοντική ισχύ (Is) ίση με 1mM, 50mM και 100mM αντίστοιχα για κάθε πείραμα καθώς και προσθήκη χαλαζιακής άμμου 14g ανά γυάλινο φιαλίδιο (vial). Η καμπύλη απεικονίζει τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και τα σημεία απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα.	80
Σχήμα 7. 20: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς των νανοσωματιδίων του TiO ₂ σε πληρωμένη στήλη με χαλαζιακή άμμο.	82
Σχήμα 7. 21: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς των νανοσωματιδίων του TiO ₂ και FA σε πληρωμένη στήλη με χαλαζιακή άμμο. Εδώ απεικονίζεται η μέτρηση του TiO ₂	83
Σχήμα 7. 22: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς των νανοσωματιδίων του TiO ₂ και FA σε πληρωμένη στήλη με χαλαζιακή άμμο. Εδώ απεικονίζεται η μέτρηση της FA.	84

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της εποχής μας είναι η αντιμετώπιση της κρίσης του νερού. Τα αποθέματα νερού μειώνονται καθώς αυξάνεται ο πληθυσμός της Γης και το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών δεν είναι πόσιμο. Η ρύπανση των υδάτων οφείλεται κυρίως σε ανθρώπινες δραστηριότητες [Hammer, 1986]. Τα κυριότερα είδη ρύπανσης είναι η αδιάκριτη διάθεση βιομηχανικών, δημοτικών και οικιακών αποβλήτων σε κανάλια νερού, ποτάμια, ρέματα και λίμνες [Kahlown and Majeed, 2003]. Μια άλλη ισχυρή πηγή μόλυνσης των υδάτων είναι η εκτεταμένη χρήση των αγροχημικών στη γεωργία. Η μόλυνση του νερού με γεωργικά χημικά έχει αναφερθεί σε ανεπτυγμένες χώρες όπως η Κίνα [Li and Zhang, 1999] και οι ΗΠΑ [Hamilton and Helsel, 1995]. Υπολογίζεται ότι 2 εκατομμύρια τόνοι αποχετεύσεων και άλλα λύματα απορρίπτονται καθημερινά στα ύδατα του πλανήτη. Στις αναπτυσσόμενες χώρες η κατάσταση είναι χειρότερη, όπου πάνω από το 90% των ακατέργαστων λυμάτων και το 70% των ακατέργαστων βιομηχανικών αποβλήτων απορρίπτονται σε πηγές επιφανειακών υδάτων [Anonymous, 2010].

Τα βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα και οι γεωργικές πρακτικές, συμβάλλουν όχι μόνο στη δημιουργία τοξικών χημικών ουσιών στο νερό, αλλά προκαλούν επίσης ευρεία βακτηριολογική μόλυνση, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την συχνή εμφάνιση ασθενειών που μεταδίδονται με νερό. Επιπλέον, μπορούν να οδηγήσουν σε αύξηση διάφορων παραμέτρων όπως το βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS), τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) και η αλατότητα με αποτέλεσμα να επιδεινωθεί η ποιότητα του νερού και να είναι ακατάλληλο για κατανάλωση και άλλου είδους χρήση. Πολύ σημαντικό επίσης είναι να γίνεται ο προσδιορισμός των τοξικών οργανικών ουσιών στο νερό όπως το Ακρυλαμίδιο (γονιδιοτοξική και καρκινογόνος ουσία), Βενζόλιο (μυελοτοξική και καρκινογόνος ουσία), Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (βενζο(β)φθορανθένιο, βενζο(κ)φθορανθένιο, βενζο(η,θ,ι)περυλένιο, και ινδενο(1,2,3-γ,δ)πυρένιο) (καρκινογόνες ουσίες), η Φορμαλδεΐδη (καρκινογόνος ουσία) και αρκετές ακόμα. Η φορμαλδεΐδη που εξετάζεται στην προκειμένη περίπτωση και ο μηχανισμός προσρόφησής της δεν έχει μελετηθεί εκτενώς. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η φορμαλδεΐδη δεν είχε προσελκύσει μεγάλη προσοχή ως ρύπος μέχρι το 2004, που επιβεβαιώθηκε ότι είναι καρκινογόνος [Cogliana et al., 2005].

Η μόλυνση του νερού είναι μια από τις κύριες αιτίες των προβλημάτων υγείας στους ανθρώπους. Περίπου 2.3 δισεκατομμύρια άνθρωποι πάσχουν από ασθένειες που σχετίζονται με το νερό παγκοσμίως [UNESCO, 2003]. Στις αναπτυσσόμενες χώρες, πάνω από 2,2 εκατομμύρια άνθρωποι πεθαίνουν κάθε χρόνο λόγω κατανάλωσης ακατάλληλου νερού και ανεπαρκούς αποχέτευσης [WHO and UNICEF, 2000]. Οι λοιμώδεις και παρασιτικές νόσοι που σχετίζονται με το νερό αντιπροσωπεύουν $\approx 60\%$ της παιδικής θνησιμότητας στον κόσμο [Ullah et al., 2009].

Συχνά, οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας του νερού δεν επαρκούν για να απομακρύνουν όλων των ειδών τους ρύπους, για αυτό είναι αναγκαία η εύρεση νέων μεθόδων καθαρισμού οι οποίες θα είναι αποτελεσματικές και οικονομικά συμφέροντες. Η τεχνολογία με βάση τα νανοϋλικά προσφέρει μια οικονομική και αποτελεσματική εναλλακτική λύση για τον καθαρισμό και την απολύμανση του νερού. Τις τελευταίες δεκαετίες η επιστήμη έχει μελετήσει και αξιοποιήσει αρκετά τα νανοϋλικά καθώς έχουν μοναδικές οπτικές, ηλεκτρονικές και χημικές ιδιότητες, και έχουν ευέλικτες εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως η μετατροπή της ενέργειας, η ηλεκτρονική, η βιοϊατρική και η περιβαλλοντική

αποκατάσταση. [Mueller et al., 2008; Kiser et al., 2009; Batley et al., 2013]. Τα TiO_2 και τα ZnO είναι τα βασικά νανοϋλικά που έχουν μελετηθεί σε αρκετές έρευνες.

Πολλές μελέτες νανοτεχνολογίας επικεντρώνονται στην προσρόφηση, τη φωτοκατάλυση, τη διήθηση μεμβράνης, την παρακολούθηση, την απολύμανση και τον μικροβιακό έλεγχο στην επεξεργασία νερού και λυμάτων. Ειδικά, η προσρόφηση και η φωτοκατάλυση από νανοϋλικά έχουν μελετηθεί εκτενώς για πιθανές εφαρμογές. Η διαδικασία προσρόφησης έχει το πλεονέκτημα της αποτελεσματικής απομάκρυνσης ρύπων από την υδατική φάση.

Οι ιδιότητες προσρόφησης ενός υλικού είναι σημαντικές κατά τη διερεύνηση των τεχνολογιών περιβαλλοντικής αποκατάστασης και της καταλυτικής δράσης ετερογενών επιφανειών. Το προσροφητικό υλικό, αφ' ενός, μπορεί να συμβάλει στην απομάκρυνση των ρύπων δια τη συγκράτησή τους επί της επιφανείας του, αλλά από την άλλη πλευρά, μπορεί να διευκολύνει την καταλυτική διεργασία που βλέπει ως προσρόφηση, ακολουθούμενη από ενεργοποίηση των αντιδραστηρίων στην επιφάνεια των καταλυτών.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η αλληλεπίδραση της φορμαλδεΐδης με το διοξείδιο του τιτανίου και παρουσία χαλαζιακής άμμου, υπό διάφορες συνθήκες (αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΐδης, pH, ιοντική ισχύς).

2. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO₂)

Το τιτάνιο, το τέταρτο πιο άφθονο μέταλλο του κόσμου (το οποίο ξεπέρασε μόνο το αλουμίνιο, το σίδηρο και το μαγνήσιο) και το ένατο πιο άφθονο στοιχείο (που αποτελεί περίπου το 0.63% της γήινης φλούδας) ανακαλύφθηκε το 1791 στην Αγγλία από τον Αιδεσιμότατο William Gregor παρουσία ενός νέου στοιχείου στο λαμινίτη. Το στοιχείο ξανά ανακαλύφθηκε αρκετά χρόνια αργότερα από το γερμανικό χημικό Heinrich Klaproth στο ρουτίλιο μετάλλευμα το οποίο το ονόμασε μετά από τους Τιτάνες, μυθολογικούς πρώτους γιους της θεάς Ge (Γη στην ελληνική μυθολογία). Το μέταλλο του τιτανίου δεν ευρίσκεται αδέσμευτο από άλλα στοιχεία που υπάρχουν σε διάφορους πυριγενείς βράχους και ιζήματα. Εμφανίζεται κυρίως σε ορυκτά όπως ρουτίλιο, ιλμενίτη, λευκοξένη, ανατάση, μπρουκίτη, περοβσκίτη και σφαιρόνη, και βρίσκεται σε τιτανικά και πολλά μεταλλεύματα σιδήρου. Το μέταλλο βρέθηκε επίσης σε μετεωρίτες και έχει ανιχνευθεί σε αστέρια όπως ο ήλιος και το φεγγάρι. Οι βράχοι που έφεραν πίσω από το φεγγάρι κατά τη διάρκεια της αποστολής Apollo 17 έχουν 12,1% TiO₂. Το τιτάνιο βρίσκεται επίσης στον άνθρακα, την τέφρα, τα φυτά και ακόμη και στο ανθρώπινο σώμα [Carp et al., 2004].

Μια εκτεταμένη και ευρεία βιβλιογραφία σχετικά με τα πολυμορφικά του TiO₂ έχει συσσωρευτεί κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, παρέχοντας μια πολύ μεγάλη πηγή δεδομένων σχετικά με τις ιδιότητες, τη λειτουργικότητά του και πολλές παρούσες και δυνητικές βιομηχανικές χρήσεις [Rahimi et al. , 2016].

Περίπου το 95% του μεταλλεύματος τιτανίου μεταποιείται σε TiO₂, το οποίο είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο προϊόν τιτανίου. Η παγκόσμια αγορά TiO₂ εκτιμήθηκε σε 13,14 δισ. δολάρια το 2013 και αναμένεται να φτάσει τα 17,12 δισ. δολάρια μέχρι το 2020, με άνοδο της τάξης των 8,0 εκατ. τόνων ετησίως. Η περιοχή Ασίας-Ειρηνικού κυριάρχησε στην παγκόσμια αγορά διοξειδίου του τιτανίου με μερίδιο άνω του 40% το 2013 [Robichaud et al. , 2009]. Το TiO₂ επισημάνθηκε ως ένα σημαντικό υλικό οξειδίου στην ευρεία ανασκόπηση των μελλοντικών κατευθύνσεων σε χημεία στερεάς κατάστασης από τον Cava et al. [Cava et al., 2002] για το US National Science Foundation. Θεωρήθηκε ότι έχει γενική σχέση με την επιστήμη της Γης και τη βασική χημεία στερεάς κατάστασης, και έχει ιδιαίτερη σημασία για τα φωτοβολταϊκά / φωτο-ηλεκτροχημικά κύτταρα.

2.1.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ TiO₂

Το TiO₂ μπορεί να παράγεται είτε με τη μέθοδο θειικού άλατος είτε με το χλώριο [Thompson, 1995]. Στη θειική διαδικασία, ο ιλμενίτης μετατρέπεται σε θειικό σίδηρο και τιτάνιο με αντίδραση με θειικό οξύ. Το υδροξείδιο του τιτανίου καταβυθίζεται με υδρόλυση, διηθείται και υποβάλλεται σε φρύξη στους 900 ° C. Η ευθεία υδρόλυση αποδίδει μόνο την ανατάση στην πύρωση. Για να ληφθεί ρουτίλιο, προστίθενται κρύσταλλοι σποράς, που παράγονται με αλκαλική υδρόλυση θειικού τιτανυλίου ή τετραχλωριούχου τιτανίου, κατά τη διάρκεια του σταδίου υδρόλυσης. Αυτή η θειική μέθοδος αποδίδει μια σημαντική ποσότητα αποβλήτων σουλφιδίων σιδήρου και κακής ποιότητας TiO₂, αν και σήμερα η ποιότητα έχει βελτιωθεί σημαντικά.

Ως εκ τούτου, η διαδικασία χλωρίου είναι πλέον η κυρίαρχη μέθοδος. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί ρουτίλιο, το οποίο είτε ανασκάπτεται είτε παράγεται σε ακατέργαστη ποιότητα από λαμινίτη

χρησιμοποιώντας τη διαδικασία Becher. Η διαδικασία Becher μειώνει το οξειδίο του σιδήρου στον ιλμενίτη σε μεταλλικό σίδηρο και στη συνέχεια επαναοξειδώνεται το οξειδίο του σιδήρου διαχωρίζοντας το TiO_2 ως συνθετικό ρουτίλιο με καθαρότητα περίπου 91-93%. Η διαδικασία περιλαμβάνει έναν κλίβανο υψηλής θερμοκρασίας για τη θέρμανση του λαμινίτη με άνθρακα και θείο. Ο πολτός μειωμένου ιλμενίτη (ο οποίος αποτελείται από ένα μίγμα σιδήρου και TiO_2 στο νερό) οξειδώνεται με αέρα και μπορεί να διαχωριστεί σε δεξαμενές καθίζησης. Το οξειδίο του σιδήρου (το οποίο αντιπροσωπεύει τουλάχιστον το 40% του λαμινίτη) επιστρέφει στη θέση του ορυχείου ως απόβλητο και για τη διαδικασία πλήρωσης της γης. Το ρουτίλιο αντιδρά με χλώριο για να παράγει τετραχλωριούχο τιτάνιο, το οποίο καθαρίζεται και επαναοξειδώνεται δίνοντας πολύ καθαρό TiO_2 . Το αέριο χλώριο ανακυκλώνεται [Griebler et al., 1998].

Η μέθοδος χλωρίου παράγει ένα καθαρότερο προϊόν με μια πιο περιορισμένη κλίμακα μεγέθους σωματιδίων, αλλά οι χρωστικές ουσίες ανατάσης μπορούν να παραχθούν μόνο με την θειική μέθοδο. Η θειική μέθοδος θεωρείται ότι είναι λιγότερο φιλική προς το περιβάλλον, αλλά η ανακύκλωση ή η εξουδετέρωση οξέος, σε συνδυασμό με άλλες εξελίξεις των παραπροϊόντων, μπορεί να την καταστήσει καθαρή όσο η μέθοδος χλωρίου.

Η επιφανειακή επεξεργασία της βασικής χρωστικής ουσίας είναι πολύ σημαντική και η μονάδα φινιρίσματος επιφάνειας μπορεί να αντιπροσωπεύει έως και το ένα τρίτο του κόστους μιας εγκατάστασης TiO_2 . Η επεξεργασία είναι απαραίτητη για τη μεγιστοποίηση των οπτικών ιδιοτήτων, τη βελτίωση της αντοχής και τη μείωση του κιτρινίσματος, και τη βελτίωση της διασποράς [Διαδ. Βιβλ. #1].

2.1.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ TiO_2

Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι δομών TiO_2 : ρουτίλιο, ανατάση και μπρουκίτης.

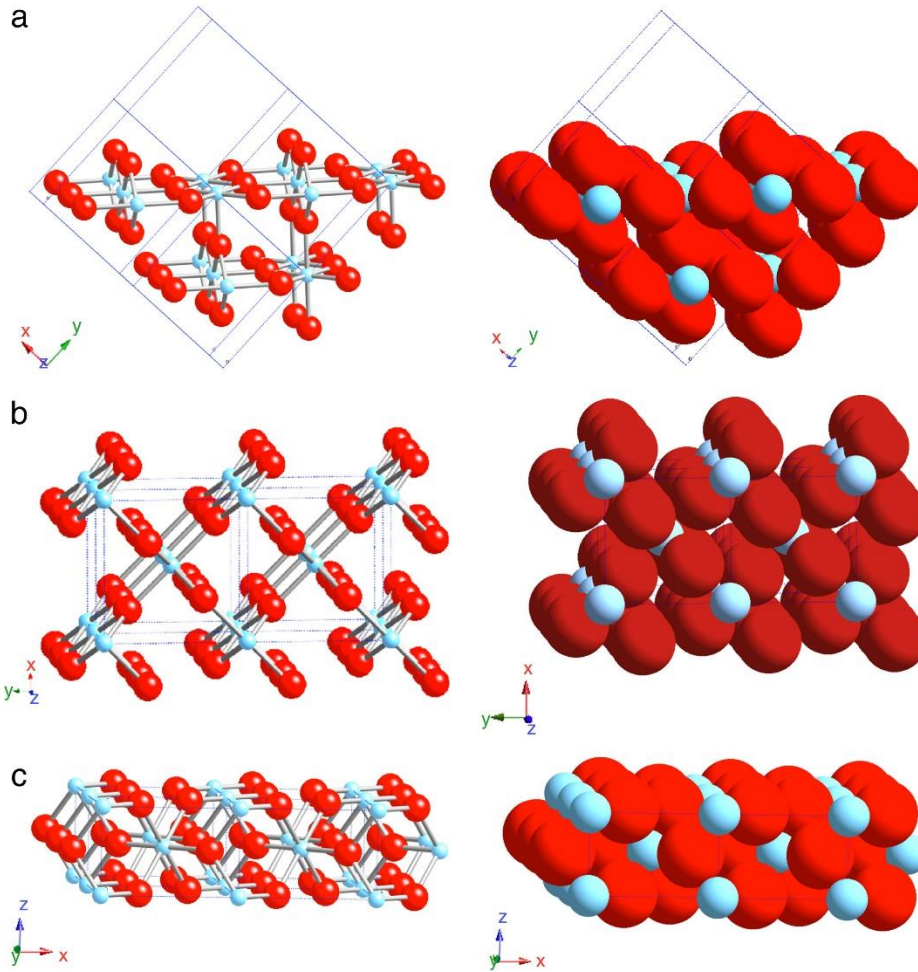
Το ρουτίλιο είναι η πιο σταθερή μορφή TiO_2 και το μεγαλύτερο μέταλλευμα του τιτανίου ανακαλύφθηκε το 1803 από τον Werner στην Ισπανία, πιθανώς στο Cajuelo του Burgos. Το όνομά του προέρχεται από το λατινικό «rutillus», κόκκινο, αναφορικά με το βαθύ κόκκινο χρώμα που παρατηρείται σε κάποιο δείγμα όταν βλέπουμε το μεταδιδόμενο φως. Είναι συνήθως κοκκινωπό καφέ, αλλά μερικές φορές κιτρινωπό, μπλε ή ιώδες, είναι διαφανές έως αδιαφανές. Το ρουτίλιο μπορεί να περιέχει έως και 10% σίδηρο, καθώς και άλλες ακαθαρσίες όπως ταντάλιο, νιόβιο, χρώμιο, βανάδιο και κασσίτερο. Συνδέεται με ορυκτά όπως χαλαζία, τουρμαλίνη, βαρίτη, αιματίτη και πυριτικά άλατα.

Η ανατάση ονομάστηκε από τον R.J. Hauy το 1801 από την ελληνική λέξη «anataxis» που σημαίνει «επέκταση», λόγω του μακρύτερου κατακόρυφου άξονα σε σύγκριση με εκείνο του ρουτιλίου. Συνδέεται με κρυστάλλους πετρώματος, άστριο και άξινιτο σε σχισμές σε γρανίτη και μαρμαρυγία στο Dauphiné (Γαλλία).

Ο μπρουκίτης ονομάστηκε προς τιμήν του αγγλικού μεταλλολόγου H.J. Brooke και ανακαλύφθηκε από τον A. Levy το 1825 στο Snowen (Pays de Gales, Αγγλία). Οι κρύσταλλοι του είναι σκούρο καφέ έως πρασινωπό μαύρο αδιαφανές. Οι κρυσταλλικές μορφές περιλαμβάνουν τους τυπικούς πίνακες σε πλάκες με ψευδοεξάγωνο περίγραμμα. Συνδέεται με ορυκτά όπως είναι η ανατάση, το ρουτίλιο, ο χαλαζίας, ο άστριος, ο χαλκοπυρίτης, ο αιματίτης και η σφαιίνη [Carp et al., 2004].

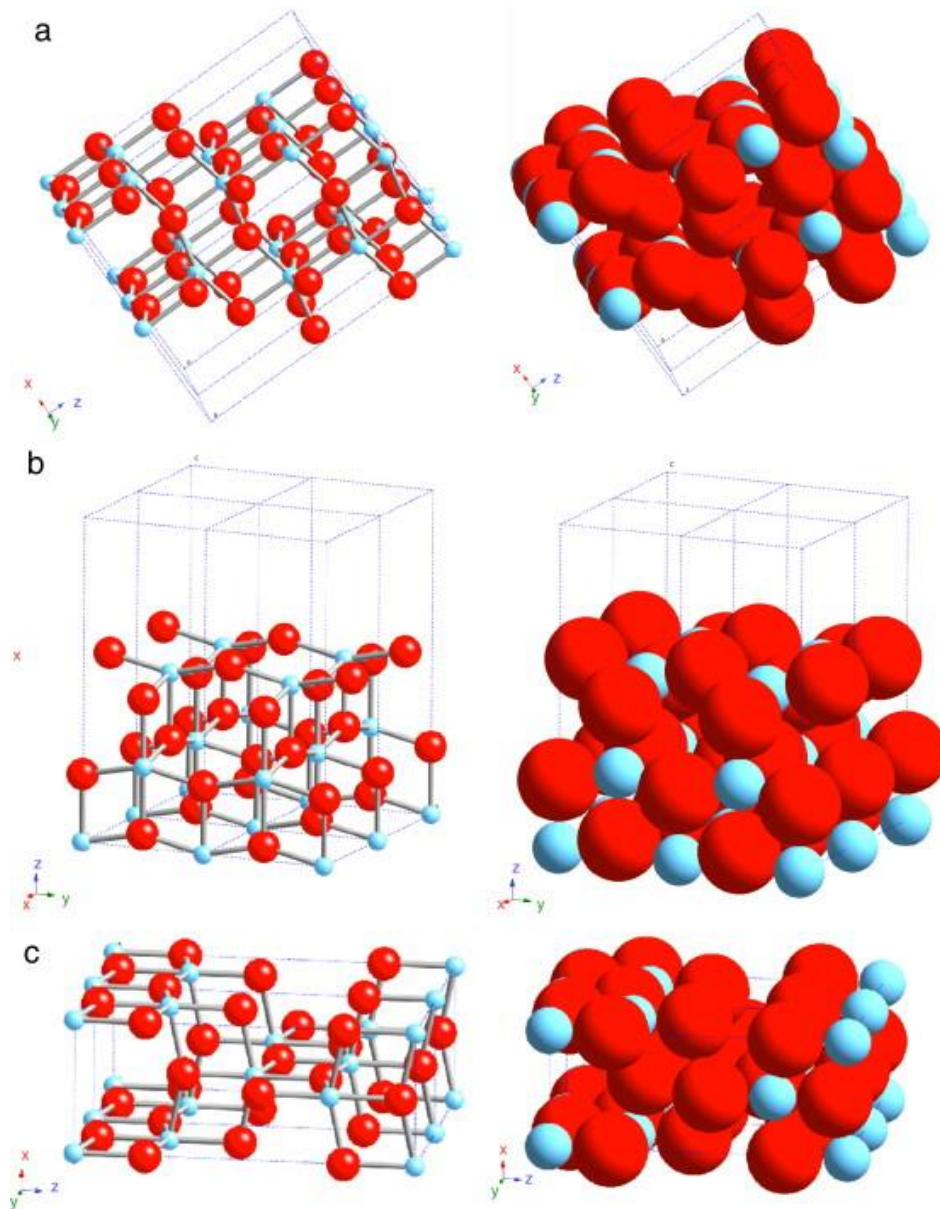
Το ρουτίλιο είναι η πιο σταθερή φάση για σωματίδια μεγέθους άνω των 35 nm [Zhang & Banfield, 2000] ενώ η ανατάση είναι η πιο σταθερή φάση για τα νανοσωματίδια κάτω των 11 nm. Ο μπρουκίτης έχει βρεθεί ότι είναι το πιο σταθερό για τα νανοσωματίδια στην περιοχή των 11-35 nm, αν και η ομάδα Grätzel διαπιστώνει ότι η ανατάση είναι η μοναδική φάση που λαμβάνεται για τα νανοκρυσταλλικά δείγματα τους [Shklover et al., 1997; Burnside et al., 1998]. Αυτές έχουν διαφορετικές δραστηριότητες για τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, όπως συνοψίζονται παρακάτω, αλλά οι ακριβείς λόγοι για τις διαφορετικές δραστηριότητες δεν έχουν διευκρινιστεί λεπτομερώς. Εφόσον οι περισσότερες πρακτικές εργασίες έχουν πραγματοποιηθεί είτε με ρουτίλιο είτε με ανατάση, θα δώσουμε μεγαλύτερη προσοχή σε αυτά.

Το ρουτίλιο έχει τρεις κύριες κρυστάλλινες όψεις, δύο είναι αρκετά χαμηλές σε ενέργεια και έτσι θεωρούνται σημαντικές για πρακτικά πολυκρυσταλλικά ή πούδρα [Ramamoorthy et al., 1994]. Αυτά είναι: (110) και (100) (Εικόνα 2.1a, b). Το πιο θερμικώς σταθερό είναι (110), και ως εκ τούτου ήταν το πιο μελετημένο. Έχει σειρές γεφυρωτικών οξυγόνων (που συνδέονται με μόλις δύο άτομα Ti). Τα αντίστοιχα άτομα Ti είναι 6-συντεταγμένα. Αντίθετα, υπάρχουν σειρές από 5-συντεταγμένα άτομα Ti που τρέχουν παράλληλα με τις σειρές γεφυρωτικών οξυγόνων και εναλλάσσονται με αυτά. Όπως αναλύθηκε αργότερα, τα εκτεθειμένα άτομα Ti είναι χαμηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων (θέσεις οξέων Lewis). Η επιφάνεια (100) (Εικόνα 2.1b) έχει επίσης εναλλασσόμενες σειρές γεφυρωτικών οξυγόνων και 5-συντεταγμένων ατόμων Ti, αλλά αυτές υπάρχουν σε διαφορετική γεωμετρική σχέση μεταξύ τους. Η όψη (001) (Εικόνα 2.1c) είναι θερμικά λιγότερο σταθερή, αναδιάρθρωση πάνω από 475 °C [Ramamoorthy et al., 1994]. Υπάρχουν διπλές σειρές γεφυρωτικών οξυγόνων που εναλλάσσονται με μοναδικές σειρές εκτεθειμένων ατόμων Ti, οι οποίες είναι τύπου ισημερινού και όχι αξονικού τύπου.



Εικόνα 2. 1: Σχηματική απεικόνιση επιλεγμένων επιφανειών ρουτιλίου χαμηλού δείκτη: (a) (110) , (b) (100) και (c) (001) [Fujishima et al., 2008].

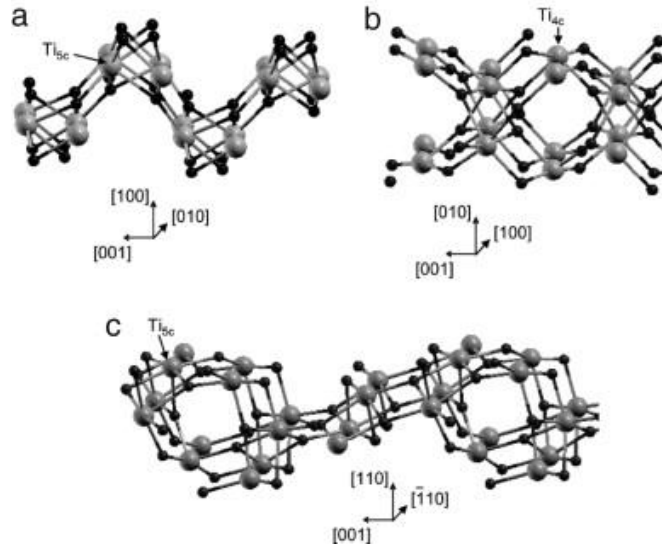
Η ανατάση έχει δύο χαμηλές ενεργειακές επιφάνειες, (101) και (001) (Εικόνα 3.2a, b), οι οποίες είναι κοινές για τους φυσικούς κρυστάλλους [Burnside et al., 1998, Hengerer et al., 2000]. Η επιφάνεια (101), η οποία είναι η πιο επικρατούσα όψη για τους νανοκρυστάλλους ανατάσης [Shklover et al., 1997] , είναι κυματοειδής, επίσης με εναλλασσόμενες σειρές ατόμων Τι με 5 συντεταγμένες και οξυγόνου γεφύρωσης που βρίσκονται στα άκρα των αυλακώσεων. Η επιφάνεια (001) (Εικόνα 3.2b) είναι μάλλον επίπεδη αλλά μπορεί να υποβληθεί σε (1 × 4) ανοικοδόμηση [Hengerer et al., 2000, Liang et al., 2001]. Η επιφάνεια (100) είναι λιγότερο συνηθισμένη στους τυπικούς νανοκρυστάλλους, αλλά παρατηρείται σε ράβδο τύπου ανατάση που αναπτύσσεται υδροθερμικά υπό βασικές συνθήκες (Εικόνα 3.2c) [Burnside et al., 1998].



Εικόνα 2. 2: Σχηματική απεικόνιση επιλεγμένων επιφανειών ανατάσης χαμηλού δείκτη: (a) (101), (b) (100) και (c) (001) [Fujishima et al., 2008].

Αυτή η επιφάνεια έχει διπλές σειρές από 5-συντεταγμένα άτομα Ti που εναλλάσσονται με διπλές σειρές γεφυρογόνων οξυγόνων. Μπορεί να υποστεί ανακατασκευή (1×2) [Ruzyski et al., 2003].

Πρόσφατα, η φάση του μπρουκίτη, η οποία είναι πιο σπάνια και πιο δύσκολη στην παρασκευή, έχει επίσης μελετηθεί ως φωτοκαταλύτης. Η τάξη σταθερότητας των κρυσταλλικών επιφανειών είναι $(010) < (110) < (100)$ (Εικόνα 3.3) [Beltran et al., 2006].

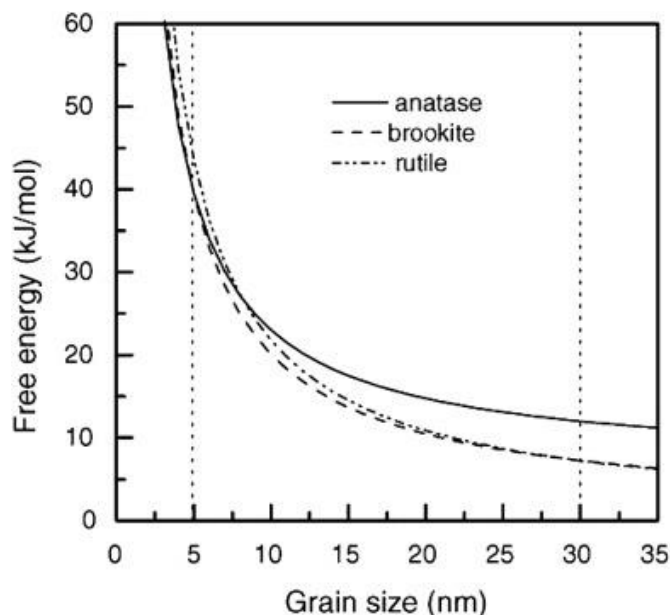


Εικόνα 2. 3: Σχηματική αναπαράσταση της δομής του μπρουκίτη [Beltran et al. 2006].

2.1.3 ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η επιφανειακή ενέργεια είναι καθοριστικός παράγοντας για τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των μικρο- και νανοσωματιδίων. Τα σωματίδια μεγέθους νανοειδούς έχουν μεγαλύτερες επιφάνειες, και επομένως μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια. Σε μια προηγούμενη μελέτη οι Mitsuhashi et al. [Mitsuhashi & Kleppa, 1979] χρησιμοποίησαν θερμιδομετρία διαλύματος οξειδίου του πυριτίου υψηλής θερμοκρασίας για τον προσδιορισμό των ενθαλπιών των μεταβάσεων της φάσης του μπρουκίτη και της ανατάσης προς ρουτίλιο. Οι ενθαλπίες του διαλύματος για τους μετασχηματισμούς του μπρουκίτη-ρουτιλίου και της ανατάσης-ρουτιλίου είναι $0,17 \pm 0,09$ kcal mol⁻¹ και $0,78 \pm 0,2$ kcal mol⁻¹, αντίστοιχα, σε 971 K. Οι ενθαλπίες μετασχηματισμού επιβεβαιώνουν ότι η σχετική αλληλουχία σταθερότητας των τριών πολύμορφων είναι ρουτίλιο > ανατάση > μπρουκίτης [Mitsuhashi & Kleppa, 1979]. Μια υστέρηση αναστροφής σταθερότητας του μετασχηματισμού ανατάσης-ρουτιλίου οφείλεται στην υψηλότερη επιφανειακή ενέργεια του ρουτιλίου σε σύγκριση με την ανατάση [Zhu et al., 2005; Navrotsky & Kleppa 1967; Satoh et al., 2013].

Η Εικόνα 2.4 δείχνει την ελεύθερη ενεργειακή εξάρτηση από το μέγεθος των σωματιδίων [Zhu et al., 2005]. Από αυτά τα δεδομένα συνάγεται ότι η σχετική σταθερότητα φάσης εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, με την πιο σταθερή φάση να είναι η ανατάση σε μεγέθη μικρότερα από 4.9 nm, ο μπρουκίτης σε μεγέθη μεταξύ 4.9 και 30 nm και το ρουτίλιο σε μεγέθη μεγαλύτερα από 30 nm.



Εικόνα 2. 4: Ελεύθερη ενέργεια έναντι του μεγέθους των κόκκων για ανατάση, μπρουκίτη και ρουτίλιο [Zhu et al. 2005].

Το TiO_2 είναι ένα ημικεντρικό με μεγάλο διάκενο, με τα κύρια πολυμορφικά (ρουτίλιο, ανατάση, μπρουκίτη) να έχουν μετρημένα κενά στην περιοχή 3.05-3.18 eV. Η λειτουργική απόδοση του TiO_2 καθορίζεται από τη δομή της ζώνης του, η οποία είναι ευαίσθητη στην κρυσταλλική δομή και τις αλλαγές στη στοιχειομετρία ή χημική ταυτότητα των συστατικών ατόμων. Αυτή η δυνατότητα, να συντονιστούν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες οδήγησε σε συνεχιζόμενη ερευνητική προσπάθεια για τη βελτίωση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων ειδικότερα.

Οι κρυσταλλικές δομές των τεσσάρων γνωστών πολύμορφων και (όπου είναι γνωστές) οι θερμοδυναμικές ιδιότητές τους, οι οπτικές ιδιότητες και οι δομές των ταινιών ερευνήθηκαν. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην πρόβλεψη των δομών των ζωνών των καθαρών πολύμορφων, δεδομένου ότι αυτό πρέπει να είναι γερό πριν από αξιόπιστους υπολογισμούς των αποτελεσμάτων των κενών θέσεων, του ντόπινγκ και ούτω καθεξής. Η θεωρία της συνάρτησης πυκνότητας, η οποία αποδίδει ελάχιστα στην πρόβλεψη της ενεργείας των ημιαγωγών στην κοινή προσέγγιση της τοπικής πυκνότητας, είναι εντούτοις αρκετά αξιόπιστη συνολικά με την ορθολογική επιλογή ενός υβριδικού λειτουργικού.

Οι οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων TiO_2 εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος και η τάξη σταθερότητας των πολύμορφων στο μακροσκοπικό μέγεθος διαταράσσεται για τα νανοσωματίδια, όπως και οι σχετικές δραστηριότητές τους στη φωτοκατάλυση [Rahimi et al., 2016].

2.2 ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ

Το TiO_2 έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές εμπορικές εφαρμογές καθώς και ως παράγοντας αδιαφανοποίησης σε χρώματα, πλαστικά, υφάσματα και μελάνια χαρτιού, ανθεκτικά στη διάβρωση επιχρίσματα, αντιβακτηριακά μέσα, καθαριστικά αέρα καθαρισμού, αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες, πρόσθετα τροφίμων και ως υπεριώδες απορροφητικό σε καλλυντικά προϊόντα. Εκτός από την τρέχουσα χρήση της στη βιομηχανία, το TiO_2 έχει μελετηθεί εκτενώς για εφαρμογές στην αποκατάσταση του νερού, φωτοκατάλυση, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, σούπερ πυκνωτές και συσκευές αισθητήρων κλπ. Η λειτουργική απόδοση του TiO_2 βασικά καθορίζεται από την ηλεκτρονική του δομή. Οι ιδιότητές του στα ορατά και τα υπεριώδη τμήματα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι ιδιαίτερα σημαντικά.

Το TiO_2 ανήκει στην οικογένεια των οξειδίων μετάλλων μεταπτώσεως [Greenwood & Earnshaw, 1997]. Στις αρχές του 20ου αιώνα, η βιομηχανική παραγωγή ξεκίνησε με TiO_2 που αντικαθιστά τα τοξικά οξείδια του μόλυβδου ως χρωστικές ουσίες για λευκή βαφή. Επί του παρόντος, η ετήσια παραγωγή TiO_2 υπερβαίνει τα 4 εκατομμύρια τόνους [Natara et al., 1998, Kronos 1996, Adams 1996]. Χρησιμοποιείται ως λευκή χρωστική ουσία σε χρώματα (51% της συνολικής παραγωγής), πλαστικό (19%) και χαρτί (17%), τα οποία αντιπροσωπεύουν τους κύριους τομείς τελικής χρήσης του TiO_2 . Η κατανάλωση TiO_2 ως χρωστικής ουσίας αυξήθηκε τα τελευταία χρόνια σε ορισμένους τομείς δευτερευουσών χρήσεων όπως είναι τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, τα τρόφιμα (εγκρίθηκε σε εφαρμογές επαφής με τρόφιμα και ως χρωστική ουσία τροφίμων (E-171) βάσει νομοθεσίας της ΕΕ σχετικά με η ασφάλεια των πρόσθετων τροφίμων) [Philips & Barbano, 1997], το δέρμα, τα φαρμακευτικά προϊόντα (επικαλύψεις δισκίων, οδοντόκρεμες και ως απορροφητής υπεριωδών ακτινών στην αντηλιακή κρέμα με υψηλά στοιχεία προστασίας από τον ήλιο) [Hewitt 1999, Schultz et al., 2002, Schwaz et al., 2001] και άλλα καλλυντικά προϊόντα και διάφορα χρωστικά τιτανίου (μικτά οξείδια όπως $ZnTiO_3$ [Cord, 1971], $ZrTiO_4$ [Hund, 1985, Parker, 1990], κλπ). Το TiO_2 έχει λάβει μεγάλη προσοχή λόγω της χημικής του σταθερότητας, της μη τοξικότητας, του χαμηλού κόστους και άλλων πλεονεκτικών ιδιοτήτων. Ως αποτέλεσμα του υψηλού δείκτη διαθλάσεώς του, χρησιμοποιείται ως αντανakλαστική επίστρωση σε ηλιακά κύτταρα πυριτίου και σε πολλές οπτικές συσκευές λεπτού υμενίου [Macleod, 1986]. Χρησιμοποιείται επιτυχώς ως αισθητήρας αερίου (εξαιτίας της εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στη σύνθεση του αερίου περιβάλλοντος) [Moseley & Tofield, 1987; Sbervegliery, 1992; Kumazawa et al., 1999] και χρησιμοποιείται στον προσδιορισμό του οξυγόνου [Moseley & Tofield, 1987; Logothetis 1980] και του CO [Savage et al., 2001; Dutta et al., 1999; Birkefeld et al., 1992], συγκεντρώσεις σε υψηλές θερμοκρασίες (> 600 ° C) και ταυτόχρονα προσδιορισμό των συγκεντρώσεων CO / O₂ [Frank et al., 2002] και CO / CH₄ [Savage et al., 2001]. Επιπλέον λόγω της αιμοσυμβατότητάς του με το ανθρώπινο σώμα, το TiO_2 χρησιμοποιείται ως βιοϋλικό, δηλαδή ως υποκατάστατο οστού και ενισχυτικά μηχανικά στηρίγματα [Disegi & Wyss, 1989; Klinger et al., 1998; Kasimo & Laaumaa, 1986; Leng et al., 2002; Mac Donald et al., 2002; Poluncheck et al., 2000; Oh et al., 1997; Zhang et al., 1998].

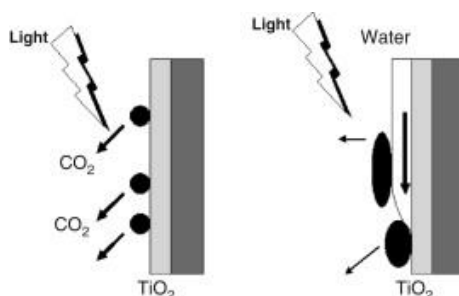
Χρησιμοποιείται επίσης σε καταλυτικές αντιδράσεις [Hadjiivanov & Kissurski, 1996] που δρουν ως υποκινητής, φορέας για μέταλλα και οξείδια μετάλλων, ένα πρόσθετο ή ως καταλύτης. Οι αντιδράσεις που διεξάγονται με καταλύτες TiO_2 περιλαμβάνουν εκλεκτική αναγωγή NO_x σε N₂ [Armor 1992, Went & Reimer 1992; Went et al., 1992; Topsøe & Domestic, 1995; Schneider et al., 1994; Forzatti & Lietti, 1996; Hu & Apple, 1996; Alemany et al., 1996; Vedrine et al., 2000; Janssen et al., 1987; Amiridis et al., 1999], αποτελεσματική αποσύνθεση των πτητικών οργανικών ενώσεων (συμπεριλαμβανομένων

των διοξινών) [Blanco et al., 1999; Hums et al., 1996; Grift et al., 1996; Weber et al., 1999] και χλωριωμένων [Weber et al., 1999; Larrubia & Busca, 2002; Krishnamoorthy et al., 1998] η παραγωγή [Boccuzzi et al., 2002], η σύνθεση Fischer-Tropsch [Li et al., 2002; Kim, 1993; Kim et al., 1989; Duvenhage et al., 2002, Duvenhage & Coville 1997; Vannice & Garten, 1979], οξείδωση του CO από το O₂ [Bollinger & Vannice, 1996; Cunningham et al., 1993; Tsubota et al., 1991; Fan et al., 2003], οξείδωση H₂S σε S [Chun et al., 1998], μείωση SO₂ σε S με CO [Kim et al., 1998] και αποθήκευση NO₂ [Despres et al., 2003].

Μερικές από τις σημαντικότερες χρήσεις του TiO₂ ως φωτοκαταλύτης είναι οι εξής:

- **Αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες**

Η επιφάνεια TiO₂ μπορεί να αποσυνθέσει την οργανική μόλυνση με τη βοήθεια υπεριώδους φωτός. Αυτή η παρατήρηση προτείνει την εφαρμογή φωτοκατάλυσης TiO₂ σε μια νέα τεχνική "αυτοκαθαρισμού", δηλαδή μια επιφάνεια επικαλυμμένη με TiO₂ μπορεί να διατηρηθεί καθαρή υπό υπεριώδη φωτισμό (Εικόνα 2.5) [Heller, 1995; Fujishima et al., 1999; Fujishima et al., 2000; Watanabe et al., 1992]. Αυτή η τεχνική έχει προφανώς μεγάλη αξία, καθώς μπορεί να χρησιμοποιήσει ελεύθερα διαθέσιμο ηλιακό φως ή απορρίμματα υπεριώδους ακτινοβολίας από λαμπτήρες φθορισμού, εξοικονομώντας κόστος συντήρησης και μειώνοντας τη χρήση απορρυπαντικών. Οι Watanabe, Hashimoto και Fujishima κατέδειξαν για πρώτη φορά αυτή την ιδέα αυτοκαθαρισμού σε κεραμικό πλακίδιο με επικάλυψη τιτάνιας το 1992 [Watanabe et al., 1992].



Εικόνα 2.5: Σχηματικό διάγραμμα της διεργασίας απολύμανσης που εμφανίζεται στην υπεριωδρόφιλη αυτοκαθαριζόμενη επιφάνεια [Fujishima & Zhang, 2006].

- **Καθαρισμός νερού**

Οι πρώτες αναφορές για τις ιδιότητες καθαρισμού του TiO₂ ήταν αυτές του Frank και Bard [1977], στις οποίες διαπίστωσαν ότι εναιωρήματα σκόνης TiO₂ σε μολυσμένο νερό ήταν σε θέση να φωτοκαταλύσουν τη μετατροπή κυανιδίου σε κυανιούχο άλας, αποτοξινώνοντας έτσι το νερό [Frank & Bard, 1977a; Frank & Bard, 1977b]. Ένα από τα πλεονεκτήματα της φωτοκατάλυσης του TiO₂ για την απολύμανση του νερού είναι ότι μόνο ο φωτοκαταλύτης TiO₂ (ακινητοποιημένος ή αιωρούμενος) και το υπεριώδες φως, είτε από ηλιακό φως είτε από τεχνητές πηγές φωτός χρειάζονται και έτσι το κόστος του μπορεί να είναι χαμηλότερο από άλλα είδη προηγμένων τεχνικών οξείδωσης (UV / O₃, UV / H₂O₂, φωτο-Fenton). Επιπλέον, δεν παράγονται τοξικά ενδιάμεσα προϊόντα στη διαδικασία φωτοκαταλυτικής απολύμανσης. Αυτό το καθιστά πολύ ελκυστικό για τον καθαρισμό του υδάτινου περιβάλλοντος, ακόμη και για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού [Ollis et al., 1991; Bahnemann, 2004; Blanco-Galvez et al., 2007; Herrmann, 2005].

Ωστόσο, είναι γενικά αποδεκτό ότι η φωτοκατάλυση του TiO_2 είναι εφικτή μόνο για την επεξεργασία των λυμάτων που περιέχουν ρύπους σε χαμηλές έως μεσαίες συγκεντρώσεις ρύπων, λόγω της σχετικά χαμηλής απόδοσης και της περιορισμένης ροής των υπεριωδών φωτονίων [Blanco-Galvez et al., 2007; Rao et al., 2002].

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της φωτοκατάλυσης TiO_2 είναι η αφαίρεση των χημικών ουσιών ενδοκρινικών διαταρακτών (EDC) στο υδατικό περιβάλλον [Ohko, et al., 2001; Ohko et al., 2002; Nakashima et al., 2002; Nakashima et al., 2003]. Αυτές οι χημικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών ορμονών, των διοξινών, της διφαινόλης-A κ.λπ., στο υδάτινο περιβάλλον έχουν εμπλακεί ως κίνδυνοι για την υγεία τόσο για τον άνθρωπο όσο και για την άγρια πανίδα. Θεωρείται ότι διαταράσσουν τις φυσιολογικές ενδοκρινικές λειτουργίες μέσω αλληλεπίδρασης με υποδοχείς στεροειδών ορμονών, ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Η φωτοκατάλυση του TiO_2 μπορεί να εφαρμοστεί στην επεξεργασία των αποβλήτων λυμάτων ως ασφαλής μέθοδος για την απομάκρυνση φυσικών και συνθετικών οιστρογόνων. Η προσέγγιση αυτή θα πρέπει επίσης να είναι κατάλληλη για την αφαίρεση άλλων EDC χαμηλού επιπέδου στο υδάτινο περιβάλλον.

Άλλες σημαντικές εφαρμογές καθαρισμού του νερού της φωτοκατάλυσης TiO_2 περιλαμβάνουν την απολύμανση με νερό [McCullagh et al., 2007; Matsunaga et al., 1985; Saito et al., 1992; Huang et al., 2000; Rincón and Pulgarin 2004a; Fernández et al., 2005; Duffy 2004], αποκατάσταση της μόλυνσης μετάλλων [Litter, 1999] και την οξείδωση του αρσενικού [Ferguson et al., 2005]. Για τις αναπτυσσόμενες χώρες, η ηλιακή φωτοκαταλυτική απολύμανση φαίνεται να αποτελεί πολλά υποσχόμενη διαδικασία για την παραγωγή πόσιμου νερού, η οποία θα μπορούσε να συμβάλει στη βελτίωση της δημόσιας υγείας. Ο Rincón et al. ανέφερε ότι πραγματικό νερό της λίμνης που μολύνθηκε με *E. coli* K12 σε επίπεδο 10^6 CFU mL⁻¹ θα μπορούσε να απολυμανθεί πλήρως μέσα σε 3 ώρες σε μια καθαρή ημέρα το καλοκαίρι, χρησιμοποιώντας έναν αντιδραστήρα CPC και έναν καταλύτη ιλύος TiO_2 [Rincón & Pulgarin 2004b].

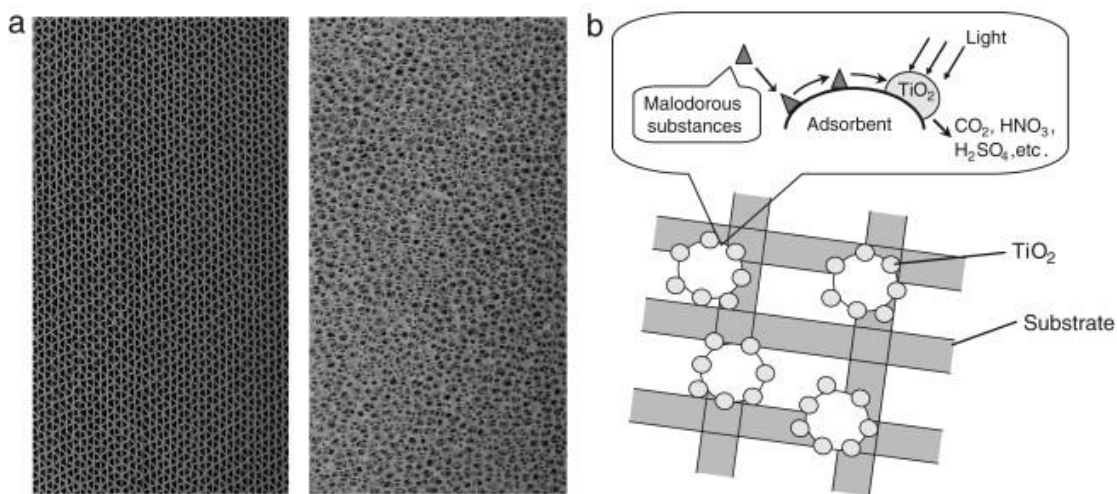
- **Καθαρισμός αέρα**

Μία από τις πιο σημαντικές εφαρμογές της φωτοκατάλυσης TiO_2 είναι η απολύμανση, η απόσμιση και η απολύμανση του εσωτερικού αέρα. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις χαμηλής συγκέντρωσης (VOC), όπως η φορμαλδεΐδη και το τολουόλιο, που εκπέμπονται από την εσωτερική επίπλωση και τα δομικά υλικά, μπορεί να οδηγήσουν στο «σύνδρομο ασθενούς κτιρίου» και σε άλλες ασθένειες.

Τα φίλτρα φωτοκαταλυτικού καθαρισμού του αέρα μπορούν να αποσυνθέσουν τις οργανικές ουσίες αντί να τα συσσωρεύσουν και ως εκ τούτου παρουσιάζουν καλύτερες επιδόσεις από τις συμβατικές [Fujishima et al., 1999; Fujishima & Zhang, 2006; Jo et al., 2004; Pichat et al., 2000; Ao & Lee, 2003; Ao & Lee, 2004; Kim et al., 2006]. Επιπλέον, το φωτοκαταλυτικό φίλτρο μπορεί να σκοτώσει τα βακτήρια που επιπλέουν στον εσωτερικό αέρα, το οποίο είναι επίσης σημαντικό για τον καθαρισμό του εσωτερικού αέρα [Kim et al., 2006; Grinshpun et al., 2007].

Η Εικόνα 2.6 δείχνει εικόνες δύο τύπων φωτοκαταλυτικών φίλτρων που χρησιμοποιούνται σε συσκευές καθαρισμού αέρα. Τα φίλτρα διαθέτουν είτε κατασκευή τύπου κηρήθρας είτε τρισδιάστατη πορώδη δομή για ελάχιστη πτώση πίεσης. Τα νανοσωματίδια TiO_2 επικαλύπτονται στο σώμα του φίλτρου με ενεργό άνθρακα, ζεόλιθους κλπ., ως συν-προσροφητικά. Τα συν-προσροφητικά στοιχεία διευκολύνουν την προσρόφηση των πτητικών οργανικών ενώσεων στο φίλτρο και εξασφαλίζουν ότι δεν διαχέονται ενδιάμεσες αεριώδεις ενώσεις στην ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος. Οι προσροφημένες ουσίες διαχέονται στην επιφάνεια του προσροφητή μέχρι να φτάσουν στο TiO_2 και

στη συνέχεια να υποστούν φωτοεπεξεργασία. Τα οξειδωτικά είδη στον φωτοκαταλύτη μπορούν επίσης να διαχέονται στην επιφάνεια του προσροφητικού και να συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξειδώσεως εκεί. Το υπεριώδες φως, που φωτίζεται στην επιφάνεια του φίλτρου από λαμπτήρες μαύρου φωτός, είναι γενικά στο επίπεδο πολλών mW cm^{-2} . Αυτό εξασφαλίζει την ταχεία μεταλλοποίηση των VOCs που τυπικά υπάρχουν σε συγκεντρώσεις περίπου 1 ppm ή ακόμη χαμηλότερες. Μετά από μακροχρόνια χρήση, το φίλτρο μπορεί να δηλητηριαστεί με HNO_3 ή H_2SO_4 που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της απομάκρυνσης αμμωνίας ή υδρόθειου. Σε μια τέτοια περίπτωση, το δηλητηριασμένο φίλτρο μπορεί να αναγεννηθεί με απλή πλύση με νερό.



Εικόνα 2.6: (α) Φωτογραφικές εικόνες ενός φίλτρου καθαρισμού αέρα τύπου κηρήθρας (αριστερά) και ενός τρισδιάστατου πορώδους κεραμικού φίλτρου καθαρισμού αέρα (δεξιά). (β) Σχηματικό διάγραμμα της μικροσκοπικής δομής του φίλτρου καθαρισμού αέρα. Τα υλικά υποστρώματος (κεραμικά, χαρτί, υφάσματα) επικαλύπτονται με ένα σύνθετο από TiO_2 και προσροφητικό [Akira Fujishima et al., 2008].

- **Αυτό-αποστειρωτικές επιφάνειες**

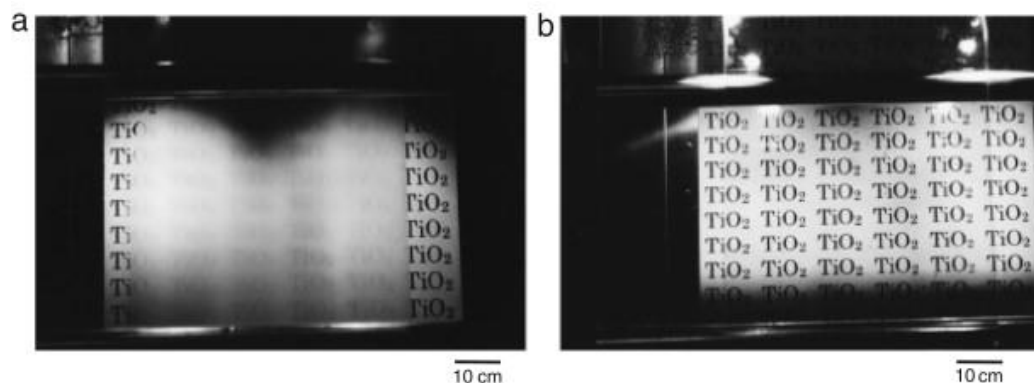
Οι φωτοκαταλύτες TiO_2 μπορούν να καταστρέψουν τα βακτηρίδια στις επιφάνειές τους και επομένως μπορούν να παρασκευαστούν αυτό-αποστειρωτικές επιφάνειες [Fujishima et al., 1999; Fujishima et al., 2000; Rao et al., 2002]. Τέτοια υλικά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για νοσοκομεία και εγκαταστάσεις φροντίδας ηλικιωμένων, όπου ο έλεγχος των επιφανειακών και των αερομεταφερόμενων βακτηρίων και ιών είναι σημαντικός. Σε συνεργασία με μια εταιρεία, ο Fujishima et al. ανέπτυξε ένα είδος αντιβακτηριακού πλακιδίου που κατασκευάστηκε καλύπτοντας κοινά πλακάκια με μια σύνθετη επικάλυψη $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ [Fujishima et al., 1999; Rao et al., 2002]. Σε ένα πείραμα δοκιμής, τα βακτήρια σε αυτά τα κεραμίδια θανατώθηκαν πλήρως σε μία ώρα υπό φωτισμό ίσο με τη φωτεινότητα της επιφάνειας ενός γραφείου μελέτης (υπεριώδης ακτινοβολία: $\sim 4 \mu\text{W cm}^{-2}$). Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, τέτοια κεραμίδια ελέγχθηκαν στο πάτωμα και στους τοίχους ενός νοσοκομειακού χειρουργείου, όπου οι στειρές συνθήκες είναι κρίσιμες [Fujishima et al., 1999; Rao et al., 2002]. Μετά την εγκατάσταση των πλακιδίων, οι βακτηριακές μετρήσεις στους τοίχους μειώθηκαν σε αμελητέα επίπεδα σε περίοδο μίας ώρας. Παραδόξως, ο αριθμός των βακτηρίων στον περιβάλλοντα αέρα μειώθηκε επίσης σημαντικά. Η εταιρεία αυτή (TOTO Ltd.) έχει διαθέσει στην αγορά τα αντιβακτηριακά πλακίδια, κυρίως σε νοσοκομεία, ξενοδοχεία και εστιατόρια.

Ένα πλεονέκτημα των φωτοκαταλυτικών επιφανειών αποστείρωσης είναι ότι λειτουργούν με παθητικό τρόπο, δηλαδή χωρίς την ανάγκη ηλεκτρικής ενέργειας ή χημικών αντιδραστηρίων,

απαιτούνται μόνο φως και οξυγόνο. Σε αντίθεση με τους χημικούς αντιβακτηριακούς παράγοντες, οι επιφάνειες TiO_2 είναι μη δηλητηριώδεις και δεν θα οδηγήσουν σε ρύπανση του περιβάλλοντος. Έτσι αναμένεται στο εγγύς μέλλον ότι τα αυτό-αποστειρωμένα υλικά TiO_2 μπορεί να έχουν πολλές ιατρικές εφαρμογές. Τουλάχιστον, οι τοίχοι των νοσοκομειακών δωματίων, τα ιατρικά όργανα και οι νοσοκομειακές στολές μπορούν όλοι να επικαλυφθούν με υλικά αυτό-αποστειρώσεως TiO_2 .

- **Αντιθαμβωτικές επιφάνειες**

Το να θαμπώνουν οι επιφάνειες των κατόπτρων και του γυαλιού συμβαίνει όταν υγρός αέρας κρύνει σε αυτές τις επιφάνειες, σχηματίζοντας πολλά σταγονίδια νερού. Αυτά τα σταγονίδια, που κυμαίνονται από μικρόμετρο μέχρι χιλιοστόμετρο, τείνουν είτε να διασκορπίσουν το φως είτε απλά να το αντανακλούν ή να το διαθλάσουν τυχαία. Και στις δύο περιπτώσεις, η οπτική διαύγεια επηρεάζεται δραστικά. Σε μια αξιοθαύμαστη ανακάλυψη, ο Watanabe και οι συνεργάτες του διαπίστωσαν ότι μια επιφάνεια TiO_2 - SiO_2 θα μπορούσε να γίνει εξαιρετικά υδρόφιλη υπό φωτισμό UV [Miyachi et al., 2000; Fujishima et al., 1998]. Το αποτέλεσμα αυτής της ιδιότητας είναι ότι το νερό απλώνεται ομοιόμορφα στην επιφάνεια. Εάν η ποσότητα του νερού είναι σχετικά μικρή, το στρώμα νερού γίνεται πολύ λεπτό και εξατμίζεται γρήγορα. Εάν η ποσότητα του νερού είναι μεγαλύτερη, σχηματίζει ένα στρώμα που έχει επίσης υψηλή οπτική διαύγεια (Εικόνα 2.7). Η πρώτη εμπορική εφαρμογή αυτού του φαινομένου ήταν για κάτοπτρα αυτοκινήτου. Στο εμπόριο σήμερα γυαλί επεξεργασμένο με TiO_2 χρησιμοποιείται για τέτοιους καθρέφτες σε μεγάλους κατασκευαστές αυτοκινήτων [Fujishima et al., 1999; Hashimoto et al., 2005]. Επιπρόσθετα υπάρχουν στο εμπόριο αυτοκόλλητες πλαστικές μεμβράνες επικαλυμμένες με TiO_2 ή σπρέι που περιέχουν TiO_2 για τη μετατροπή των υπάρχοντων κατόπτρων.



Εικόνα 2. 5: Φωτογραφίες γυάλινων επιφανειών από συνήθη γυαλί (a) και γυαλί με επικάλυψη TiO_2 μετά από επαρκή φωτισμό UV (b), τυπικά > 150 min σε ένταση 1 mW cm^{-2} [Watanabe et al., 1999].

- **Μεταφορά θερμότητας και απορρόφηση θερμότητας**

Οι υπερυδρόφιλες επιφάνειες μπορεί να βελτιώσουν τη μεταφορά θερμότητας συνοδευόμενη από τη μετάβαση σε φάση υγρού-ατμού. Οι Takata et al. μελέτησε τις ιδιότητες μεταφοράς θερμότητας των υπερυδρόφυλλων επιφανειών TiO_2 . Διαπιστώθηκε ότι ένας κύλινδρος Cu με επικάλυψη με TiO_2 επέδειξε εξαιρετικά χαρακτηριστικά μεταφοράς θερμότητας στο πυρηνικό σύστημα βρασμού και την κρίσιμη ροή θερμότητας (CHF), μια κατάσταση όπου το υγρό δεν μπορεί να ξαναβραχύνει το τοίχωμα του θερμαντήρα λόγω του ρυθμού παραγωγής ατμού που παρεμποδίζει την ροή ρευστού στην θερμή επιφάνεια. [Takata et al., 2005; Takata et al., 2003].

2.3 ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ TiO₂

Τα νανοσωματίδια του TiO₂ τείνουν να συσσωματώνονται με τρόπο που επηρεάζει δραστικά τη συμπεριφορά, τη δραστηριότητα, τη μοίρα τους και τις επιπτώσεις που μπορούν να προκαλέσουν σε φυσικά και τεχνικά / μηχανικά περιβάλλοντα [Sharma, 2009; Hotze et al., 2010]. Σύμφωνα με αρκετές έρευνες η διαδικασία της συσσωμάτωσης έχει σημαντική επίδραση στις φυσικοχημικές ιδιότητες του TiO₂, όπως είναι το μέγεθος των σωματιδίων, οι επιφανειακές ιδιότητες, ο μετασχηματισμός του καθώς και η τοξικότητα που μπορεί να προκαλέσει στα υδάτινα περιβάλλοντα [Garner & Keller, 2014].

Υπάρχουν δύο τύποι συσσωμάτωσης που μειώνουν τη σταθερότητα των νανοσωματιδίων TiO₂ στο περιβάλλον: η ομαδοσυσσωμάτωση και η ετεροσυσσωμάτωση. Στην ομαδοσυσσωμάτωση το συσσωμάτωμα περιέχει σωματίδια όμοιων χαρακτηριστικών σε αντίθεση με εκείνο της ετεροσυσσωμάτωσης που μπορεί να περιέχει σωματίδια με διαφορετικά φυσικά ή/και χημικά χαρακτηριστικά [Peijnenburg et al., 2015; Bansal et al., 2017].

Τα συσσωματώματα του TiO₂ είναι δεκάδες ή εκατοντάδες φορές μεγαλύτερα από το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων [Xu, 2018]. Έρευνες έχουν αναφέρει πως η κινητικότητα, αλλά και η τοξικότητα του οξειδίου του τιτανίου είναι αντιστρόφως ανάλογα του μεγέθους της συσσωμάτωσης. Συγκεκριμένα, η τοξικότητα και η κινητικότητα αυξάνονται καθώς μειώνεται το μέγεθος [Xu, 2018].

Η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων μπορεί να οδηγήσει στην καθίζησή τους, η οποία προκαλείται λόγω της έλξης μεταξύ των σωματιδίων, της βαρύτητας και της κίνησης Brownian [Xu, 2018]. Η φασματοσκοπία UV – vis μπορεί να παρακολουθήσει τη δυναμική συσσωμάτωση του TiO₂ μετρώντας την καθίζηση του αλλά και καθιστά δυνατό τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας και του μεγέθους του συσσωματώματος [Tomaszewska et al., 2013].

Τα νανοσωματίδια της τιτανίας τείνουν να συσσωματώνονται όταν ο λόγος επιφάνεια προς όγκο είναι μεγάλος [Xu, 2018]. Επιπλέον, συσσωμάτωση προκύπτει και σε pH κοντά στο σημείο μηδενικού φορτίου, ενώ σε συγκεκριμένο εύρος pH τα νανοσωματίδια της τιτανίας μπορούν να έχουν μεγάλη σταθερότητα [Romanello and Fidalgo de Cortalezzi, 2013]. Η υψηλή ιοντική ισχύς και η παρουσία δισθενών αλάτων (π.χ. Ca²⁺) διευκολύνουν τον σχηματισμό συσσωματωμάτων [Sajjadi et al., 2013], όπως και η παρουσία χαμηλού οργανικού άνθρακα (TOC) [Luo et al., 2016].

Σε πρόσφατες έρευνες μελετήθηκε η συμπεριφορά της συσσωμάτωσης του TiO₂ στην έκπλυση χώρων υγειονομικής ταφής [Lee et al., 2016], σε υδάτινα περιβάλλοντα [Li et al., 2017] και σε βιομηχανικά απόβλητα [Mahlalela et al., 2017]. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα ή μη εύκολα συγκρίσιμα καθώς στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικοί τύποι νανοσωματιδίων TiO₂ (διαφορετική σταθερότητα, zeta δυναμικό και μέγεθος) και διαφορετικά μοντέλα (διαφορετική συγκέντρωση ιοντικής ισχύος και οργανικής ύλης) [Vakondios et al., 2014].

Τέλος, η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων του TiO₂ μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα και να εμποδίσει την πειραματική αναπαραγωγιμότητα μεταβάλλοντας την κυτταρική πρόσληψη και το προφίλ τοξικότητας των σωματιδίων [Moore et al., 2015].

3. ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗ

Η μεθανάλη ή φορμαλδεΰδη (FA) είναι οργανική χημική ένωση, που περιέχει άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο, με μοριακό τύπο CH_2O , αν και παριστάνεται συχνά και με τον ημισυντακτικό τύπο HCHO . Είναι η απλούστερη αλδεΰδη, όπως δηλώνει το συστηματικό της όνομα, «μεθανάλη». Το εμπειρικό της όνομα, «φορμαλδεΰδη», προέρχεται από τη σχέση της με το μεθανικό οξύ, του οποίου μια εμπειρική ονομασία είναι «φορμικό οξύ». Η χημικά καθαρή μεθανάλη, στις «κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος», δηλαδή θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, είναι άχρωμο εύφλεκτο αέριο, με χαρακτηριστική έντονη, ερεθιστική οσμή [Διαδ. Βιβλ. #2].

Η φορμαλδεΰδη είναι μια εξαιρετικά δραστική ένωση που χρησιμοποιείται εκτενώς στην ιατρική, τη γεωργία και τις βιομηχανικές διεργασίες ως απολυμαντικό για τη θανάτωση βακτηριδίων και μυκήτων. Ως εκ τούτου, η πιθανότητα έκλυσης FA στο περιβάλλον, με επακόλουθο τη μόλυνση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων είναι σημαντική [Fountouli et al., 2019].

3.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ

Η φορμαλδεΰδη είναι ένα άχρωμο αέριο με έντονη οσμή [Römpf, 1990]. Η θεωρητική διαλυτότητα της φορμαλδεΰδης σε νερό είναι 95% (w/w) στους 120°C [Διαδ. Βιβλ. #3]. Είναι εξαιρετικά πολική ένωση (διπολική ροπή: 2,3 Debye) και είναι διαλυτή στο νερό, στην ακετόνη, στο βενζόλιο και στην αιθανόλη [Διαδ. Βιβλ. #4].

Ωστόσο, σε θερμοκρασία δωματίου, καθαρά υδατικά διαλύματα περιέχουν φορμαλδεΰδη με τη μορφή μεθυλενογλυκόλης (HOCH_2OH) και των ολιγομερών της. Τα υδατικά διαλύματα που περιέχουν περισσότερο από 30% (w/w) φορμαλδεΰδη θολώνουν σε θερμοκρασία δωματίου λόγω σχηματισμού μεγαλύτερων πολύ(οξυμεθυλενο)γλυκολών [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1995 και 2000]. Η υπολογισθείσα πίεση ατμών στους 25°C είναι 5176 hPa [BASF, 1998] που είναι σε καλή συμφωνία με μια τιμή μέτρησης 5185 hPa που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [Boublík, 1984]. Ο συντελεστής κατανομής $\log \text{POW}$ μετράται σε 0,35 στους 25°C [Sangster, 1989], ενώ η πυκνότητα της υγρής φορμαλδεΰδης είναι $0,8153 \text{ g/cm}^3$ στους -20°C [Chemie, 1991]. Σημείο τήξης και σημείο βρασμού της ουσίας είναι αντίστοιχα -92°C και $-19,2^\circ\text{C}$ [Chemie, 1991]. Η φορμαλδεΰδη είναι εκρηκτική σε 7,75% ξηρό αέρα. Πάνω από τους 60°C μπορούν να σχηματιστούν εκρηκτικά μίγματα υδρατμών, εκτός εάν η ατμόσφαιρα είναι υγρή. Επειδή έχει την τάση να διεισδύει σε πολύ ξηρές συνθήκες, τόσο για την ασφάλεια όσο και για την αποτελεσματικότητα, οι συνθήκες θα πρέπει να είναι υγρές και ζεστές (πάνω από 65% σχετική υγρασία και πάνω από 20°C). Για να επιτευχθεί αυτό, πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένας ιδιόκτητος βραστήρας υποκαπνισμού για την παραγωγή του ατμού [Διαδ. Βιβλ. #3].

3.3 ΤΕΧΝΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΙ ΑΚΑΘΑΡΣΙΕΣ

Η φορμαλδεΰδη είναι συνήθως διαθέσιμη στο εμπόριο ως υδατικό διάλυμα 30-50% (κατά βάρος), κοινώς αναφερόμενο ως «φορμαλίνη». Σε αραιό υδατικό διάλυμα, η κυρίαρχη μορφή φορμαλδεΰδης είναι το μονομερές ένυδρο άλας του, η μεθυλενογλυκόλη. Σε υψηλότερης συγκέντρωσης υδατικά διαλύματα σχηματίζονται ολιγομερή και πολυμερή τα οποία είναι κυρίως πολυοξυμεθυλενογλυκόλες

και μπορεί να κυριαρχήσουν. Μεθανόλη και άλλες ουσίες (π.χ. διάφορα παράγωγα αμίνης) προστίθενται συνήθως στα διαλύματα ως σταθεροποιητές, προκειμένου να μειωθεί ο εγγενής πολυμερισμός. Η συγκέντρωση της μεθανόλης μπορεί να φθάσει το 15%, ενώ η συγκέντρωση άλλων σταθεροποιητών είναι της τάξης των εκατοντάδων χιλιοστογράμμων ανά λίτρο. Είναι επίσης διαθέσιμα συστήματα συμπυκνωμένου υγρού φορμαλδεΰδης-νερού που περιέχουν μέχρι και 95% φορμαλδεΰδη, αλλά η θερμοκρασία που απαιτείται για τη διατήρηση του διαλύματος και την αποφυγή διαχωρισμού του πολυμερούς αυξάνεται από τη θερμοκρασία δωματίου σε 120 ° C καθώς η συγκέντρωση στο διάλυμα αυξάνεται. Οι ακαθαρσίες περιλαμβάνουν μυρμηκικό οξύ, σίδηρο και χαλκό [Cosmetic Ingredient Review Expert Panel, 1984].

Η φορμαλδεΰδη διατίθεται στο εμπόριο σε στερεή μορφή ως το κυκλικό τριμερές της, το τριοξάνιο ((CH₂O)₃) και το πολυμερές της, παραφορμαλδεΰδη, με 8-100 μονάδες φορμαλδεΰδης [WHO, 1991; IARC, 1995; Reuss et al., 2003].

3.4 ΠΗΓΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

Η φορμαλδεΰδη έχει παραχθεί εμπορικά από το 1889 με την καταλυτική οξειδωση της μεθανόλης. Διάφορες ειδικές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν, αλλά μόνο δύο χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα: η διαδικασία κατάλυσης αργύρου και η διαδικασία κατάλυσης οξειδίου μετάλλου [Bizzari, 2000; Reuss et al., 2003; Gerberich and Seaman, 2004].

Η διαδικασία κατάλυσης αργύρου διεξάγεται με έναν από τους δύο τρόπους: (i) μερική οξειδωση και αφυδρογόνωση με αέρα παρουσία κρυστάλλων αργύρου, ατμού και περίσσειας μεθανόλης στους 680-720 ° C και σε ατμοσφαιρική πίεση (επίσης αποκαλούμενη μέθοδος BASF, μεθανόλη μετατροπή, 97-98%) και (ii) μερική οξειδωση και αφυδρογόνωση με αέρα παρουσία κρυσταλλικού αργύρου ή ασημιού γάζας, ατμού και περίσσειας μεθανόλης στους 600-650 ° C (πρωτογενής μετατροπή μεθανόλης, 77-87%). Η μετατροπή ολοκληρώνεται με απόσταξη του προϊόντος και ανακύκλωση της μεθανόλης που δεν αντέδρασε. Μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, μυρμηκικός μεθυλεστέρας και μυρμηκικό οξύ είναι υποπροϊόντα [Bizzari, 2000; Reuss et al., 2003; Gerberich & Seaman, 2004].

Στη μέθοδο του μεταλλικού οξειδίου (Formox), η μεθανόλη οξειδώνεται με περίσσεια αέρα παρουσία τροποποιημένου καταλύτη οξειδίου του σιδήρου-μολυβδαινίου-οξειδίου του βαναδίου στους 250-400 ° C και ατμοσφαιρική πίεση (μετατροπή μεθανόλης, 98-99%). Τα υποπροϊόντα είναι μονοξείδιο του άνθρακα, διμεθυλαιθέρας και μικρές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα και μυρμηκικού οξέος [Bizzari, 2000; Reuss et al., 2003; Gerberich & Seaman, 2004].

Η παραφορμαλδεΰδη, ένα στερεό πολυμερές φορμαλδεΰδης, αποτελείται από ένα μίγμα πολυ(οξυμεθυλενο) γλυκολών [HO-(OH₂O)_n-H. n = 8-100]. Η περιεκτικότητα σε φορμαλδεΰδη είναι 90-99%, ανάλογα με τον βαθμό πολυμερισμού, την τιμή του n και τις προδιαγραφές του προϊόντος. Το υπόλοιπο είναι δεσμευμένο ή ελεύθερο νερό. Ως κατάλληλη πηγή φορμαλδεΰδης για ορισμένες εφαρμογές, η παραφορμαλδεΰδη παρασκευάζεται εμπορικά με τη συγκέντρωση υδατικών διαλυμάτων φορμαλδεΰδης υπό κενό παρουσία μικρών ποσοτήτων μυρμηκικού οξέος και μεταλλικών μυρμηκικών ενώσεων. Μία εναλλακτική στερεή πηγή φορμαλδεΰδης είναι το κυκλικό τριμερές της φορμαλδεΰδης, το 1,3,5-τριοξάνιο, το οποίο παρασκευάζεται εμπορικώς με συμπύκνωση φορμαλδεΰδης που καταλύεται με ισχυρό οξύ σε συνεχή διεργασία [Bizzari, 2000; Reuss et al., 2003; Gerberich & Seaman, 2004].

Η φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται εκτενώς στην κατασκευή βιομηχανικών χημικών ουσιών, όπως 1,4-βουτανοδιόλη, διισοκυανικό 4,4'-μεθυλενοδιφαινύλιο, πενταερυθριτόλη και εξαμεθυλενοτετραμίνη. Η επαγγελματική έκθεση σε φορμαλδεΐδη εμφανίζεται σε μια ευρεία ποικιλία επαγγελμάτων και βιομηχανίες [Διαδ. Βιβλ. #5]. Χρησιμοποιείται επίσης άμεσα για την παρεμπόδιση της διάβρωσης, στο φινίρισμα των καθρεφτών και την ηλεκτρολυτική επικάλυψη, στην ηλεκτροαπόθεση τυπωμένων κυκλωμάτων και στην ανάπτυξη φωτογραφικών μεμβρανών [Reuss et al., 2003]. Οι υψηλότερες συνεχείς εκθέσεις (2-5 ppm) μετρήθηκαν στο παρελθόν κατά τη διάρκεια του βερνικώματος των επίπλων και των ξύλινων πατωμάτων, στο φινίρισμα των υφασμάτων, στο ένδυμα της βιομηχανίας, στην επεξεργασία της γούνας και σε ορισμένες θέσεις εργασίας εντός των εργοστασίων παραγωγής χαρτονιού και χυτηρίων χαρτονιού. Βραχυπρόθεσμες εκθέσεις σε υψηλά επίπεδα (3 ppm και άνω) έχουν αναφερθεί για εμβολιαστές, παθολόγους και εργαζόμενους σε βιομηχανίες χαρτιού. Έχει παρατηρηθεί πολύ ευρύ φάσμα επιπέδων έκθεσης στην παραγωγή ρητινών και πλαστικών προϊόντων [Διαδ. Βιβλ. #5]. Τα πλαστικά πολυακετάλης που παράγονται από τον πολυμερισμό της φορμαλδεΐδης ενσωματώνονται σε αυτοκίνητα για τη μείωση του βάρους και της κατανάλωσης καυσίμου και χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία λειτουργικών συνιστωσών ηλεκτρονικού εξοπλισμού ήχου και εικόνας. [WHO, 1989; Reuss et. al, 2003]. Η ανάπτυξη ρητινών που απελευθερώνουν λιγότερο φορμαλδεΐδη και ο βελτιωμένος αερισμός έχουν οδηγήσει σε μειωμένα επίπεδα έκθεσης σε πολλές βιομηχανικές ρυθμίσεις τις τελευταίες δεκαετίες [Διαδ. Βιβλ. #5].

Η ίδια η φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται για τη διατήρηση και την απολύμανση, για παράδειγμα, ανθρώπινων και κτηνιατρικών φαρμάκων και βιολογικών υλικών (τα εμβόλια ιών περιέχουν 0.05% φορμαλίνη ως παράγοντα απενεργοποίησης), για την απολύμανση των χώρων των νοσοκομείων και τη διατήρηση και την συσκευασία βιολογικών δειγμάτων. Η φορμαλδεΐδη και τα φάρμακα που περιέχουν φορμαλδεΐδη χρησιμοποιούνται επίσης στην οδοντιατρική [Lewis, 1998].

Η φορμαλδεΐδη εμφανίζεται ως φυσικό προϊόν στα περισσότερα συστήματα διαβίωσης και στο περιβάλλον. Εκτός από τις φυσικές πηγές, περιλαμβάνονται και κοινές μη επαγγελματικές πηγές έκθεσης εκπομπής από οχήματα, μορισανίδες και παρόμοια δομικά υλικά, χαλιά, χρώματα και βερνίκια, τρόφιμα και μαγείρεμα, καπνός από τα τσιγάρα και η χρήση φορμαλδεΐδης ως απολυμαντικό. Τα επίπεδα φορμαλδεΐδης στον εξωτερικό αέρα είναι γενικά κάτω από 0,001 mg/m³ σε απομακρυσμένες περιοχές και κάτω από 0,02 mg/m³ σε αστικές περιοχές ενώ, τα επίπεδα φορμαλδεΐδης στον αέρα του σπιτιού είναι τυπικά 0,02-0,06 mg/m³ [Διαδ. Βιβλ. #5].

Είναι μια πτητική οργανική ένωση (VOC), η οποία παρουσιάζεται διακριτικά στην ατμόσφαιρα, επειδή παράγεται από ποικίλες φυσικές πηγές και ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Στο περιβάλλον, η φορμαλδεΐδη απελευθερώνεται μέσω της διάσπασης της βιομάζας και της καύσης (δασικές πυρκαγιές) ή μέσω ηφαιστειακών εκρήξεων [WHO, 2010].

Η κύρια πηγή ατμοσφαιρικής φορμαλδεΐδης είναι η φωτοχημική οξειδωση και η ατελή καύση υδρογονανθράκων. Η παγκόσμια παραγωγή φορμαλδεΐδης το 1999 εκτιμάται ότι ήταν 5-6 εκατομμύρια τόνοι, ενώ σήμερα εκτιμάται πως είναι περίπου 21 εκατομμύρια τόνοι [Διαδ. Βιβλ. #5]. Υδατικά διαλύματα φορμαλδεΐδης χρησιμοποιούνται ως μικροβιοκτόνα, βακτηριοκτόνα και μυκητοκτόνα. Η χρήση φορμαλδεΐδης ως βιοκτόνου σε άλλες εφαρμογές εκτιμάται ότι είναι 1,5% της συνολικής παραγωγής, δηλαδή 75000 σε 90000 τόνους ανά έτος σχετικά με το παγκόσμιο ποσό παραγωγής. Από την άμεση χρήση της ουσίας, όπως η χρήση βιοκτόνου, μπορεί να υποθεθεί ότι μια πολύ υψηλή ποσότητα φορμαλδεΐδης απελευθερώνεται στο περιβάλλον. Η φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται επίσης ως συντηρητικό σε μεγάλο αριθμό καταναλωτικών προϊόντων, καλλυντικών και οικιακών καθαριστικών. Προϊόντα καπνού, καθώς και αφρός μόνωσης ουρίας-φορμαλδεΐδης και τα απολυμαντικά που περιέχουν φορμαλδεΐδη είναι όλα σημαντικές πηγές έκθεσης φορμαλδεΐδης.

Η απελευθέρωση στο περιβάλλον είναι πιθανό να συμβεί τόσο κατά τη διάρκεια της παραγωγής και επεξεργασίας των προϊόντων όσο και κατά τη διάρκεια χρήσης τους [Διαδ. Βιβλ. #6]. Οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν την καύση καυσίμων, καπνού και ξύλου, την αποτέφρωση των αποβλήτων βιομηχανικής και οικιακής χρήσης και όλων των επιτόπιων, οι εκπομπές στην αυτοκινητοβιομηχανία, καθώς και οι χημικές και ξύλινες βιομηχανίες. Ακόμα και το μαγείρεμα των τροφίμων παράγει φορμαλδεΐδη [WHO, 2010]. Σχεδόν σε κανένα ιστότοπο δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με την απελευθέρωση της φορμαλδεΐδης στα απόβλητα από την παραγωγή και την επεξεργασία. Ωστόσο εκτιμάται ότι η φορμαλδεΐδη που περιέχεται σε καταναλωτικά προϊόντα, όπως οι καθαριστικοί παράγοντες, απελευθερώνεται πλήρως στα απόβλητα. Επιπλέον, η αναφερόμενη χρήση φορμαλδεΐδης στην ιχθυοκαλλιέργεια και στην κτηνοτροφία μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική έκθεση στο περιβάλλον.

Ο αγαπημένος «στόχος» της φορμαλδεΐδης είναι το νερό όπως υποδεικνύεται από τον υπολογισμό του Mackay Level I (νερό: κατανομή ισορροπίας 99%). Στον ατμοσφαιρικό αέρα, η φορμαλδεΐδη αναμένεται να υποστεί έμμεση φωτοαποικοδόμηση, με ημιζωή 1.71 d. Η ουσία είναι άμεσα βιοδιασπώμενη και η υδρόλυση δεν αναμένεται υπό περιβαλλοντικές συνθήκες. Εντούτοις, στο νερό η φορμαλδεΐδη υφίσταται ουσιαστικά πλήρη ενυδάτωση για να δώσει την γλυκό-διόλη, μεθυλενογλυκόλη. Το log POW μετρήθηκε σε 0,35 στους 20 °C και ως εκ τούτου, η βιοσυσσώρευση είναι απίθανο να συμβεί [Διαδ. Βιβλ. #6].

3.5 ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ

Η ανθρώπινη υγεία απειλείται από την έκθεση σε αντιδρώσες τοξίνες που μπορούν να βλάψουν θεμελιώδη βιομόρια όπως το DNA και οι πρωτεΐνες. Ένα από αυτά τα μόρια είναι η φορμαλδεΐδη, η απλούστερη και μία από τις πλέον δραστικές αλδεΐδες. Η φορμαλδεΐδη είναι πανταχού παρόν στο περιβάλλον και μπορεί να προέρχεται από ορισμένα συστατικά τροφίμων. Ωστόσο, ένα μεγάλο ποσοστό της φορμαλδεΐδης παράγεται ενδογενώς ως αποτέλεσμα του κυτταρικού μεταβολισμού.

Η φορμαλδεΐδη είναι μια περιβαλλοντική τοξίνη που υπήρξε ταξινομημένη ως γνωστό καρκινογόνο (ομάδα 1) σε ανθρώπους και ζώα από τη Διεθνή Υπηρεσία Έρευνας Καρκίνου (IARC). Αυτή η ταξινόμηση βασίζεται στην παρατήρηση ότι η εισπνοή της φορμαλδεΐδης μπορεί να προκαλέσει τον ρινοφαρυγγικό καρκίνο στους ανθρώπους [IARC ,2006].

Έχει MEL 2ppm που είναι βραχυπρόθεσμο όριο έκθεσης (STEL) και όριο έκθεσης οσμής 1ppm, το οποίο είναι πολύ κοντά στο MEL. Πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένα άτομα δεν είναι σε θέση να ανιχνεύσουν την παρουσία της, ακόμη και σε επίπεδα πολύ κοντά στο MEL και συνεπώς μπορεί να μην το γνωρίζουν ότι εκτίθενται, εκτός εάν χρησιμοποιείται κατάλληλη συσκευή παρακολούθησης [Διαδ. Βιβλ. #3].

Στους ανθρώπους, παρατηρήθηκε παροδικός και αναστρέψιμος αισθητικός ερεθισμός των οφθαλμών και της αναπνευστικής οδού σε κλινικές μελέτες και επιδημιολογικές έρευνες. Το όριο οσμής για τους περισσότερους ανθρώπους κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 1 ppm. Γενικά, ο ερεθισμός των οφθαλμών, το πιο ευαίσθητο τελικό σημείο, συσχετίζεται με συγκεντρώσεις στον αέρα που αρχίζουν από 0,3 έως 0,5 ppm. Ο ερεθισμός των ματιών δεν είναι σημαντικός μέχρι περίπου 1 ppm και υποχωρεί ταχέως. Σε 2 έως 3 ppm εμφανίζεται μέτριος έως σοβαρός ερεθισμός στην όραση, μύτη και τον λαιμό. Έχει επίσης αναφερθεί αισθητικός ερεθισμός σε χαμηλότερα επίπεδα έκθεσης, αλλά είναι δύσκολο να γίνει διάκριση από το υπόβαθρο. Οι περισσότερες μελέτες δεν δείχνουν καμία

επίδραση στη λειτουργία των πνευμόνων ούτε στους ασθματικούς ούτε στους μη-ασθματικούς. Η φορμαλδεΐδη προκαλεί ερεθισμό του δέρματος και έχει διαβρωτικές ιδιότητες κατά την κατάποση. Σε ορισμένα άτομα, η δερματίτιδα εξ επαφής μπορεί να εμφανιστεί σε συγκεντρώσεις τόσο χαμηλές όσο 30 ppm.

Η φορμαλδεΐδη είναι ένα πολύ δραστικό αέριο που απορροφάται γρήγορα στο σημείο επαφής και παράγεται επίσης από το ενδογενή μεταβολισμό. Μεταβολίζεται γρήγορα, έτσι ώστε η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις (μέχρι 15 ppm σε αρουραίους) δεν έχει ως αποτέλεσμα αυξημένες συγκεντρώσεις στο αίμα. Η επανειλημμένη έκθεση σε φορμαλδεΐδη προκάλεσε τοξικές επιδράσεις μόνο στους ιστούς άμεσης επαφής μετά από εισπνοή, από του στόματος ή δερματικής έκθεσης που χαρακτηρίζεται από τοπική κυτταροτοξική καταστροφή και επακόλουθη επισκευή της ζημίας. Οι τυπικές θέσεις βλαβών σε πειραματόζωα ήταν η μύτη μετά την εισπνοή, το στομάχι μετά την από του στόματος χορήγηση και το δέρμα μετά από δερματική εφαρμογή. Η φύση των βλαβών εξαρτάται από τις εγγενείς ικανότητες των εμπλεκόμενων ιστών να ανταποκριθούν στο βλαβερό γεγονός και στην τοπική συγκέντρωση της ουσίας. Μπορεί να συμβεί ατροφία και νέκρωση, καθώς και υπερ- και μεταπλασία επιθηλίου. Τα πιο ευαίσθητα μη παρατηρούμενα επίπεδα ανεπιθύμητων επιπτώσεων (NOAEL) για μορφολογικές βλάβες ήταν μεταξύ 1 και 2 ppm για έκθεση στην εισπνοή και περίπου 260 mg/L σε πόσιμο νερό.

Σε επιδημιολογικές μελέτες σε επαγγελματικά εκτεθειμένους ανθρώπινους πληθυσμούς, υπάρχουν περιορισμένες ενδείξεις αιτιότητας σχέσης μεταξύ της έκθεσης σε φορμαλδεΐδη και των ρινικών όγκων. Λαμβάνοντας υπόψη τις εκτενείς πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο δράσης της, η φορμαλδεΐδη δεν είναι πιθανό να είναι ισχυρός καρκινογόνος παράγοντας για τους ανθρώπους σε συνθήκες χαμηλής έκθεσης [Διαδ. Βιβλ. #6].

Κρίσιμη επισκόπηση της βιβλιογραφίας γονιδιοτοξικότητας δεν βρήκε πειστικές αποδείξεις ότι εξωγενείς εκθέσεις σε FA μόνο με εισπνοή προκαλούν μεταλλάξεις σε θέσεις μακριά από την πύλη του ιστού εισόδου ως άμεσο μεταλλαξιγόνο αποτέλεσμα που αντιδρά στο DNA. Η ανασκόπηση των υφιστάμενων μελετών αιματοτοξικότητας, επίσης, απέτυχε να αποδείξει τη βιτατοξικότητα σε οποιοδήποτε είδος [Albertini & Kaden, 2016].

Επαναληπτική ανάλυση επιλεγμένων πρώτων δεδομένων από τους Zhang et al. (2010a) δεν υποστηρίζει μια αιτιακή συσχέτιση μεταξύ της φορμαλδεΐδης και της μυελοειδούς λευχαιμίας ή των λεμφοειδών κακοηθειών. Λόγω των σημαντικών μεθοδολογικών περιορισμών, εκτός εάν τα αποτελέσματα μπορούν να επιβεβαιωθούν χρησιμοποιώντας κατάλληλες μεθοδολογίες σχεδιασμένες για την ανίχνευση βίαιων δειγμάτων, η ανασκόπηση των αποτελεσμάτων που παρέχονται από τους Zang et al. (2010a) θέτουν επαρκή ερωτήματα που περιορίζουν τη χρήση του Zhang et al. (2010a) για να υποστηρίξουμε την υπόθεση ότι η έκθεση σε φορμαλδεΐδη είναι αιτιολογικά σχετιζόμενη με την ανεκκίνη ή τις λεμφοειδείς κακοήθειες [Gentry et al., 2013].

Είναι ολοένα και περισσότερο αποδεκτό από τον Διεθνή Οργανισμό για την Έρευνα στον Καρκίνο [IARC, 2006; Baan et al., 2009] το Εθνικό Πρόγραμμα Τοξικολογίας (NTP) (12ο Ερευνητικό Πρόγραμμα για τον Καρκίνο) [NTP, 2011] και τον Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) [EPA, 2010] ότι η φορμαλδεΐδη είναι καρκινογόνος για τον άνθρωπο. Παρόλο που έχει υποψιασθεί εδώ και πολύ καιρό, η τοξικότητα στην αναπαραγωγή και στην ανάπτυξη που σχετίζεται με την έκθεση σε φορμαλδεΐδη παραμένει ασαφής.

Οι πρώτες ανασκοπήσεις της τερατογένεσης της φορμαλδεΐδης στα ζώα [Staples & Gibson, 1983] και η τερατογένεση και η αναπαραγωγική τοξικότητα της φορμαλδεΐδης τόσο στα ζώα όσο και στον άνθρωπο [Feinman, 1988; WHO, 1989, p. 219.] κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα στοιχεία ήταν

περιορισμένα και προέκυψαν από ένα μικρό αριθμό μελετών, οι οποίες στην περίπτωση των ανθρώπινων μελετών ήταν συχνά χαμηλής ποιότητας, χωρίς ακριβείς πληροφορίες έκθεσης και στατιστική ισχύ. Ένας περιορισμός που εντοπίστηκε σε πολλές πρώιμες μελέτες σε ζώα ήταν ότι οι επιδράσεις της φορμαλδεΐδης αξιολογήθηκαν απευθείας μέσω του μεταβολισμού της από εξαμεθυλενοτετραμίνη. Στη μελέτη για την φορμαλδεΐδη το 2006, η IARC διαπίστωσε ότι οι υπάρχουσες μελέτες σχετικά με τις αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές επιδράσεις της φορμαλδεΐδης τόσο στον άνθρωπο όσο και στα ζώα ήταν ασαφείς, σημειώνοντας ότι οι περισσότερες από τις επιδημιολογικές μελέτες που ανασκοπήθηκαν δεν σχεδιάστηκαν ειδικά για την αξιολόγηση της φορμαλδεΐδης, και ότι χρειαζόνταν πιο εξειδικευμένες μελέτες [IARC, 2006].

Η αμερικανική EPA, σε σχέδιο εγγράφου που ανασκοπεί την τοξικότητα στην εισπνοή φορμαλδεΐδης σε ζώα και ανθρώπους, υποδηλώνει ότι ο αναπτυσσόμενος οργανισμός και το αναπαραγωγικό σύστημα είναι στόχοι τοξικότητας μετά την έκθεση σε φορμαλδεΐδη με εισπνοή, παρόλο που τα ευρήματα αυτά υποβάλλονται σε αναθεώρηση ως μέρος της διαδικασίας επανεξέτασης του EPA [EPA, 2010]. Οι μελέτες σε ζώα που εξετάστηκαν κατέδειξαν στο εξωτερικό σειρά ανεπιθύμητων αποτελεσμάτων μετά την έκθεση, ενώ υπογράμμισαν την ανεπάρκεια για την εκτίμηση αυτών των αποτελεσμάτων. Δεδομένου ότι παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν επίσης στις μελέτες σε ανθρώπους, τα συνολικά δεδομένα υποστήριξαν την ανθρώπινη σημασία της αναπαραγωγικής και αναπτυξιακής τοξικότητας. Αυτή η ανασκόπηση συζήτησε επίσης τα κενά των δεδομένων στην τρέχουσα βιβλιογραφία, όπως η έλλειψη αξιολόγησης των δυνητικών επιδράσεων στην αναπαραγωγή στους άνδρες [EPA, 2010]. Στην πιο πρόσφατη ανασκόπηση της αναπαραγωγικής τοξικότητας φορμαλδεΐδης το 2001, ο Collins et al. κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η αναπαραγωγική επίδραση της φορμαλδεΐδης στους ανθρώπους ήταν απίθανη σε επαγγελματικά επίπεδα έκθεσης, παρά την εύρεση ενδείξεων αυξημένου κινδύνου αυθόρμητης έκτρωσης (SAB) σε μια μετα-ανάλυση 8 ανθρώπινων πληθυσμών με εκτεθειμένους σε φορμαλδεΐδη εργαζομένους οι οποίοι ανέφεραν επαρκή δεδομένα [Collins et al., 2001].

3.6 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

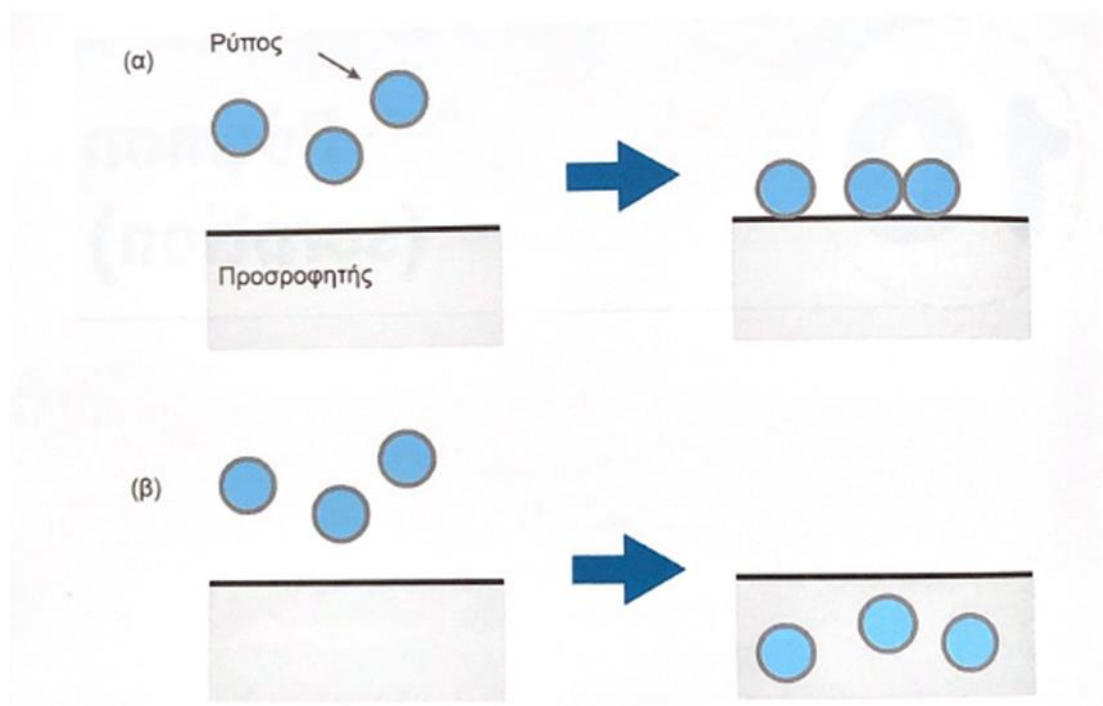
Σύμφωνα με μια μελέτη των Hohreiter και Rigg (2001), η συγκέντρωση της FA σε ένα υδάτινο περιβάλλον που μπορεί να εξομοιωθεί χωρίς την επιβάρυνση του οικοσυστήματος είναι 1,61 mg/L. Το εθνικό ολοκληρωμένο πρότυπο απορρύπανσης λυμάτων της Κίνας (GB 8978-1996) παρέχει ένα δευτερογενές κριτήριο εκπομπών για FA 2 mg/L. Αξίζει να σημειωθεί πως πρέπει να εκτελείται αποτελεσματική επεξεργασία πριν από την εκροή των αποβλήτων FA στο περιβάλλον, λόγω των αυστηρών προτύπων εκπομπής FA.

Επί του παρόντος, η επεξεργασία υγρών αποβλήτων FA περιλαμβάνει κυρίως μεθόδους βιολογικές [Gonzalez et al., 1999], οξειδωτικές [Guimarães et al., 2012] και προσρόφησης [Paliulis, 2016]. Οι μέθοδοι χημικής οξειδωτικής έχουν μεγάλη απομάκρυνση αλλά το κόστος λειτουργίας είναι υψηλό και είναι πιθανόν να δημιουργηθεί δευτερογενής ρύπανση κατά τη διαδικασία [Allard et al., 2015], το οποίο παραβιάζει την έννοια της εξοικονόμησης ενέργειας και την προστασία του περιβάλλοντος. Επιπλέον, η μέθοδος προσρόφησης μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με χαμηλές συγκεντρώσεις FA λόγω της περιορισμένης ικανότητας απορρόφησης, καθώς πρόβλημα αποτελεί και η δυσκολία αναγέννησης του προσροφητικού.

4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

4.1 ΕΙΔΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Το φαινόμενο κατά το οποίο ρύποι σε μορφή ιόντων ή μορίων μιας διαλυμένης στο νερό ουσίας ή αιωρούμενων στο νερό σωματιδίων (π.χ. ιοί, βακτήρια) συγκεντρώνονται στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό στερεών που αποτελούν το πληρωτικό υλικό φίλτρων διήθησης (π.χ. άμμο, κοκκώδη ενεργό άνθρακα) ή το στερεό σκελετό εδαφικών στρωμάτων ονομάζεται ρόφηση. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ρόφησης : προσρόφηση και απορρόφηση. Προσρόφηση (adsorption) είναι η διαδικασία όπου μια διαλυμένη στο νερό ουσία ή ένα αιωρούμενο σωματίδιο προσκολλάται στην επιφάνεια ενός στερεού (προσροφητή) και απορρόφηση (absorption) είναι η διαδικασία όπου μια διαλυμένη στο νερό ουσία ή ένα αιωρούμενο σωματίδιο διαπερνά την επιφάνεια και εισέρχεται στο εσωτερικό του προσροφητή. Οι διαδικασίες προσρόφησης και απορρόφησης απεικονίζονται στην Εικόνα 4.1. Βάσει των μηχανισμών οι οποίοι λαμβάνουν χώρα, οι διάφορες μορφές προσρόφησης κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: φυσική προσρόφηση (physical adsorption) , χημική προσρόφηση (chemical adsorption) και εναλλαγή ιόντων (ion exchange) [Χρυσικόπουλος, 2017].



Εικόνα 4. 1: Σχηματική απεικόνιση των στατικών (α) προσρόφησης και (β) απορρόφησης [Χρυσικόπουλος, 2017].

4.1.1 ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ

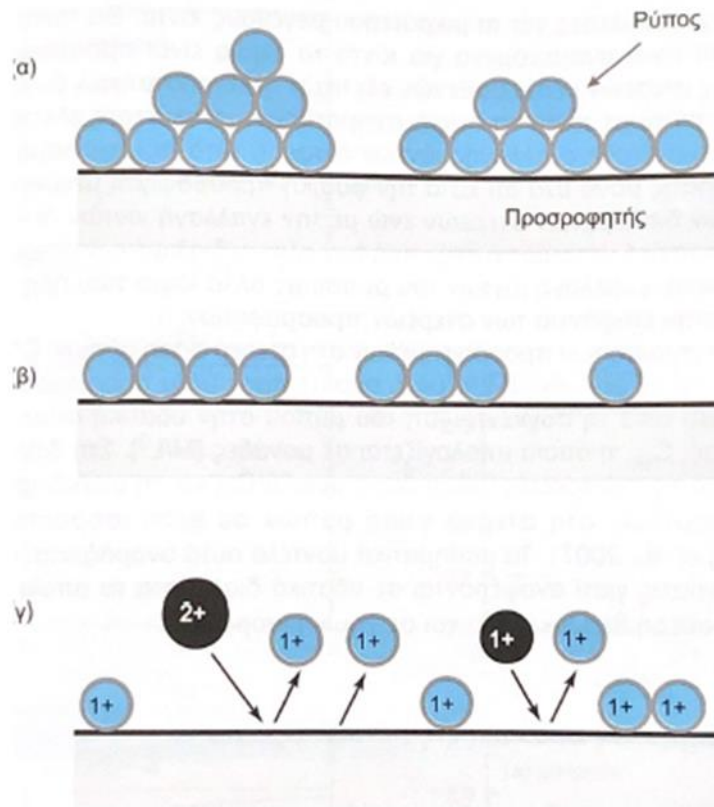
Η φυσική προσρόφηση οφείλεται στην επίδραση αδύνατων ελκτικών δυνάμεων van der Waals που ασκούνται μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών ή τον προσροφητή (sorbent). Οι προσροφώμενοι ρύποι δεν παραμένουν σε ένα συγκεκριμένο σημείο αλλά μετακινούνται σχετικά ελεύθερα πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Επίσης είναι δυνατόν να σχηματιστούν πολλαπλές στρώσεις ρύπων επάνω στην επιφάνεια των στερεών. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.2α, η φυσική προσρόφηση είναι πολυστρωματική, όπου στρώσεις επικάθονται η μια πάνω στην άλλη. Η φυσική προσρόφηση είναι μη εξειδικευμένη και πλήρων ανατρέψιμη διαδικασία. Δηλαδή, οι προσροφημένοι ρύποι επιστρέφουν από τη στερεά φάση ξανά στην υδατική φάση όταν η συγκέντρωσή τους στο νερό μειωθεί. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται εκρόφηση (desorption). Όταν ο ρυθμός εκρόφησης είναι ίσος με το ρυθμό προσρόφησης επικρατούν συνθήκες ισορροπίας και ο προσροφητής (adsorbent, π.χ. πληρωτικό υλικό, έδαφος) θεωρείται εξαντλημένος, δηλαδή δεν έχει πλέον ικανότητα προσρόφησης άλλων ρύπων [Χρυσικόπουλος, 2017].

4.1.2 ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ

Η χημική προσρόφηση οφείλεται σε αρκετά ισχυρές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών προσροφητών, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Επομένως, η χημική προσρόφηση είναι χημικά εξειδικευμένη διεργασία όπου οι προσροφώμενοι ρύποι δεν μετακινούνται επάνω στην επιφάνεια των στερεών. Οι ρύποι μπορούν να σχηματίσουν μόνο μια στρώση επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.2β, η χημική προσρόφηση είναι μονοστρωματική. Όταν η επιφάνεια του προσροφητή καλυφθεί πλήρως, τότε το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά. Η χημική προσρόφηση συνήθως δεν είναι ανατρέψιμη παρά μόνο όταν αυξηθεί η θερμοκρασία της επιφάνειας του προσροφητή [Χρυσικόπουλος, 2017].

4.1.3 ΕΝΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ

Η εναλλαγή ιόντων είναι ένας μηχανισμός προσρόφησης όπου ένα ιόν εναλλάσσεται με ένα ή περισσότερα ιόντα από την επιφάνεια του προσροφητή με ίδιο συνολικό ηλεκτρικό φορτίο ή σθένος (βλέπε Εικόνα 4.2γ). Η εναλλαγή ιόντων βασίζεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που προκύπτουν λόγω του αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ των ρύπων και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή (συλλέκτη). Τα πολυσθενή ιόντα έλκονται περισσότερο παρά τα μονοσθενή ιόντα από τη στερεά επιφάνεια και οι ελκτικές δυνάμεις είναι μεγαλύτερες για τα μικρότερου μεγέθους ιόντα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι αναμενόμενο για ιόντα τα οποία είναι προσροφημένα σε επιφάνειες στερεών μέσω ασθενών ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων να αντικαθίστανται με ιόντα τα οποία σχηματίζουν μεγαλύτερες ελκτικές δυνάμεις. Ο μηχανισμός εναλλαγής ιόντων διαφέρει από το μηχανισμό φυσικής προσρόφησης μόνο στο ότι κατά την φυσική προσρόφηση μειώνεται η τιμή των ολικών διαλυμένων στερεών ενώ με την εναλλαγή ιόντων δεν παρατηρείται ουσιαστική μετατροπή στην τιμή των ολικών διαλυμένων στερεών λόγω του ότι γίνεται εναλλαγή ιόντων του ρύπου με άλλα ιόντα που ήδη παρευρίσκονταν στην επιφάνεια των στερεών προσροφητών [Χρυσικόπουλος, 2017].



Εικόνα 4. 2: Τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση όπου σχηματίζονται πολλαπλές στρώσεις πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή, (β) χημική προσρόφηση όπου σχηματίζεται μόνο μια στρώση ρύπων, και (γ) εναλλαγή ιόντων όπου διάφορα ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου [Χρυσικόπουλος, 2017].

Η συγκέντρωση των προσροφημένων στη στερεά φάση ρύπων, C^* , η οποία υπολογίζεται σε μονάδες $[M/M, \text{μάζα ουσίας προς μάζα προσροφητή}]$, εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση σε θέση ισορροπίας, C_{eq} , η οποία υπολογίζεται σε μονάδες $[M/L^3]$. Στη βιβλιογραφία έχουν δημοσιευθεί αρκετές συσχετίσεις μεταξύ C_{eq} και τη συγκέντρωση των προσροφημένων στη στερεά φάση ρύπων σε θέση ισορροπίας, C^*_{eq} [Goldberg et al., 2007]. Τα μαθηματικά μοντέλα αυτά ονομάζονται ισοθερμικές συσχετίσεις γιατί αναφέρονται σε υδατικά διαλύματα τα οποία ευρίσκονται σε σταθερή θερμοκρασία και σε χημική ισορροπία [Χρυσικόπουλος, 2017].

4.2 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η προσρόφηση είναι μία από τις πιο ευρέως εφαρμοζόμενες τεχνικές περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Τα κοινά προσροφητικά περιλαμβάνουν ενεργοποιημένο άνθρακα, μοριακά κόσκινα, πολυμερή προσροφητικά και μερικά άλλα υλικά χαμηλού κόστους. Η μελέτη της προσρόφησης, απαιτεί τη διερεύνηση των θερμοδυναμικών αλλά και των κινητικών πτυχών του φαινομένου, προκειμένου να μπορέσουν να γίνουν γνωστές περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την επίδοση και τους μηχανισμούς της. Έτσι, εκτός από την χωρητικότητα προσρόφησης (adsorption capacity), η κινητική απόδοση (kinetic performance) ενός δεδομένου προσροφητικού υλικού έχει

επίσης μεγάλη σημασία σε αναγνωριστικές πιλοτικές εφαρμογές. Η κινητική ανάλυση, μπορεί να προσδιορίσει τον ρυθμό πρόσληψης της διαλυμένης ουσίας (solute uptake rate), ο οποίος καθορίζει το χρόνο παραμονής που απαιτείται για την ολοκλήρωση του φαινομένου της προσρόφησης. Επίσης, μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος ή κλίμακα (scale) του προσροφητικού συστήματος με τη βοήθεια πληροφοριών που προκύπτουν από την κινητική του φαινομένου της προσρόφησης. Σε γενικές γραμμές, η κινητική της προσρόφησης αποτελεί τη βάση για τον προσδιορισμό της απόδοσης συστημάτων προσρόφησης σταθερής κλίνης (fixed bed adsorption systems) ή συνεχούς ροής (flow-through systems) [Qiu et al., 2009].

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν προταθεί πολλά μαθηματικά μοντέλα για να περιγράψουν δεδομένα προσρόφησης, τα οποία γενικά μπορούν να ταξινομηθούν ως προσροφητικά μοντέλα αντίδρασης (adsorption reaction models) και προσροφητικά μοντέλα διάχυσης (adsorption diffusion models). Και τα δύο είδη μοντέλων εφαρμόζονται για να περιγράψουν την κινητική διαδικασία της προσρόφησης. Ωστόσο, είναι πολύ διαφορετικά στη φύση τους. Τα προσροφητικά μοντέλα διάχυσης κατασκευάζονται πάντοτε με βάση τρία διαδοχικά βήματα [Lazaridis & Asouhidou, 2003]:

1. διάχυση κατά μήκος του υγρού υμένα/μεμβράνης ή film που περιβάλλει τα σωματίδια του προσροφητή, η οποία καλείται είτε εξωτερική διάχυση (external diffusion) είτε διάχυση μέσω υμένα/μεμβράνης ή film (film diffusion)
2. διάχυση στην υγρή φάση που καταλαμβάνει τους πόρους ή/και στα τοιχώματά τους, η οποία καλείται ενδοσωματιδιακή ή διασωματιδιακή διάχυση (internal diffusion ή intra-particle diffusion ή intrapartical diffusion)
3. προσρόφηση και εκρόφηση μεταξύ του προσροφήματος και των ενεργών θέσεων προσρόφησης (adsorption active sites), η οποία καλείται δράση των μαζών (mass action)

4.2.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΨΕΥΔΟ-ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ

Ο Lagergren (1898) παρουσίασε ένα ποσοστό πρώτης τάξης εξίσωση για την περιγραφή της κινητικής διαδικασίας του υγρού-στερεού προσρόφησης του οξαλικού οξέος και του μηλονικού οξέος επί της φάσης άνθρακα, το οποίο πιστεύεται ότι είναι το παλαιότερο μοντέλο που σχετίζεται με το ρυθμό απορρόφησης με βάση την ικανότητα προσρόφησης. Μπορεί να παρουσιαστεί ως εξής:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (4.1)$$

όπου q_e είναι η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας (at equilibrium) $[M_{\text{ουσία}}/M_{\text{προσροφητή}}]$, q_t είναι η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που έχει προσροφηθεί σε χρονική στιγμή t $[M_{\text{ουσία}}/M_{\text{προσροφητή}}]$ και k_1 είναι η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο- πρώτης τάξης $[1/T]$.

Μέσω ολοκλήρωσης των μελών της εξίσωσης 4.1, για οριακές τιμές του χρόνου $t=0$ και $t=t$, η εξίσωση μετατρέπεται ως εξής:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (4.2)$$

Στην συνέχεια λογαριθμώντας την σχέση 4.2 προκύπτει:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (4.3)$$

Για να γίνει διάκριση των κινητικών εξισώσεων με βάση την ικανότητα προσρόφησης από τη συγκέντρωση του διαλύματος. Η εξίσωση ρυθμού πρώτης τάξης του Lagergren έχει κληθεί ψευδο-πρώτης τάξης [Ho και McKay, 1998α]. Πρόσφατα χρόνια, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για να περιγράψει την προσρόφηση των ρύπων από τα λύματα σε διάφορους τομείς, όπως η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου από το υδατικό διάλυμα με ευρείες φλούδες φασολιών και την απομάκρυνση πράσινου μαλαχίτη από υδατικά διαλύματα που χρησιμοποιούν έλαιο ινώδους κορμού φοινίκων [Hameed and El-Khaiary, 2008α; 2008β; Tan et al., 2008].

4.2.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ

Το 1995, ο Ho περιγράφει μια κινητική διαδικασία του προσρόφησης ιόντων δισθενούς μετάλλου πάνω σε τύρφη [Ho και McKay, 1998β], στην οποία η χημική συγκόλληση μεταξύ δισθενών μεταλλικών ιόντων και πολικών λειτουργικών ομάδων σε τύρφη, όπως αλδεΐδες, κετόνες, οξέα και τα φαινόλη είναι υπεύθυνα για την ανταλλαγή κατιόντων χωρητικότητα της τύρφης [Διαδ. Βιβλ. #7]. Η κινητική της ψευδο-δεύτερης τάξης η οποία έγινε ευρέως γνωστή από τον Ho (1999) εκφράζεται από την παρακάτω διαφορική σχέση:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4.4)$$

όπου q_e και q_t είναι οι προσροφημένες ποσότητες στην ισορροπία και για τυχαίο χρόνο t αντίστοιχα και k_2 η σταθερά ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης με διαστάσεις $[M_{\text{προσροφητή}} / M_{\text{ουσίας}} \cdot T]$

Ολοκληρώνοντας τα δύο σκέλη της εξίσωσης 4.4, για $t=0$ και $t=t$ η εξίσωση που προκύπτει έχει την μορφή:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot (q_e)^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (4.5)$$

Συνήθως, η εφαρμοσιμότητα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύει ότι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης είναι η χημική ρόφηση (χημειορρόφηση) μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, λαμβάνει χώρα

ανταλλαγή ή επιμερισμός ηλεκτρονίων μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή [Qiu et al., 2009].

5. ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ ColloidFit

Το ColloidFit είναι ένα αυτόνομο λογισμικό τοποθέτησης πολλαπλών χρήσεων για τη μοίρα κολλοειδών και φαινομένων μεταφοράς στα πορώδη μέσα. Το λογισμικό συνοδεύεται από ένα εύκολο για τη χρήση γραφικών διεπαφών χρήστη. Το ColloidFit μπορεί να προσομοιώνει τη μετανάστευση του κολλοειδούς ή του σωματίδια βιοκολοειδούς σε μονοδιάστατα κορεσμένα με νερό, ομογενή πορώδη μέσα με ομοιόμορφη ροή, καταγράφοντας τη σύνδεση μη ισορροπίας πάνω στη στερεά μήτρα. Το ColloidFit χρησιμοποιεί το σύγχρονο λογισμικό τοποθέτησης Pest. Επομένως, ColloidFit είναι σε θέση να υπολογίσει άγνωστες παραμέτρους μοντέλου καθώς και τα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης.

Το Pest είναι ένα λογισμικό εκτίμησης παραμέτρων ανεξάρτητο από το μοντέλο, το οποίο μπορεί να προσαρμόσει παραμέτρους μοντέλου ή δεδομένα διέγερσης, έτσι ώστε οι διαφορές μεταξύ των σχετικών, οι αριθμοί που δημιουργούνται από μοντέλα και οι αντίστοιχες μετρήσεις μειώνονται στο ελάχιστο.

Επιπλέον, δεδομένων των προηγμένων δυνατοτήτων του ColloidFit, ενημερωμένη προσομοίωση αποτελεσμάτων παρέχεται γραφικά κατά τη διάρκεια της διαδικασίας τοποθέτησης, έτσι ώστε ο χρήστης να μπορεί να έχει κριτική παρατήρηση σχετικά με το πώς οι διάφορες τιμές συντελεστών επηρεάζουν τη διαδικασία εγκατάστασης. Επίσης, οι παράμετροι του μοντέλου μαζί με όλες τις απαραίτητες πληροφορίες εισόδου και εξόδου εμφανίζονται στη γραφική διεπαφή. Η διαδικασία τοποθέτησης μπορεί να σταματήσει και να συνεχίσει σε οποιοδήποτε σημείο, κατόπιν αιτήματος του χρήστη.

Στο τέλος κάθε εκτέλεσης εκτίμησης παραμέτρων, οι βέλτιστες τιμές παραμέτρων εμφανίζονται μαζί με τα διαστήματα εμπιστοσύνης 95%. Τελικά, δίνεται μεγαλύτερη προσοχή στον τρόπο χειρισμού των πρώτων δεδομένων από το ColloidFit, έτσι ώστε οι στήλες δεδομένων που εμφανίζονται στο περιβάλλον χρήστη να μπορούν να αντιγραφούν απευθείας και να επικολληθούν στα υπολογιστικά φύλλα Excel, με απλές ενέργειες περικοπής-επικόλλησης. Αξίζει να αναφέρουμε εδώ ότι προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η συμβατότητα με τα διάφορα λειτουργικά συστήματα, επικολλώντας τα πρωτογενή δεδομένα στο ColloidFit, η μορφή αριθμού μπορεί να χρησιμοποιεί είτε "κόμμα" είτε "τελεία" ως δεκαδικά διαχωριστικά. Δεν υπάρχει διάκριση μεταξύ αυτών των δύο. Ωστόσο, όταν γίνεται αντιγραφή από το ColloidFit, η μορφή του εξαγόμενου αριθμού θα χρησιμοποιεί Λειτουργικά Συστήματα δεκαδικά διαχωριστικά. (Vasileios E. Katzourakis, and Constantinos V. Chrysikopoulos)

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

6.1.1 ΥΛΙΚΑ

6.1.1.1 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ TiO₂

Το νανοσωματίδιο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που διεξήχθησαν ήταν το (δι)οξείδιο του τιτανίου, TiO₂, και πιο συγκεκριμένα ένα μίγμα νανοσκόνης (nanopowder) ρουτιλίου (rutile) και ανάτασης (anatase). Το προϊόν προμηθεύτηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich (99.5% trace metals basis, Product No: 634662, CAS No 13463-67-7, Molecular Weight:79.87, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.). Οι τεχνικές πληροφορίες που συνόδευαν το προϊόν, σύμφωνα με εργαστηριακή ανάλυση BET, το μέγεθος των νανο-σωματιδίων είναι μικρότερο από 25 nm. Επιπρόσθετα, η καθαρότητα της νανοσκόνης διοξειδίου του τιτανίου έχει προσδιοριστεί από την Sigma-Aldrich σε 99.5 % σε βάση μεταλλικών ιχνών.

6.1.1.2 ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟΣ (QUARTZ SAND)

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος ως προσροφητικό υλικό, επειδή το συγκεκριμένο είδος άμμου αποτελεί το πιο κοινό ορυκτό στην επιφάνεια της Γης. Η άμμος που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα αγοράστηκε από την εταιρεία Strouboulis S.A. (Strouboulis S.A., Πειραιάς, Αθήνα, Ελλάδα) και αποτελεί προϊόν της εταιρείας Filcom, η οποία ανήκει στον όμιλο Sibelco (Filcom, Sibelco Co, Wesseem, Netherlands). Ο τύπος της άμμου ήταν φυσικός χαλαζίας με κόκκους μεγέθους 400 μm και 800 μm και χημική ανάλυση: 0.15 % Na₂O, 0.02 % MgO, 1.75 % Al₂O₃, 96.2 % SiO₂, 0.03 % P₂O₅, 0.06 % SO₃, 0.78 % K₂O, 0.11 % CaO, 0.05 % TiO₂ και 0.46 % Fe₂O₃.

Φυσικά στοιχεία άμμου:

- Ειδική πυκνότητα = 2,6gr/cm³
- Σκληρότητα = 7 Mohs
- Μαζική πυκνότητα = 1,6t/m³

6.1.2 ΜΕΘΟΔΟΙ

6.1.2.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΜΜΟΥ

Πριν από κάθε πείραμα η άμμος καθαριζόταν με μια συγκεκριμένη διαδικασία η οποία περιγράφεται στη συνέχεια. Η αναλογία άμμου-υγρού ήταν για κάθε 300 g άμμου/800 ml υγρού. Μετά τον καθαρισμό, η άμμος ξηραινόταν σε φούρνο σε θερμοκρασία ≈ 105 °C για 24 ώρες και έπειτα αποθηκευόταν σε ένα αεροστεγώς κλεισμένο γυάλινο δοχείο, μέχρι την επαναχρησιμοποίησή της, ώστε να αποφεύγεται η είσοδος υγρασίας από τον περιβάλλοντα χώρο. Σε πρώτο στάδιο η άμμος με απιονισμένο νερό (300 g άμμου/800 ml υγρού) αναδευόταν στην τράπεζα ανάδευσης για τουλάχιστον 1 ώρα. Σε δεύτερο στάδιο η άμμος με απιονισμένο νερό και 5,2 ml HNO₃ αναδευόταν αυστηρά για 3 ώρες στην τράπεζα ανάδευσης. Στη συνέχεια προκειμένου να ξεπλυθεί η άμμος από το HNO₃, αναδευόταν στην τράπεζα ανάδευσης για τουλάχιστον 1 ώρα με απιονισμένο νερό. Σε επόμενο στάδιο η άμμος με απιονισμένο νερό και 3,2 gr NaOH αναδευόταν αυστηρά για 3 ώρες στην τράπεζα ανάδευσης. Τέλος προκειμένου να ξεπλυθεί η άμμος από το NaOH, αναδευόταν στην τράπεζα ανάδευσης για τουλάχιστον 1 ώρα με απιονισμένο νερό.

6.1.2.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ VIALS

Οι δοκιμαστικοί σωλήνες (vials) πριν από κάθε χρήση τους πλύθηκαν με κοινό καθαριστικό πιάτων με χαμηλή συγκέντρωση φωσφορικών, ώστε να διασφαλίζεται πως το σαπούνι δεν προσροφάται στα γυάλινα τοιχώματα των vials και πως μετά το ξέβγαλμα δεν υπάρχουν υπολείμματα σαπουνιού, τα οποία δύνανται να επηρεάσουν τα πειράματα προς διεξαγωγή. Αφού ξεπλύθηκαν πολύ καλά με άφθονο νερό, ξεπλύθηκαν στην συνέχεια διεξοδικά και με απιονισμένο νερό. Στην συνέχεια αφήθηκαν στον κλίβανο στους 60 °C, ώστε να εξατμιστεί το εναπομείναν νερό και η υγρασία που είχαν κατακρατηθεί από το πλύσιμο. Η διαδικασία του καθαρισμού επαναλαμβάνεται κάθε φορά μετά από την διεξαγωγή κάθε πειράματος.

6.1.2.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Προετοιμασία αιωρήματος νανοσωματιδίων TiO₂. Όλα τα αιωρήματα νανοσωματιδίων TiO₂ παρασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό (milli-Q water). Επιπλέον, όλες οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη ήταν χημικά αντιδραστήρια αναλυτικού βαθμού, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Τα αιωρήματα νανοσωματιδίων TiO₂ παρασκευάστηκαν με ανάμιξη 0.1 g νανοσκόνης (nanopowder). Μετά την προσθήκη του 0.1 g νανοσκόνης TiO₂ στο υπερκάθαρο τα αιωρήματα υπόκεινται κατεργασία με υπερήχους (sonication) για χρονικό διάστημα μισής ώρας προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι η διασπορά είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένη. Η συσκευή που χρησιμοποιούνταν για την ηχοβόλιση ή κατεργασία με υπερήχους ή sonication ήταν το μοντέλο Elmasonic S 30/(H) (Model NoElmasonic S 30/(H), Ultrasonic Cleaner Elmasonic S, Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Germany).

Προετοιμασία διαλύματος φορμαλδεΐδης (FA). Παρασκευάστηκε πυκνό διάλυμα φορμαλδεΐδης συγκέντρωσης 1000 mg/L αραιώνοντας με υπερκάθαρο νερό, σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη των 50

mL, 124 mL διαλύματος φορμαλδεΐδης (FA) 37 wt%. Από αυτό γίνονταν οι αραιώσεις προκειμένου να έχουμε τις επιθυμητές συγκεντρώσεις στο εκάστοτε πείραμα.

Προετοιμασία αντιδραστηρίου Nash Reagent. Σε γυάλινη ογκομετρική των 1000 mL προστέθηκαν 150 g ammonium acetate, 3 mL acetic acid, 2 mL acetylacetone και συμπληρώθηκε με υπερκάθαρο νερό μέχρι την χαραγή της ογκομετρικής. Λόγω του ότι το Nash Reagent αντιδρά με το φως, η ογκομετρική τυλίγεται σε αλουμινόχαρτο και φυλάσσεται στο ψυγείο.

Προετοιμασία διαλυμάτων για ρύθμιση pH. Για την μείωση του pH παρασκευάστηκε διάλυμα υδροχλωρίου (HCl) συγκέντρωσης 0.1 M αραιώνοντας σε ογκομετρική των 1000 mL, 3.04 mL πυκνού διαλύματος HCl 1.2 g/mL σε υπερκάθαρο νερό. Για την αλκαλοποίηση των διαλυμάτων παρασκευάστηκε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0.6 M με την προσθήκη 2.4 g NaOH σε 100 mL υπερκάθαρο νερό.

Προετοιμασία διαλύματος πειραμάτων με χαλαζιακή άμμο. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων καθώς και στο δεύτερο πείραμα στήλης το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα τελικό το οποίο περιείχε TiO_2 100 mg/L και FA στις εκάστοτε συγκεντρώσεις, και η αλλαγή για τις διάφορες παραμέτρους που εξετάστηκαν γινόταν σε αυτό. Το αιώρημα του TiO_2 παρασκευαζόταν όπως παραπάνω. Πιο συγκεκριμένα για την πρώτη παράμετρο που εξετάστηκε και αφορούσε την αλλαγή της συγκέντρωσης της φορμαλδεΐδης (FA):

- ο για το πρώτο πείραμα θέλαμε να έχουμε ένα τελικό διάλυμα με TiO_2 100 mg/L και FA 3mg/L επομένως σε ογκομετρική των 500 mL τοποθετούνταν μια μικρή ποσότητα TiO_2 και 1.5 mL FA (3 mg/L) και πάλι μέχρι την χαραγή της ογκομετρικής με TiO_2
- ο για το δεύτερο πείραμα θέλαμε να έχουμε ένα τελικό διάλυμα με TiO_2 100 mg/L και FA 5mg/L επομένως σε ογκομετρική των 500 mL τοποθετούνταν μια μικρή ποσότητα TiO_2 και 2.5 mL FA (5 mg/L) και πάλι μέχρι την χαραγή της ογκομετρικής με TiO_2
- ο για το τρίτο πείραμα θέλαμε να έχουμε ένα τελικό διάλυμα με TiO_2 100 mg/L και FA 8mg/L επομένως σε ογκομετρική των 500 mL τοποθετούνταν μια μικρή ποσότητα TiO_2 και 4 mL FA (8 mg/L) και πάλι μέχρι την χαραγή της ογκομετρικής με TiO_2 .

Για την αλλαγή του pH η παρασκευή των διαλυμάτων είναι παρεμφερής με τα προηγούμενα. Είχαμε ένα τελικό διάλυμα TiO_2 100 mg/L και FA 5mg/L, η παρασκευή του γινόταν όπως ακριβώς και παραπάνω, και ανάλογα το επιθυμητό pH που θέλαμε να πετύχουμε ρίχναμε είτε μερικές σταγόνες HCl για να γίνει όξινο (pH=4) είτε μερικές σταγόνες NaOH για να γίνει ουδέτερο (pH=7.5) ή αλκαλικό (pH=10).

Εξίσου τα διαλύματα που αφορούσαν την αλλαγή της ιοντικής ισχύος παρασκευάστηκαν όπως και με το πρώτο πείραμα της πρώτης παραμέτρου, με την διαφορά ότι:

- ο για το πρώτο πείραμα θέλαμε να έχουμε ένα τελικό διάλυμα με TiO_2 100 mg/L και FA 5mg/L και ιοντική ισχύς 1 mM, επομένως γινόταν προσθήκη και 0.0292 g NaCl
- ο για το δεύτερο πείραμα θέλαμε να έχουμε ένα τελικό διάλυμα με TiO_2 100 mg/L και FA 5mg/L και ιοντική ισχύς 50 mM, επομένως γινόταν προσθήκη και 1.461 g NaCl
- ο για το τρίτο πείραμα θέλαμε να έχουμε ένα τελικό διάλυμα με TiO_2 100 mg/L και FA 5mg/L και ιοντική ισχύς 100 mM, επομένως γινόταν προσθήκη και 2.922 g NaCl.

Όσον αφορά το διάλυμα για το δεύτερο πείραμα στήλης παρασκευάστηκε ως εξής για να έχουμε ένα τελικό διάλυμα με TiO_2 100 mg/L και FA 5mg/L, σε ογκομετρική των 500 mL τοποθετούνταν μια μικρή ποσότητα TiO_2 και 2.5 mL FA (5 mg/L) και πάλι μέχρι την χαραγή της ογκομετρικής με TiO_2 .

6.1.2.4 ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία ± 25 °C. Σε όλα τα πειράματα (εκτός των πειραμάτων στήλης που θα αναλυθούν στο 6.1.2.5) η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από 20 vial, 10 εκ των οποίων χρησιμοποιούνταν για τα δυναμικά πειράματα και 10 για τα στατικά, 20 φιαλίδια τα οποία χρησιμοποιούνταν στην φυγόκεντρο, 10 για τα δυναμικά και 10 για τα κινητικά πειράματα, καθώς και 21 vial στα οποία τοποθετούνταν το υπερκείμενο υγρό μετά την φυγόκεντρο, 10 για τα δυναμικά και 10 για τα στατικά πειράματα και 1 για την επιβεβαίωση του C_0 της φορμαλδεΐδης. Και στις δύο σειρές πειραμάτων εξετάστηκαν οι εξής παράμετροι: pH 4, 7.5 και 10, ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM, συγκέντρωση FA 3mg/L, 5mg/L και 8 mg/L. Το αιώρημα του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) είχε σταθερή συγκέντρωση σε όλα τα πειράματα ίση με 100 mg/L. Οι χρόνοι λήψης των δειγμάτων ήταν ίδιοι σε όλα τα πειράματα 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 min. Η διαδικασία λήψης δείγματος ήταν η ίδια και στα πειράματα μελέτης αλληλεπίδρασης TiO_2 και FA, και στα πειράματα μελέτης αλληλεπίδρασης TiO_2 , FA και χαλαζιακής άμμου. Στους χρόνους που ορίστηκαν πάρθηκε δείγμα και από το στατικό και από το δυναμικό πείραμα, τουλάχιστον 10 ml, τα οποία τοποθετούνται στα φιαλίδια για την φυγόκεντρο όπου μένουν για 10 min στα 30 rpm προκειμένου να καθιζάνει η TiO_2 και στο υπερκείμενο υγρό να υπάρχει μόνο φορμαλδεΐδη. Με πιπέτα των 5 ml πάρθηκε ακριβώς ποσότητα των 5 ml από το υπερκείμενο υγρό (FA) και τα τοποθετήθηκε σε καινούργιο vial. Στο τέλος του πειράματος και εφόσον έχουν ληφθεί όλα τα δείγματα προστέθηκε στα vial που περιέχουν πλέον μόνο φορμαλδεΐδη 5 ml ακριβώς από το αντιδραστήριο Nash Reagent. Επιπλέον για να επιβεβαιωθεί ότι το C_0 είναι σωστό, σε ένα ακόμα vial τοποθετήθηκαν 5 ml FA της αρχικής συγκέντρωσης της φορμαλδεΐδης και 5 ml Nash Reagent. Λόγω του ότι η φορμαλδεΐδη αλλά και το Nash Reagent αντιδρούν και με το φως, σκεπάστηκαν με αλουμινόχαρτο όλα τα vial και αφέθηκαν 2 ώρες με το αντιδραστήριο να δράσει. Στο πέρας των 2 ωρών μετρήθηκε στο φασματοφωτόμετρο η απορρόφηση (absorption) της φορμαλδεΐδης σε όλα τα δείγματα μας. Πάρθηκαν 2 μετρήσεις για κάθε δείγμα και κρατήθηκε ο μέσος όρος για τα τελικά μας αποτελέσματα.

6.1.2.4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ TiO_2 ΚΑΙ FA

Η πρώτη παράμετρος που εξετάστηκε ήταν οι διαφορετικές συγκεντρώσεις της φορμαλδεΐδης (FA) (πείραμα 1). Αρχικά με πιπέτα των 10 ml γεμίζουμε όλα τα vial με 10 ml TiO_2 (100 mg/L) και στη συνέχεια με 10 ml FA 3mg/L, FA 5 mg/L και FA 8 mg/L αντίστοιχα για κάθε πείραμα.

Η δεύτερη παράμετρος που εξετάστηκε ήταν το διαφορετικό pH της TiO_2 (πείραμα 2). Η διαφορά των πειραμάτων αυτών με τα προηγούμενα ήταν ότι πρώτα αλλάζαμε το pH της TiO_2 προσθέτοντας HCl 0,1 M για να το κάνουμε όξινο (pH=4) είτε NaOH 0,6 M για να το κάνουμε ουδέτερο (pH=7,5) ή αλκαλικό (pH=10). Η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης ήταν σταθερή και στα τρία πειράματα ίση με 5 mg/L.

Η τρίτη παράμετρος που εξετάστηκε ήταν η αλλαγή της ιοντικής ισχύος της TiO_2 (πείραμα 3). Για να έχουμε την ιοντική ισχύ που επιθυμούμε προσθέσαμε NaCl σε διαφορετική ποσότητα κάθε φορά. Πιο συγκεκριμένα για TiO_2 100 mg/L και $I_s=1$ mM προστέθηκαν 0,05844 gr NaCl, για TiO_2 100 mg/L και $I_s=50$ mM προστέθηκαν 2,922 gr NaCl και για TiO_2 100 mg/L και $I_s=100$ mM προστέθηκαν 5,844 gr NaCl. Η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης ήταν σταθερή και στα τρία πειράματα ίση με 5 mg/L.

Οι συνθήκες των πειραμάτων που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 6. 1: Πειράματα αλληλεπίδρασης TiO₂ και FA.

Πείραμα	C _{TiO₂} (mg/L)	C _{FA} (mg/L)	pH	I _s (mM)	T _{exp} (°C)	Experimental conditions
1.α	100	3	-	-	25	static & dynamic
1.β	100	5	-	-	25	static & dynamic
1.γ	100	8	-	-	25	static & dynamic
2.α	100	5	4	-	25	static & dynamic
2.β	100	5	7.5	-	25	static & dynamic
2.γ	100	5	10	-	25	static & dynamic
3.α	100	5	-	1	25	static & dynamic
3.β	100	5	-	50	25	static & dynamic
3.γ	100	5	-	100	25	static & dynamic

6.1.2.4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ TiO₂ , FA ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Σε αυτή την σειρά πειραμάτων προστέθηκε εξτρα στα βιαί χαλαζιακή άμμος (14 g) και έπειτα γεμίζαμε μέχρι πάνω τα βιαί με το διάλυμά μας. Το διάλυμα αυτό αποτελούνταν απο TiO₂ 100 mg/L και FA στις εκάστοτε αναλογίες που θέλαμε. Εξετάστηκαν εξίσου οι ίδιες παράμετροι με παραπάνω και οι αλλαγές γίνονταν στο τελικό διάλυμα που είχαμε. Στην πρώτη παράμετρο όπου εξετάστηκε η αλλαγή της συγκέντρωσης της φορμαλδεΐδης (πείραμα 4), είχαμε ένα τελικό διάλυμα με TiO₂ 100 mg/L και FA 3 mg/L, ένα τελικό διάλυμα με TiO₂ 100 mg/L και FA 5 mg/L και ένα τελικό διάλυμα με TiO₂ 100 mg/L και FA 8 mg/L αντίστοιχα για το κάθε πείραμα.

Στην δεύτερη παράμετρο εξετάστηκε η αλλαγή του pH (πείραμα 5), όπου είχαμε ένα τελικό διάλυμα με TiO₂ 100 mg/L και FA 5 mg/L στο οποίο ανάλογα το πείραμα μας προσθέταμε HCl 0,1 M για να το κάνουμε όξινο (pH=4) είτε NaOH 0,6 M για να το κάνουμε ουδέτερο (pH=7,5) ή αλκαλικό (pH=10).

Στην τρίτη παράμετρο όπου έγινε αλλαγή της ιοντικής ισχύος (πείραμα 6) είχαμε επίσης ένα τελικό διάλυμα με TiO₂ 100 mg/L και FA 5 mg/L στο οποίο ανάλογα το πείραμα μας προσθέταμε 0,05844 gr NaCl για I_s=1 mM, 2,922 gr NaCl για I_s=50 mM και 5,844 gr NaCl για I_s=100 mM.

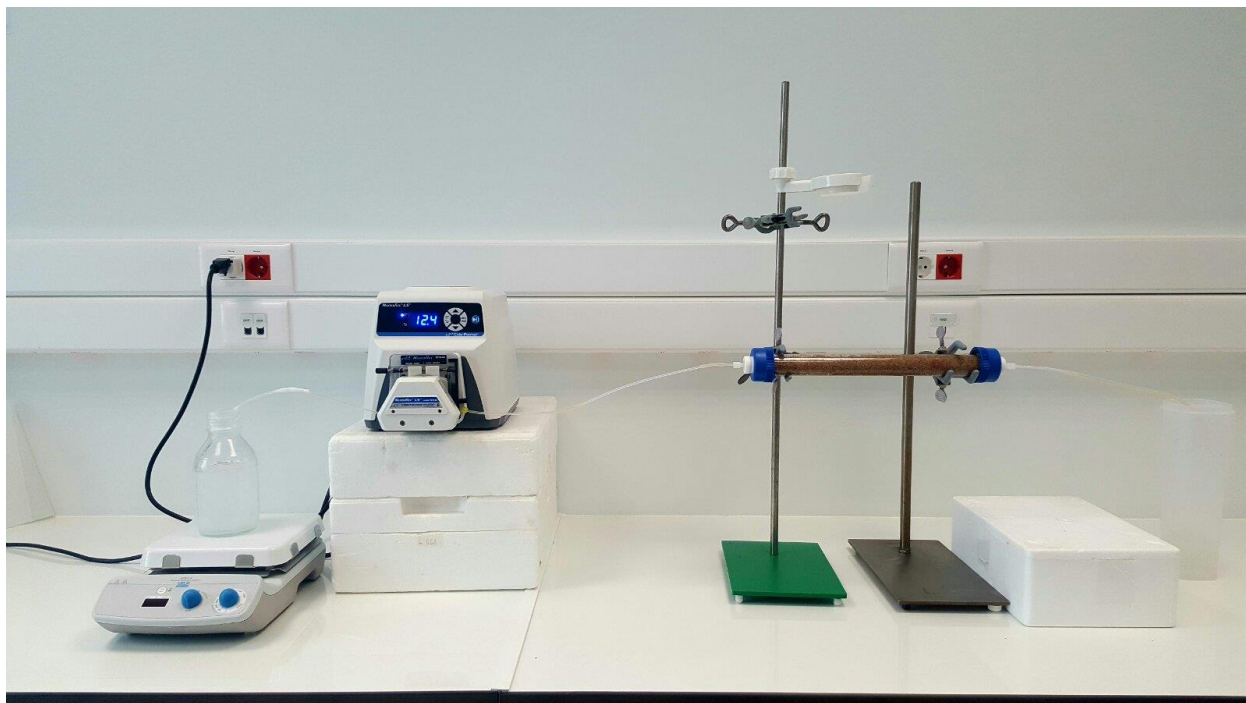
Οι συνθήκες των πειραμάτων που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 6. 2: Πειράματα αλληλεπίδρασης TiO₂, FA και χαλαζιακής άμμου.

Πείραμα	C _{TiO₂} (mg/L)	C _{FA} (mg/L)	pH	I _s (mM)	T _{exp} (°C)	Experimental conditions
4.α	100	3	-	-	25	static & dynamic
4.β	100	5	-	-	25	static & dynamic
4.γ	100	8	-	-	25	static & dynamic
5.α	100	5	4	-	25	static & dynamic
5.β	100	5	7.5	-	25	static & dynamic
5.γ	100	5	10	-	25	static & dynamic
6.α	100	5	-	1	25	static & dynamic
6.β	100	5	-	50	25	static & dynamic
6.γ	100	5	-	100	25	static & dynamic

6.1.2.5 ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ

Τα δύο πειράματα στήλης πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία ± 25 °C. Η διάταξη των πειραμάτων αποτελούνταν από μια συσκευή ανάδευσης, μια αντλία, την στήλη, μια κυψελίδα και τα λαστιχάκια για την συνδεσμολογία. Η προετοιμασία των πειραμάτων στήλης έχει ως εξής, αρχικά ζυγίστηκε η στήλη άδεια και στην συνέχεια την πακτώθηκε με άμμο και ξανά ζυγίστηκε. Αφού φτιάχτηκε η συνδεσμολογία με τα λαστιχάκια η στήλη τοποθετούνταν κάθετα προκειμένου να περάσει απιονισμένο νερό και να γίνει κορεσμένη. Τέλος η στήλη τοποθετούνταν οριζόντια προκειμένου να ξεκινήσει το πείραμα. Το σύστημα που είχαμε τελικά φαίνεται στην Εικόνα 6.1. Θέλαμε να επιτύχουμε παροχή 1 ml/min επομένως η αντλία λειτουργούσε στα 12,4 rpm. Η διαφορά των δύο πειραμάτων στήλης ήταν ότι στο πρώτο πείραμα το διάλυμα που περνούσε ήταν TiO₂ 100 mg/L μόνο, ενώ στο δεύτερο πείραμα το διάλυμα περιείχε TiO₂ 100 mg/L και FA 5 mg/L. Ωστόσο η διαδικασία διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν κοινή. Προκειμένου να μην καθιζάνει η TiO₂ στο διάλυμά μας, βάζαμε ένα μαγνήτη στο δοχείο και το τοποθετούσαμε στη συσκευή ανάδευσης. Εφόσον η αντλία ρυθμιζόταν στις επιθυμητές στροφές το πείραμα ξεκινούσε και το διάλυμα περνούσε από την στήλη. Εμείς συλλέγαμε σε χρονικά διαστήματα που ορίζαμε, το υγρό από την έξοδο της στήλης προκειμένου να το μετρήσουμε στην UV.



Εικόνα 6. 1: Διάταξη πειραμάτων στήλης.

6.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Με χρήση του λογισμικού ColloidFit (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2016) προσομοιώθηκαν τα πειραματικά δεδομένα, με βάση την κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα, καθώς και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, κατασκευαστήκαν με χρήση του λογισμικού IGOR Pro τα διαγράμματα που παρατίθενται στη συνέχεια. Οι τιμές των παραμέτρων προσομοίωσης, δηλαδή η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας (k_{p2}) και η χωρητικότητα προσρόφησης στην κατάσταση ισορροπίας (C^*_{eq}), που προέκυψαν βάσει του ColloidFit παρουσιάζονται στους Πίνακες 7.11-7.13 και 7.23-7.25.

6.2.1 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ TiO_2 ΚΑΙ FA

Στο μηχάνημα της UV μετράτε η απορρόφηση (absorbance) της FA. Από την καμπύλη βαθμονόμησης (calibration) της FA έχουμε την εξίσωση $y=5.9607*x$, όπου κλίση= 5.9607. Για να βρεθεί η συγκέντρωση της FA στην υπερκείμενη φάση (C) πολλαπλασιάζεται η απορρόφηση με την κλίση. Στόχος είναι να βρεθεί η συγκέντρωση των προσροφημένων στη στερεά φάση ρύπων (C^*) σε μονάδες (mg/g).

Παράδειγμα, από πείραμα 1.α :

Αρχικά βρέθηκε το C_0 , με absorbance = 0.3627 :

$$C_0 = 0.3627 * 5.9607 = 2.16194589 \frac{mg}{L}$$

Για χρόνο $t = 5 \text{ min}$, absorbance_(static) = 0.25635

$$C = 0.25635 * 5.9607 = 1.528025445 \frac{mg}{L}$$

$$C_0 - C = 2.16194589 \frac{mg}{L} - 1.528025445 \frac{mg}{L} = 0.633920445 \frac{mg}{L}$$

Το διάλυμα περιέχει 100 mg/L TiO_2 δηλαδή σε 1 L διαλύματος περιέχονται 0.1 g TiO_2 .

$$C^* = \frac{C_0 - C}{0.1 \text{ g}} = \frac{0.633920445 \frac{mg}{L}}{0.1 \text{ g}} = 6.33920445 \frac{mg}{g}$$

Αντίστοιχα βρέθηκαν και για τα υπόλοιπα αποτελέσματα καθώς και πειράματα.

Στη συνέχεια έγινε επεξεργασία των αποτελεσμάτων (C^*) στο πρόγραμμα Colloid Fit. Το μοντέλο που επιλέχθηκε ήταν αυτό της ψευδο-δεύτερης τάξης.

6.2.1 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ TiO_2 , FA ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Παράδειγμα, από πείραμα 4.α :

Αρχικά βρέθηκε το C_0 , με absorbance = 0.3655 :

$$C_0 = 0.3655 * 5.9607 = 2.178933885 \frac{mg}{L}$$

Για χρόνο $t = 5 \text{ min}$, absorbance_(static) = 0.0437

$$C = 0.0437 * 5.9607 = 0.26048259 \frac{mg}{L}$$

$$C_0 - C = 2.178933885 \frac{mg}{L} - 0.26048259 \frac{mg}{L} = 1.9184513 \frac{mg}{L}$$

Η συγκέντρωση ισορροπίας της FA που απορροφήθηκε σε χαλαζιακή άμμο προσδιορίστηκε σε μονάδες [mg FA / g στερεών] ως εξής:

$$C^* = \frac{(C_0 - C) * V}{W} = \frac{1.9184513 \frac{mg}{L} * 0.02567}{14 \text{ g}} = 0.003517161 \frac{mg}{g}$$

Όπου $V [L^3]$ είναι ο όγκος του διαλύματος και $W [M_s]$ είναι η ξηρή μάζα του προσροφητικού, σε μονάδες [g στερεών].

Αντίστοιχα βρέθηκαν και για τα υπόλοιπα αποτελέσματα καθώς και πειράματα.

Στη συνέχεια εξίσου έγινε επεξεργασία των αποτελεσμάτων (C^*) στο πρόγραμμα Colloid Fit. Το μοντέλο που επιλέχθηκε ήταν αυτό της ψευδο-δεύτερης τάξης.

6.2.3 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ

Παράδειγμα από πείραμα με TiO_2 μόνο:

Πίνακας 6. 3: Παράμετροι στήλης

Column parameters		
Column dimensions		
Inside Diameter (ID)	cm	2.5
Length (L)	cm	30
Volume (ml)	mL	147.1875
Water Density	g/cm ³	1
Pore Volume	mL	55.38666667
Bulk Density	g/cm ³	1.734567587
Volumetric Flow Rate, Q	mL/min	1
Darcy Velocity, q	cm/min	0.203821656
Average interstitial velocity U		0.541646606

Πίνακας 6. 4: Ιδιότητες κόκκων άμμου.

Grain properties		
Quartz sand (0,425-0,600) mm		
porosity, θ		0.38
porous media weight	g	255.3066667
column weight	g	329.7466667
column dry weight	g	585.0533333
column wet weight	g	640.44

Κόκκινες τιμές: ορίζονται από τον χρήστη
Πράσινες τιμές: προκύπτουν βάσει των τιμών που μετρήθηκαν
Μαύρες τιμές: ορίζονται βάσει των χαρακτηριστικών της στήλης

Από την καμπύλη βαθμονόμησης (calibration) της TiO_2 έχουμε την εξίσωση $y=827.15 \cdot x$, όπου κλίση= 827.15.

Αρχικά βρέθηκε το C_0 , με absorbance = 0.15805:

$$C_0 = 0.15805 \cdot 827.15 = 130.731 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Για χρόνο δείγματος $t = 0$, absorbance = 0.0072

$$C = 0.0072 \cdot 827.15 = 5.95548 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων βρέθηκε και το C/C_0 :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{5.95548}{130.731} = 0.04556$$

Αντίστοιχα βρέθηκαν και για τα υπόλοιπα αποτελέσματα.

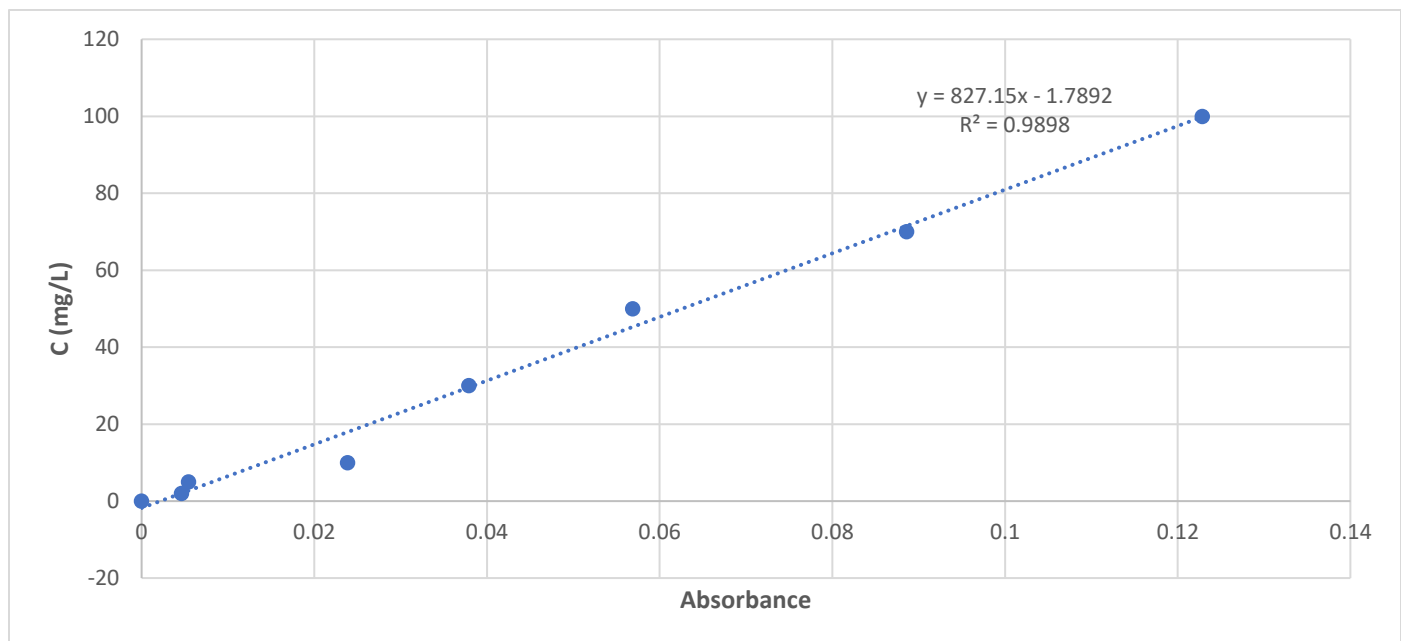
Στη συνέχεια εξίσου έγινε επεξεργασία των αποτελεσμάτων (C^*) στο πρόγραμμα Colloid Fit.

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΙΣΗΣ TiO_2

Πίνακας 7. 1: Πειραματικά δεδομένα απορρόφησης αιωρήματος νανοσωματιδίων TiO_2 για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης.

Συγκέντρωση TiO_2 (mg/L)	Absorbance
0	0
70	0.0886
50	0.056867
30	0.0379
10	0.023867
5	0.005433
2	0.0046
100	0.122833



Σχήμα 7. 1: Καμπύλη βαθμονόμησης TiO_2 .

7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

7.2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ TiO₂ ΚΑΙ FA

Πίνακας 7. 2: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 3 mg/L και TiO₂ 100 mg/L.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.256	0.253	1.528	1.510	6.340	6.521	29.322	30.163
15	0.234	0.208	1.397	1.238	7.648	9.242	35.374	42.749
30	0.269	0.199	1.602	1.185	5.597	9.770	25.890	45.189
45	0.262	0.202	1.560	1.206	6.020	9.561	27.847	44.224
60	0.247	0.223	1.473	1.326	6.891	8.357	31.872	38.655
90	0.259	0.202	1.543	1.206	6.190	9.555	28.633	44.196
120	0.235	0.219	1.403	1.305	7.591	8.571	35.112	39.647
150	0.233	0.233	1.391	1.386	7.713	7.761	35.677	35.897
180	0.220	0.199	1.311	1.185	8.509	9.767	39.358	45.175
240	0.205	0.200	1.225	1.192	9.373	9.698	43.355	44.858

Πίνακας 7. 3: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L και TiO₂ 100 mg/L.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.392	0.403	2.335	2.403	12.845	12.169	35.488	33.619
15	0.431	0.362	2.571	2.157	10.482	14.628	28.958	40.412
30	0.444	0.367	2.645	2.188	9.749	14.318	26.933	39.555
45	0.420	0.325	2.506	1.939	11.135	16.806	30.762	46.431
60	0.403	0.330	2.404	1.967	12.160	16.529	33.594	45.665
90	0.428	0.336	2.550	2.000	10.699	16.198	29.559	44.751
120	0.408	0.327	2.430	1.949	11.898	16.705	32.870	46.151
150	0.421	0.334	2.507	1.988	11.126	16.314	30.737	45.072
180	0.332	0.322	1.976	1.922	16.437	16.979	45.410	46.908
240	0.350	0.330	2.084	1.965	15.361	16.550	42.437	45.723

Πίνακας 7. 4: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 8 mg/L και TiO₂ 100 mg/L.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.669	0.547	3.985	3.258	16.481	23.759	29.256	42.175
15	0.603	0.520	3.595	3.097	20.389	25.366	36.192	45.027
30	0.609	0.492	3.632	2.930	20.016	27.035	35.531	47.990
45	0.641	0.513	3.822	3.059	18.118	25.744	32.161	45.699
60	0.569	0.487	3.390	2.904	22.430	27.291	39.816	48.445
90	0.508	0.447	3.030	2.666	26.030	29.678	46.207	52.682
120	0.486	0.516	2.899	3.076	27.345	25.574	48.540	45.397
150	0.559	0.493	3.332	2.938	23.014	26.954	40.853	47.8467
180	0.636	0.495	3.791	2.948	18.428	26.853	32.711	47.667
240	0.587	0.499	3.500	2.975	21.336	26.585	37.874	47.191

Πίνακας 7. 5: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L και pH 4.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.311	0.336	1.854	2.002	13.561	12.079	42.247	37.632
15	0.314	0.305	1.872	1.818	13.379	13.921	41.681	43.370
30	0.312	0.300	1.859	1.789	13.510	14.204	42.089	44.253
45	0.308	0.304	1.837	1.812	13.725	13.975	42.758	43.538
60	0.304	0.307	1.813	1.831	13.966	13.790	43.510	42.962
90	0.309	0.308	1.841	1.838	13.686	13.722	42.637	42.748
120	0.308	0.313	1.838	1.868	13.719	13.421	42.739	41.811
150	0.310	0.308	1.848	1.837	13.623	13.730	42.442	42.776
180	0.308	0.306	1.838	1.824	13.716	13.856	42.730	43.166
240	0.322	0.309	1.918	1.840	12.914	13.698	40.232	42.674

Πίνακας 7. 6: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L και pH 7.5.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.313	0.357	1.865	2.129	17.128	14.487	47.876	40.495
15	0.333	0.338	1.985	2.015	15.930	15.629	44.527	43.685
30	0.303	0.334	1.806	1.991	17.712	15.864	49.508	44.344
45	0.313	0.339	1.867	2.019	17.101	15.581	47.801	43.552
60	0.313	0.336	1.868	2.000	17.095	15.778	47.784	44.102
90	0.311	0.328	1.853	1.955	17.244	16.222	48.201	45.343
120	0.307	0.327	1.830	1.950	17.474	16.276	48.842	45.493
150	0.305	0.327	1.821	1.950	17.569	16.279	49.109	45.501
180	0.306	0.319	1.826	1.902	17.519	16.756	48.967	46.834
240	0.302	0.324	1.798	1.929	17.796	16.487	49.742	46.085

Πίνακας 7. 7: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L και pH 10.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.318	0.340	1.895	2.029	10.392	9.051	35.415	30.845
15	0.298	0.332	1.774	1.980	11.603	9.549	39.539	32.541
30	0.302	0.300	1.800	1.789	11.349	11.459	38.676	39.051
45	0.300	0.301	1.786	1.792	11.483	11.424	39.133	38.930
60	0.287	0.312	1.710	1.861	12.249	10.732	41.743	36.573
90	0.269	0.298	1.604	1.776	13.301	11.588	45.328	39.488
120	0.266	0.299	1.584	1.780	13.504	11.546	46.019	39.346
150	0.323	0.297	1.924	1.773	10.106	11.617	34.440	39.590
180	0.285	0.300	1.701	1.787	12.330	11.477	42.017	39.112
240	0.331	0.310	1.974	1.845	9.603	10.890	32.724	37.112

Πίνακας 7. 8: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L και Is 1 mM.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.320	0.329	1.908	1.960	15.802	15.283	45.297	43.810
15	0.322	0.338	1.921	2.016	15.680	14.723	44.947	42.204
30	0.332	0.321	1.978	1.914	15.101	15.742	43.289	45.126
45	0.330	0.325	1.967	1.934	15.218	15.543	43.622	44.554
60	0.280	0.329	1.669	1.961	18.195	15.277	52.157	43.793
90	0.360	0.320	2.148	1.909	13.409	15.799	38.437	45.288
120	0.340	0.327	2.028	1.946	14.610	15.423	41.880	44.212
150	0.329	0.318	1.961	1.896	15.274	15.930	43.785	45.664
180	0.308	0.320	1.833	1.906	16.550	15.823	47.441	45.357
240	0.585	0.326	3.488	1.941	0	15.474	0	44.357

Πίνακας 7. 9: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L και Is 50 mM.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C* (mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.320	0.310	1.910	1.845	13.269	13.915	40.994	42.993
15	0.380	0.308	2.263	1.837	9.734	13.999	30.074	43.250
30	0.356	0.293	2.123	1.747	11.141	14.899	34.420	46.031
45	0.335	0.277	1.994	1.650	12.422	15.864	38.379	49.015
60	0.351	0.278	2.094	1.659	11.424	15.778	35.295	48.748
90	0.335	0.278	1.996	1.656	12.407	15.805	38.333	48.831
120	0.364	0.279	2.170	1.664	10.664	15.727	32.947	48.591
150	0.323	0.284	2.043	1.691	11.933	15.453	36.869	47.744
180	0.344	0.301	2.052	1.795	11.847	14.416	36.602	44.540
240	0.348	0.284	2.072	1.690	11.647	15.462	35.985	47.772

Πίνακας 7. 10: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L και Is 100 mM.

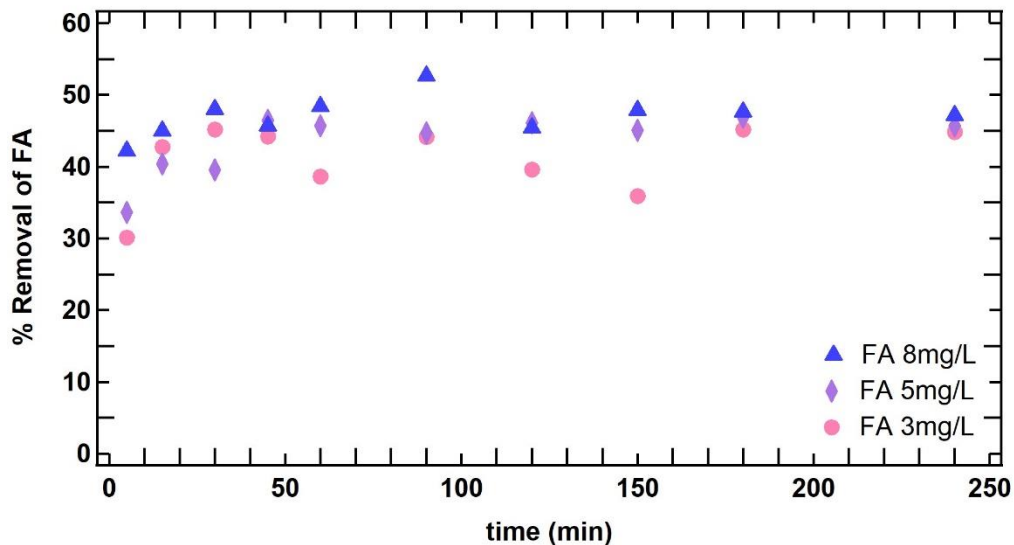
Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.341	0.309	2.033	1.844	14.750	16.639	42.048	47.434
15	0.350	0.318	2.085	1.898	14.231	16.097	40.569	45.888
30	0.353	0.312	2.107	1.857	14.014	16.511	39.949	47.069
45	0.298	0.316	1.778	1.885	17.298	16.231	49.312	46.270
60	0.390	0.315	2.327	1.879	11.811	16.294	33.670	46.449
90	0.371	0.320	2.210	1.909	12.982	15.993	37.009	45.590
120	0.379	0.315	2.257	1.878	12.506	16.300	35.650	46.466
150	0.373	0.314	2.225	1.871	12.827	16.365	36.568	46.653
180	0.429	0.317	2.558	1.891	9.501	16.171	27.086	46.100
240	0.391	0.316	2.328	1.883	11.799	16.249	33.636	46.321

Στην δεύτερη και τρίτη στήλη των πινάκων καταχωρήθηκε η τιμή της απορρόφησης που λήφθηκε για κάθε δείγμα από το μηχάνημα της UV στα 625nm. Με βάση τις τιμές αυτές και με χρήση της εξίσωσης της καμπύλης βαθμονόμησης που κατασκευάστηκε, προέκυψαν οι τιμές της τέταρτης και πέμπτης στήλης, δηλαδή το εμβαδό μετατράπηκε σε συγκέντρωση φορμαλδεΐδης στην υπερκείμενη φάση. Με γνωστές τις τιμές συγκέντρωσης της υπερκείμενης φάσης προσδιορίστηκε η χωρητικότητα προσρόφησης (C^*) (στήλες έξι και επτά), δηλαδή η μάζα της ουσίας που είχε προσροφηθεί ανά g προσροφητή.

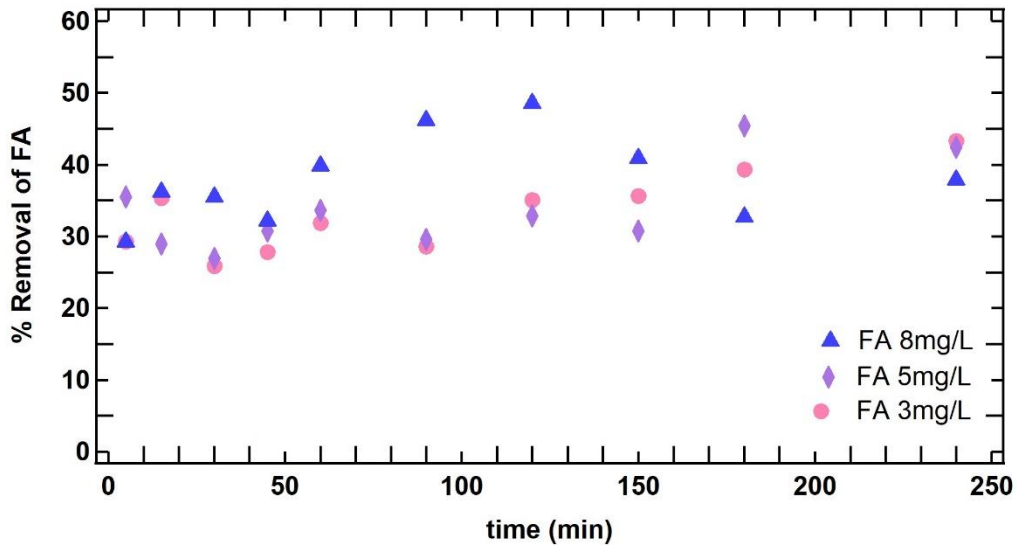
Προκειμένου να εξεταστεί καλύτερα η απόδοση της διεργασίας, να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα κάθε προσροφητή ξεχωριστά, αλλά και η αποτελεσματικότητα στην περίπτωση συνδυασμού αυτών, προσδιορίστηκε επιπλέον το ποσοστό απομάκρυνσης της FA για κάθε χρονική στιγμή :

$$\% \text{Απομάκρυνση} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100$$

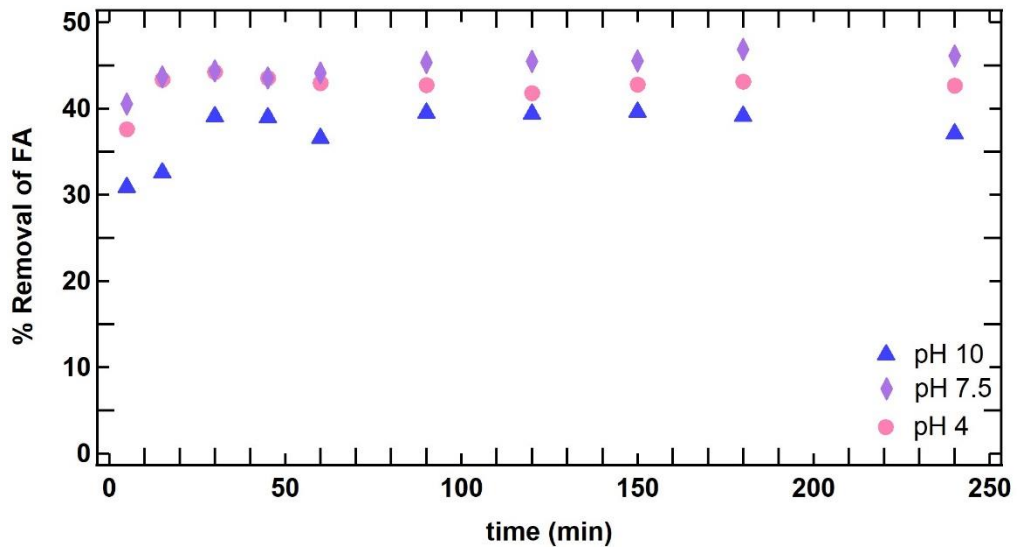
Όπου το C_0 η αρχική συγκέντρωση της FA στο διάλυμα και C η συγκέντρωση της FA σε κάθε χρονική στιγμή t .



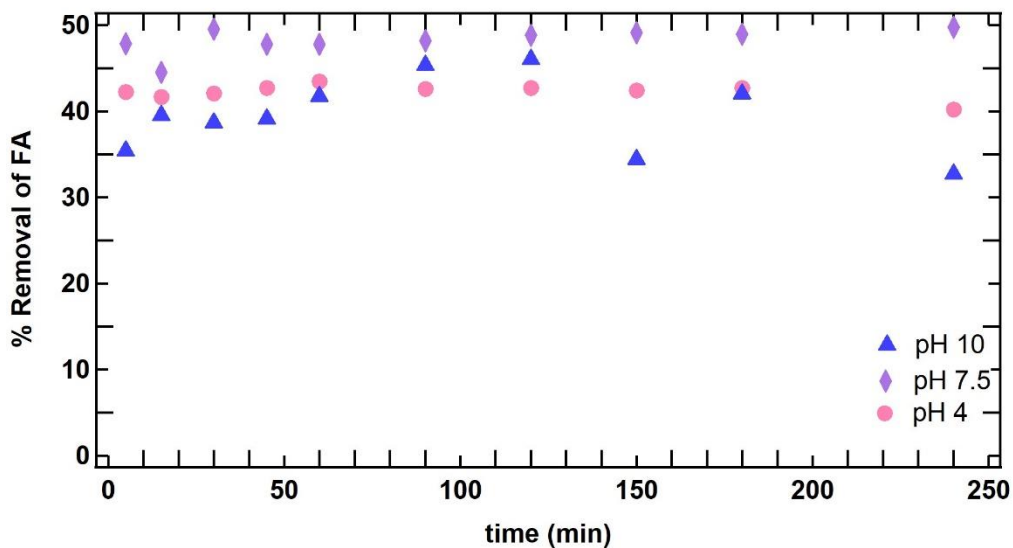
Σχήμα 7. 2: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα δυναμικά πειράματα με χαρακτηριστικά TiO_2 100mg/L και συγκέντρωση FA αντίστοιχα για το καθένα 3mg/L, 5mg/L και 8mg/L.



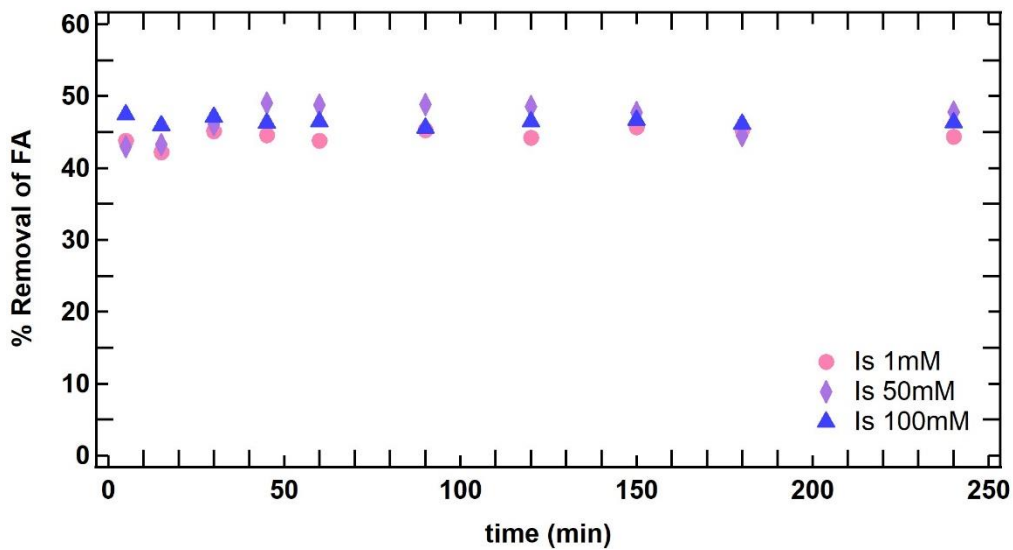
Σχήμα 7. 3: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα στατικά πειράματα με χαρακτηριστικά TiO_2 100mg/L και συγκέντρωση FA αντίστοιχα για το καθένα 3mg/L, 5mg/L και 8mg/L.



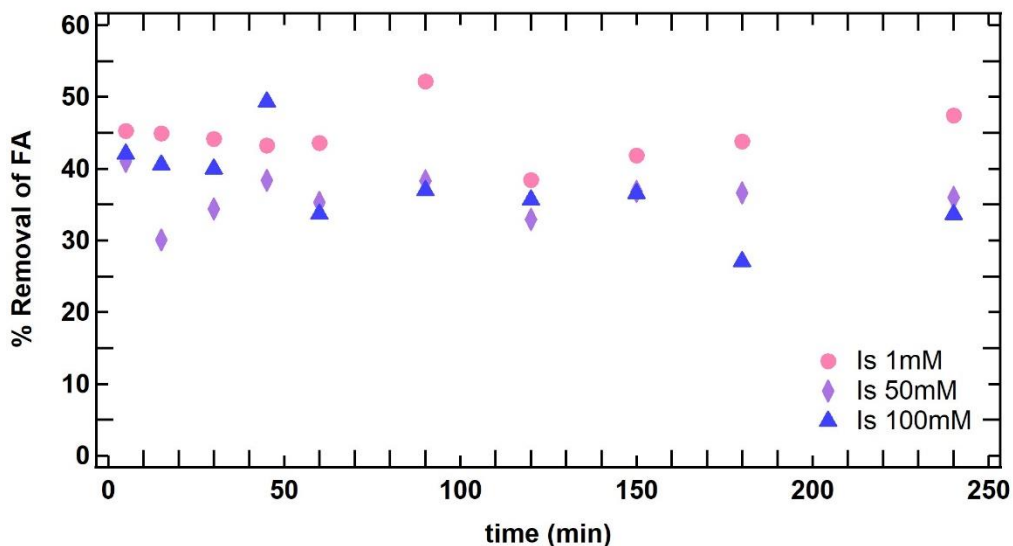
Σχήμα 7. 4: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα δυναμικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO_2 100mg/L και pH αντίστοιχα για το καθένα 4, 7.5 και 10.



Σχήμα 7. 5: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα στατικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO₂ 100mg/L και pH αντίστοιχα για το καθένα 4, 7.5 και 10.



Σχήμα 7. 6: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα δυναμικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO₂ 100mg/L και ιοντική ισχύ αντίστοιχα για το καθένα 1mM, 50mM και 100mM.



Σχήμα 7. 7: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα στατικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO₂ 100mg/L και ιοντική ισχύ αντίστοιχα για το καθένα 1mM, 50mM και 100mM.

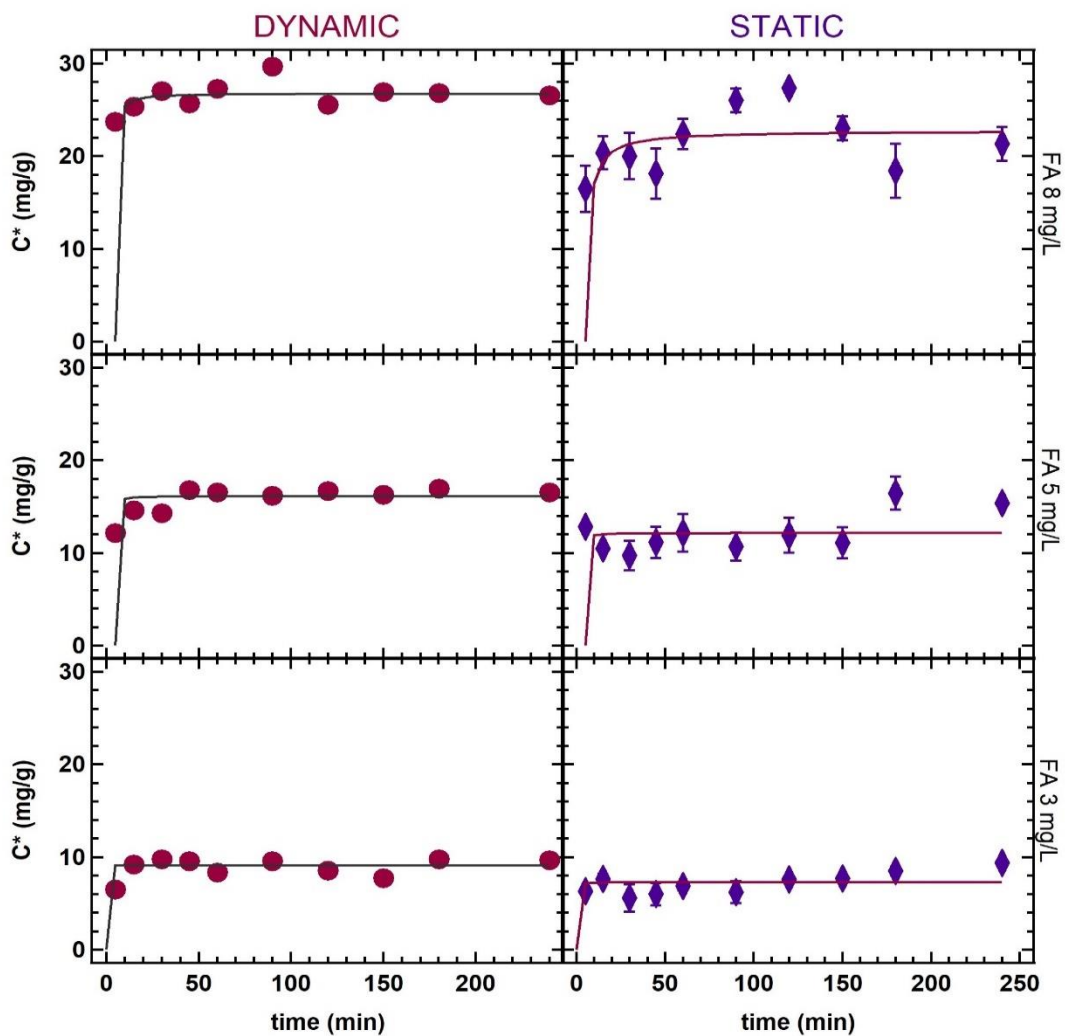
Από τα παραπάνω Σχήματα 7.2-7.7 είναι φανερό ότι υπάρχει σε όλες τις συνθήκες καθώς και σε όλα τα πειράματα, τόσο στα στατικά όσο και στα δυναμικά, μια απομάκρυνση της τάξης του 45-50%.

Πιο συγκεκριμένα τα αποτελέσματα ακολουθούν την ίδια αυξητική τάση σε σχέση με το χρόνο επαφής του διαλύματος με το TiO₂ τόσο στα στατικά όσο και στα δυναμικά πειράματα, με την διαφορά ότι στην περίπτωση των δυναμικών πειραμάτων επιτυγχάνονται στους ίδιους χρόνους μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως η ανάδευση κατά την περιστροφή βοηθάει την διεργασία προσρόφησης πιθανόν λόγω αύξησης του ρυθμού μεταφοράς μάζας και καλύτερης επαφής των μορίων με την επιφάνεια του προσροφητή (TiO₂) κατά την ανάμιξη.

7.2.1.1 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ FA

Πίνακας 7. 11: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.

Πείραμα		Kp_2	C_{eq}^*
1.α	Static	1.815	7.288
	Dynamic	100.000	9.143
1.β	Static	0.783	12.163
	Dynamic	0.627	16.147
1.γ	Static	0.026	22.760
	Dynamic	0.131	26.792



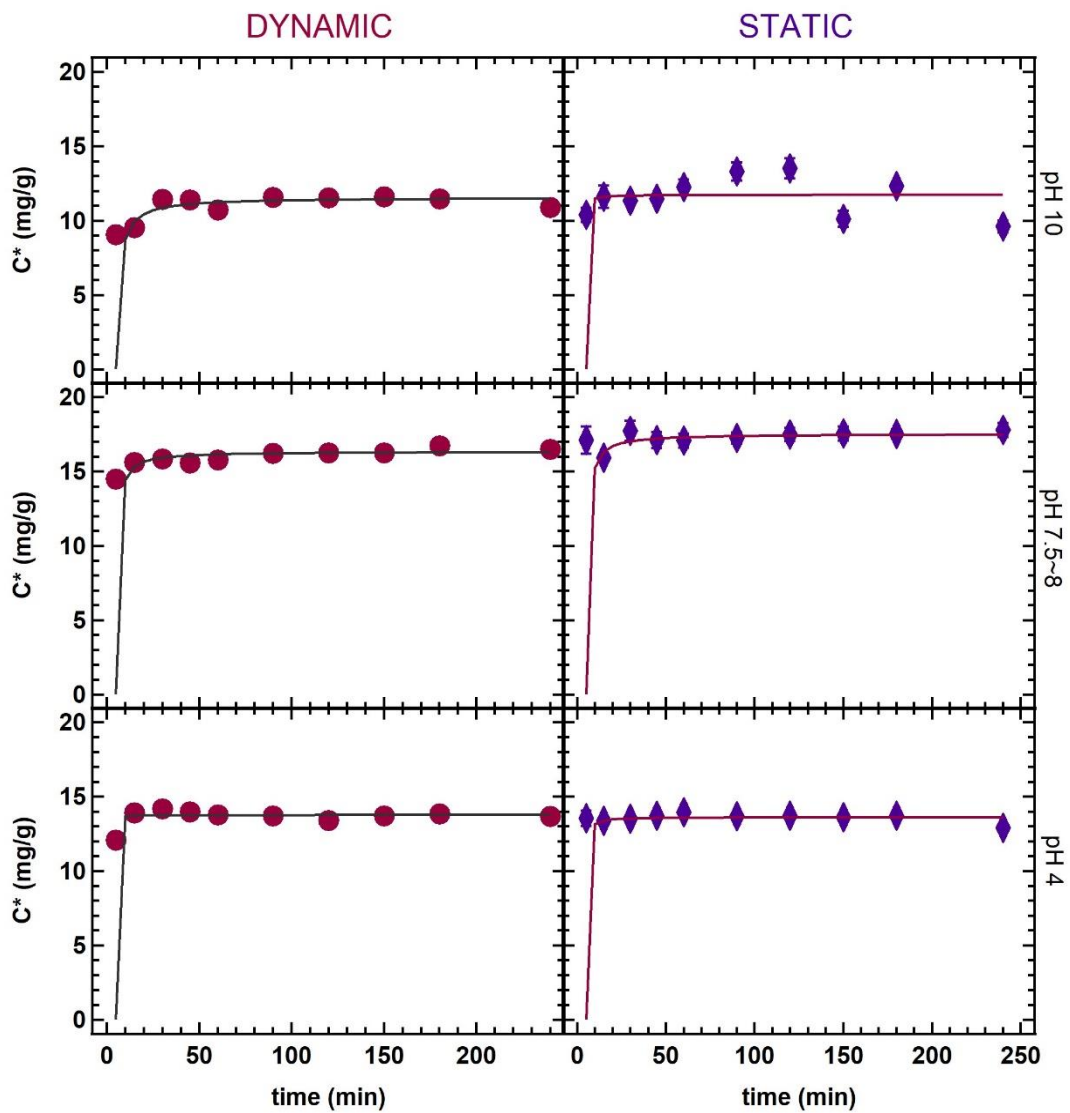
Σχήμα 7. 8: Πειράματα προσρόφησης FA , στατικά και δυναμικά, με διαφορετική συγκέντρωση FA 3mg/L, 5mg/L και 8mg/L αντίστοιχα για κάθε πείραμα, συγκέντρωση προσροφητικού μέσου TiO_2 100mg/L και θερμοκρασία 25 °C σταθερά για όλα. Η καμπύλη απεικονίζει τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και τα σημεία απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα.

Στο Σχήμα 7.8 φαίνεται πως έχουμε ισορροπία σε όλα τα πειράματα ήδη από τα πρώτα 15 λεπτά, στα δυναμικά πειράματα λόγω της ανάδευσης η ρόφηση είναι περισσότερη από ότι στα στατικά. Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης αν και εφαρμόστηκε πολύ καλά στα αποτελέσματα των δυναμικών πειραμάτων, στα στατικά έχουμε μερικές αποκλίσεις.

7.2.1.2 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH

Πίνακας 7. 12: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.

Πείραμα		Kp_2	C^*_{eq}
2.α	Static	0.390	13.633
	Dynamic	1.894	13.774
2.β	Static	0.075	17.535
	Dynamic	0.091	16.349
2.γ	Static	0.069	11.743
	Dynamic	0.053	11.570



Σχήμα 7. 9: Πειράματα προσρόφησης FA , στατικά και δυναμικά, με σταθερή συγκέντρωση FA 5mg/L, συγκέντρωση προσροφητικού μέσου TiO₂ 100mg/L, θερμοκρασία 25 °C και διαφορετικό pH ίσο με 4, 7.5 και 10 αντίστοιχα για κάθε πείραμα.

Η καμπύλη απεικονίζει τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και τα σημεία απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα.

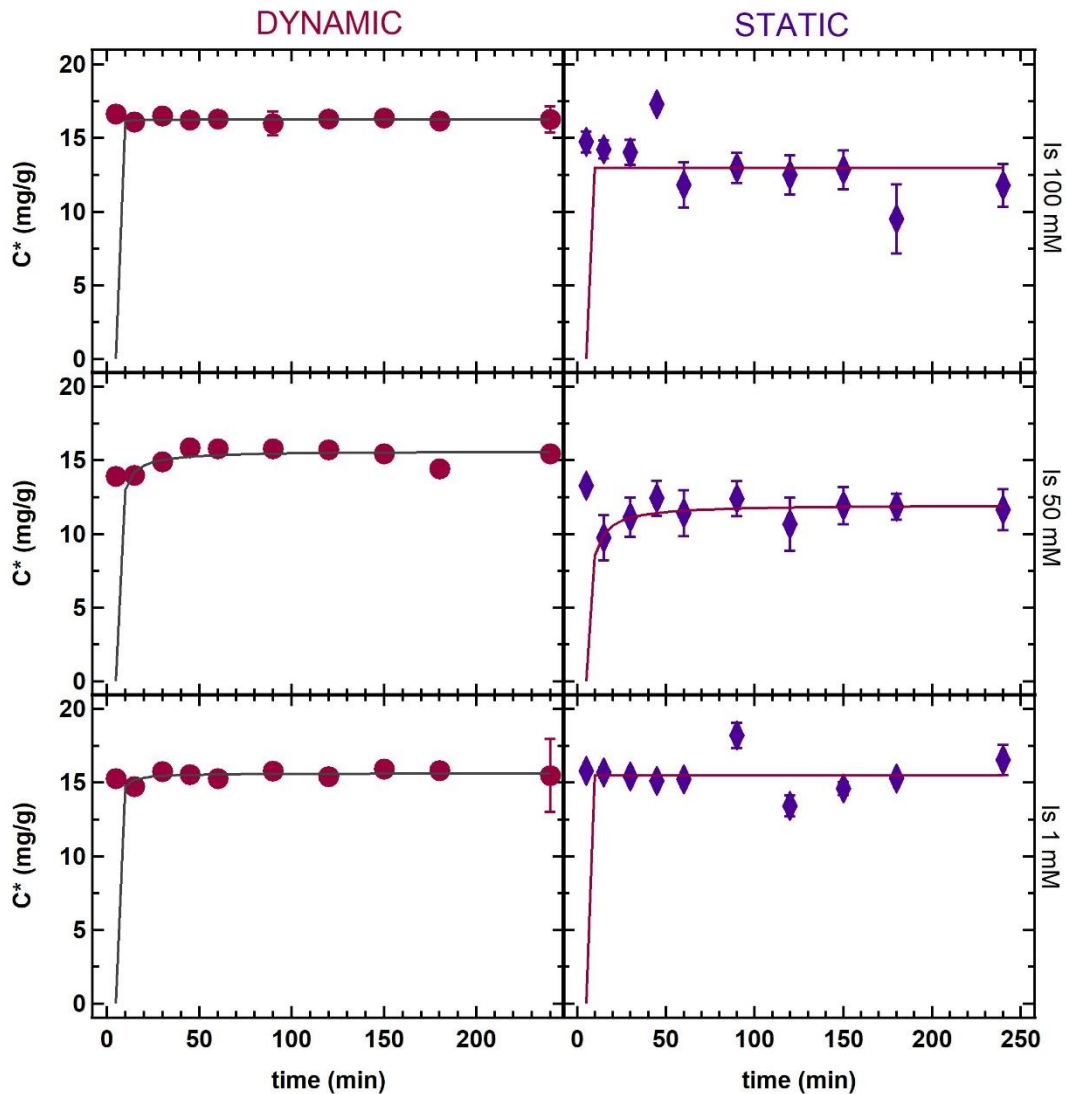
Από το Σχήμα 7.9 παρατηρείται πως έχουμε ισορροπία σε όλα τα πειράματα ήδη από τα πρώτα 15 λεπτά , η ρόφηση είναι η ίδια τόσο στα δυναμικά όσο και στα στατικά πειράματα. Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης εφαρμόστηκε πολύ καλά στα αποτελέσματα των δυναμικών και των στατικών πειραμάτων.

Στα διαγράμματα φαίνεται να επηρεάζεται η προσρόφηση από το pH , καθώς την μεγαλύτερη ρόφηση την έχουμε σε pH 7.5 και την μικρότερη σε pH 10.

7.2.1.3 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

Πίνακας 7. 13: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.

Πείραμα		Kp_2	C^*_{eq}
3.α	Static	100	15.493
	Dynamic	0.214	15.637
3.β	Static	0.041	12.001
	Dynamic	0.063	15.633
3.γ	Static	15.292	12.969
	Dynamic	1.730	16.262



Σχήμα 7. 10: Πειράματα προσρόφησης FA , στατικά και δυναμικά, με σταθερή συγκέντρωση FA 5mg/L, συγκέντρωση προσροφητικού μέσου TiO₂ 100mg/L, θερμοκρασία 25 °C και διαφορετική ιοντική ισχύ (Is) ίση με 1mM, 50mM και 100mM αντίστοιχα για κάθε πείραμα. Η καμπύλη απεικονίζει τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και τα σημεία απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα.

Από το παραπάνω σχήμα παρατηρείται πως έχουμε ισορροπία σε όλα τα πειράματα ήδη από τα πρώτα 15 λεπτά όπως και στα προηγούμενα πειράματα, στα δυναμικά πειράματα λόγω της ανάδευσης η ρόφηση είναι περισσότερη από ότι στα στατικά. Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης αν και εφαρμόστηκε πολύ καλά στα αποτελέσματα των δυναμικών πειραμάτων, στα στατικά έχουμε μερικές αποκλίσεις.

Η ιοντική ισχύς δεν φαίνεται να επηρεάζει την προσρόφηση καθώς είναι σχεδόν ίδια και στις τρεις συνθήκες.

7.2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ TiO₂ , FA ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Πίνακας 7. 14: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 3 mg/L, TiO₂ 100 mg/L και χαλαζιακή άμμο.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C* (mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.044	0.071	0.260	0.425	0.0035	0.0032	80.481	94.514
15	0.031	0.077	0.186	0.457	0.0037	0.0032	79.018	96.077
30	0.060	0.079	0.359	0.470	0.0033	0.0031	78.443	92.448
45	0.051	0.084	0.301	0.498	0.0034	0.0031	77.158	93.660
60	0.045	0.078	0.267	0.466	0.0035	0.0031	78.635	94.382
90	0.023	0.083	0.134	0.495	0.0037	0.0031	77.294	97.169
120	0.023	0.121	0.139	0.719	0.00374	0.0027	66.995	97.081
150	0.018	0.105	0.107	0.624	0.0038	0.0029	71.372	97.746
180	0.011	0.122	0.067	0.732	0.0039	0.0027	66.393	98.594
240	0.012	0.112	0.073	0.668	0.0039	0.0028	69.361	98.468

Πίνακας 7. 15: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L και χαλαζιακή άμμο.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.117	0.066	0.699	0.394	0.0040	0.0045	75.578	86.238
15	0.107	0.065	0.639	0.390	0.0041	0.0045	77.681	86.373
30	0.096	0.068	0.574	0.405	0.0042	0.0045	79.950	85.853
45	0.080	0.087	0.474	0.517	0.0044	0.0043	83.448	81.949
60	0.083	0.075	0.492	0.446	0.0043	0.0044	82.823	84.426
90	0.081	0.096	0.480	0.573	0.0044	0.0042	83.240	79.981
120	0.049	0.099	0.291	0.589	0.0047	0.0042	89.819	79.419
150	0.033	0.135	0.195	0.805	0.0049	0.0038	93.192	71.872
180	0.028	0.141	0.169	0.842	0.0049	0.0037	94.087	70.591
240	0.023	0.179	0.139	1.065	0.0050	0.0033	95.159	62.784

Πίνακας 7. 16: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 8 mg/L, TiO₂ 100 mg/L και χαλαζιακή άμμο.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.052	0.100	0.308	0.597	0.0097	0.0092	94.532	89.393
15	0.035	0.103	0.211	0.617	0.0099	0.0092	96.254	89.038
30	0.039	0.116	0.234	0.690	0.0099	0.0090	95.846	87.740
45	0.037	0.126	0.218	0.750	0.0099	0.0089	96.122	86.659
60	0.031	0.127	0.185	0.754	0.0100	0.0089	96.704	86.590
90	0.046	0.135	0.274	0.805	0.0098	0.0088	95.131	85.695
120	0.048	0.146	0.288	0.871	0.0098	0.0087	94.887	84.513
150	0.047	0.142	0.282	0.845	0.0098	0.0088	94.993	84.974
180	0.032	0.163	0.190	0.971	0.0100	0.0085	96.630	82.743
240	0.038	0.201	0.229	1.200	0.0099	0.0081	95.931	78.663

Πίνακας 7. 17: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L, pH 4 και χαλαζιακή άμμο.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (static) (mg/L)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.051	0.079	0.305	0.470	0.0060	0.0057	91.461	86.871
15	0.051	0.080	0.307	0.478	0.0060	0.0057	91.428	86.629
30	0.053	0.089	0.316	0.532	0.0060	0.0056	91.161	85.138
45	0.058	0.087	0.344	0.516	0.0059	0.0056	90.378	85.571
60	0.051	0.083	0.304	0.494	0.0060	0.0057	91.511	86.188
90	0.012	0.102	0.073	0.611	0.0064	0.0054	97.951	82.931
120	0.020	0.115	0.121	0.685	0.0063	0.0053	96.609	80.848
150	0.023	0.141	0.137	0.839	0.0063	0.0050	96.176	76.541
180	0.029	0.148	0.176	0.884	0.0062	0.0049	95.093	75.292
240	0.016	0.187	0.095	1.116	0.0064	0.0045	97.334	68.819

Πίνακας 7. 18: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L, pH 7.5-8 και χαλαζιακή άμμο.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C* (mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.081	0.091	0.482	0.544	0.0057	0.0056	86.538	84.805
15	0.078	0.084	0.463	0.500	0.0057	0.0056	87.046	86.030
30	0.078	0.095	0.463	0.569	0.0057	0.0055	87.071	84.097
45	0.078	0.109	0.466	0.651	0.0057	0.0054	86.971	81.798
60	0.080	0.114	0.476	0.680	0.0057	0.0053	86.704	80.981
90	0.081	0.130	0.480	0.775	0.0057	0.0051	86.579	78.332
120	0.078	0.146	0.466	0.870	0.0057	0.0050	86.963	75.675
150	0.079	0.169	0.469	1.007	0.0057	0.0047	86.888	71.851
180	0.063	0.127	0.377	0.757	0.0059	0.0052	89.462	78.840
240	0.079	0.205	0.474	1.224	0.0057	0.0043	86.763	65.795

Πίνακας 7. 19: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L, pH 10 και χαλαζιακή άμμο.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C* (mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.049	0.080	0.290	0.480	0.0060	0.0057	91.894	86.596
15	0.043	0.093	0.254	0.555	0.0061	0.0055	92.894	84.489
30	0.044	0.099	0.263	0.591	0.0061	0.0055	92.652	83.489
45	0.047	0.111	0.278	0.660	0.0060	0.0053	92.236	81.564
60	0.046	0.118	0.276	0.702	0.0061	0.0053	92.278	80.390
90	0.044	0.133	0.260	0.795	0.0061	0.0051	92.736	77.774
120	0.039	0.150	0.232	0.895	0.0061	0.0049	93.502	74.983
150	0.050	0.160	0.298	0.954	0.0060	0.0048	91.669	73.334
180	0.041	0.182	0.243	1.088	0.0061	0.0046	93.194	69.602
240	0.050	0.215	0.295	1.281	0.0060	0.0042	91.744	64.204

Πίνακας 7. 20: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L, Is 1 mM και χαλαζιακή άμμο.

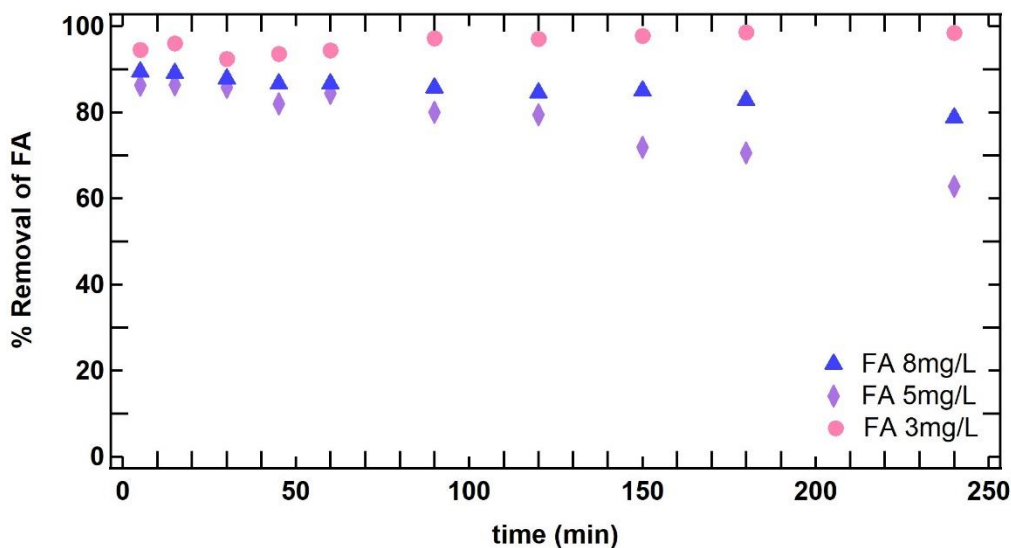
Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C* (mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.020	0.062	0.119	0.369	0.0063	0.0059	96.676	89.687
15	0.015	0.059	0.088	0.352	0.0064	0.0059	97.542	90.162
30	0.014	0.068	0.085	0.407	0.0064	0.0058	97.634	88.629
45	0.013	0.075	0.075	0.449	0.0064	0.0057	97.901	87.463
60	0.015	0.078	0.089	0.465	0.0064	0.0057	97.517	87.013
90	0.011	0.091	0.063	0.541	0.0064	0.0056	98.251	84.880
120	0.012	0.116	0.073	0.690	0.0064	0.0053	97.959	80.715
150	0.010	0.133	0.061	0.791	0.0064	0.0051	98.292	77.899
180	0.012	0.153	0.073	0.912	0.0064	0.0049	97.959	74.517
240	0.011	0.177	0.067	1.065	0.0064	0.0046	98.134	70.235

Πίνακας 7. 21: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L, Is 50 mM και χαλαζιακή άμμο.

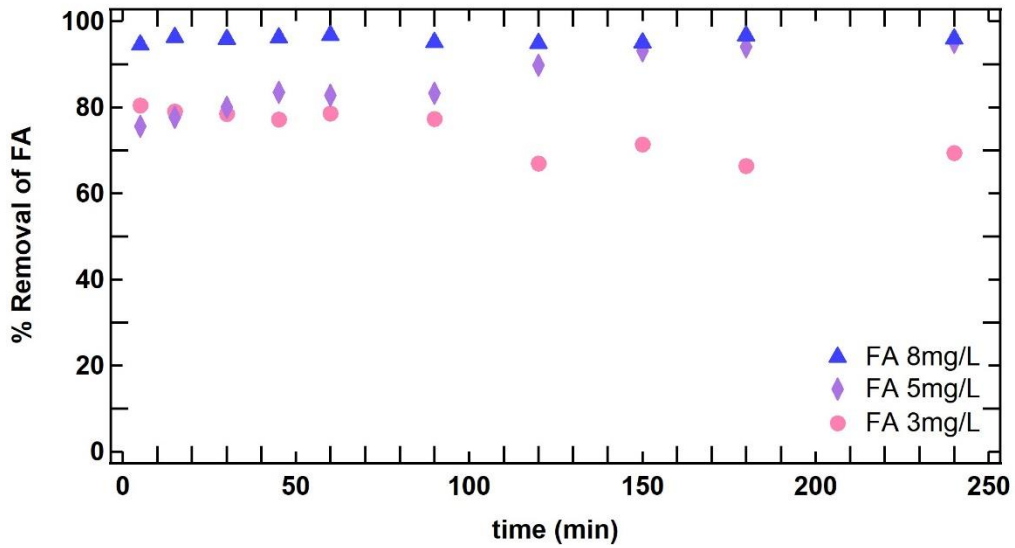
Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C* (mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.012	0.017	0.070	0.101	0.0064	0.0064	98.042	97.184
15	0.011	0.015	0.068	0.087	0.0064	0.0064	98.092	97.567
30	0.011	0.009	0.068	0.055	0.0064	0.0065	98.109	98.467
45	0.011	0.011	0.066	0.066	0.0064	0.0064	98.159	98.159
60	0.009	0.012	0.052	0.072	0.0064	0.0064	98.534	97.984
90	0.010	0.014	0.058	0.080	0.0065	0.0064	98.392	97.751
120	0.010	0.011	0.059	0.066	0.0065	0.0064	98.359	98.142
150	0.009	0.012	0.055	0.073	0.0065	0.0064	98.459	97.959
180	0.010	0.013	0.061	0.080	0.0064	0.0064	98.292	97.767
240	0.012	0.016	0.073	0.096	0.0064	0.0064	97.959	97.309

Πίνακας 7. 22: Αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με συγκέντρωση FA 5 mg/L, TiO₂ 100 mg/L, Is 100 mM και χαλαζιακή άμμο.

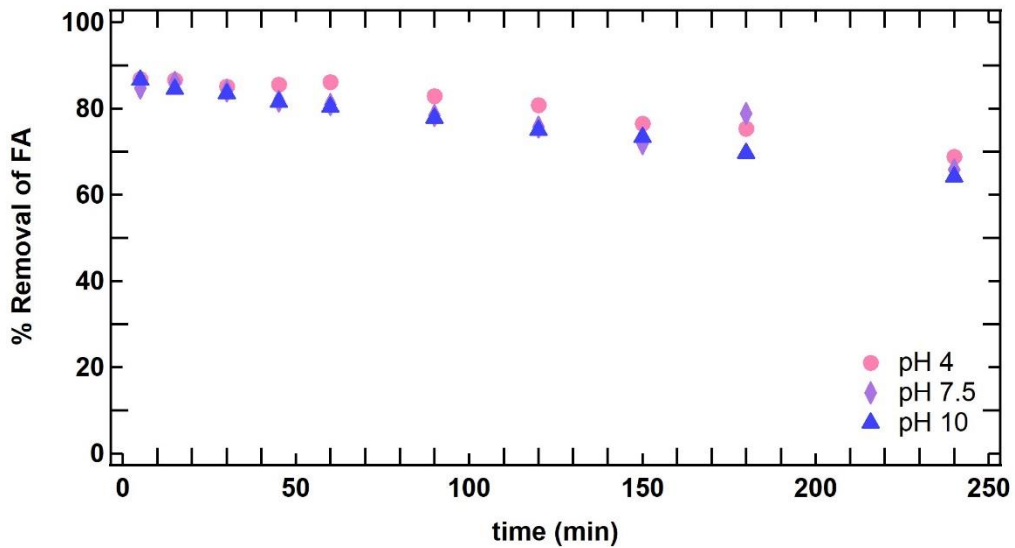
Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C (mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C* (mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	%απομάκρυνση (static)	%απομάκρυνση (dynamic)
5	0.0117	0.0109	0.0694	0.0650	0.0051	0.0051	97.574	97.731
15	0.0098	0.0106	0.0584	0.0632	0.0051	0.0051	97.960	97.793
30	0.0096	0.0130	0.0581	0.0775	0.0051	0.0051	97.970	97.293
45	0.0112	0.0099	0.0668	0.0590	0.0051	0.0051	97.668	97.939
60	0.0095	0.0113	0.0566	0.0674	0.0051	0.0051	98.022	97.647
90	0.0096	0.0111	0.0569	0.0659	0.0051	0.0051	98.012	97.699
120	0.0102	0.0127	0.0608	0.0754	0.0051	0.0051	97.876	97.366
150	0.0110	0.0113	0.0656	0.0674	0.0051	0.0051	97.710	97.647
180	0.0113	0.0116	0.0674	0.0691	0.0051	0.0051	97.647	97.585
240	0.0128	0.0126	0.0760	0.0748	0.0051	0.0051	97.345	97.387



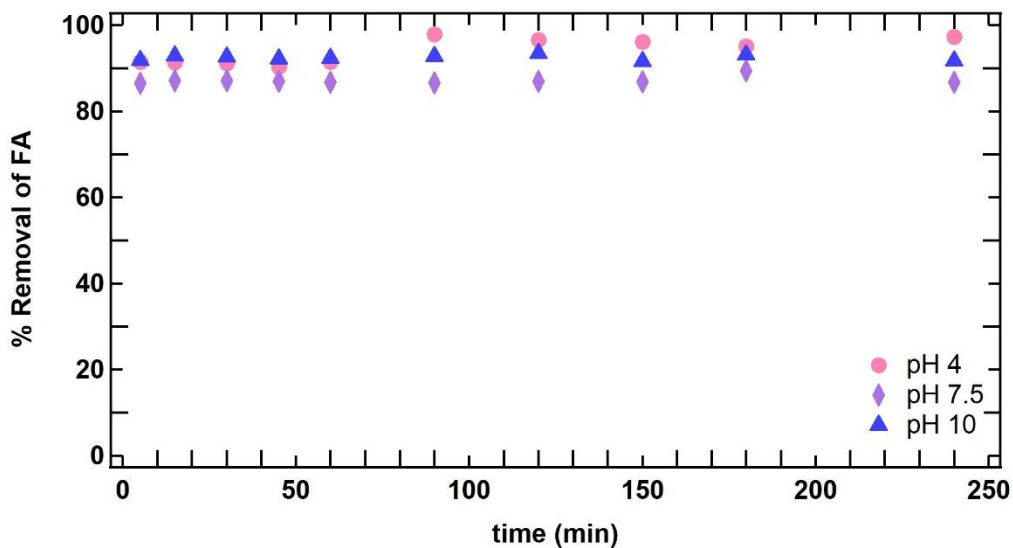
Σχήμα 7. 11: Ποσοστό απομάκρυνσης FA που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα δυναμικά πειράματα με χαρακτηριστικά TiO₂ 100mg/L, χαλαζιακή άμμο (14 g ανά vial) και συγκέντρωση FA αντίστοιχα για το καθένα 3mg/L, 5mg/L και 8mg/L.



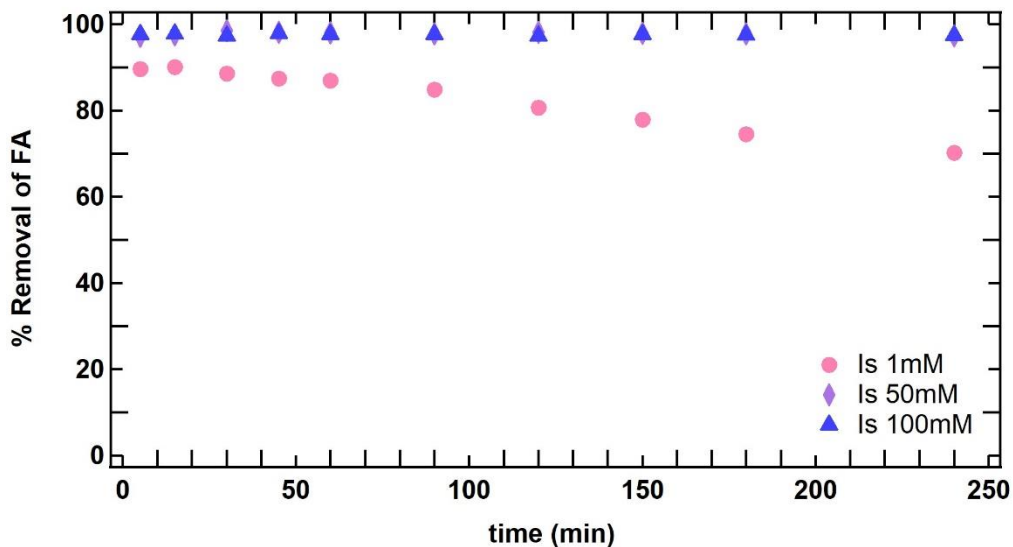
Σχήμα 7. 12: Ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα στατικά πειράματα με χαρακτηριστικά TiO_2 100mg/L, χαλαζιακή άμμο (14 g ανά vial) και συγκέντρωση FA αντίστοιχα για το καθένα 3mg/L, 5mg/L και 8mg/L.



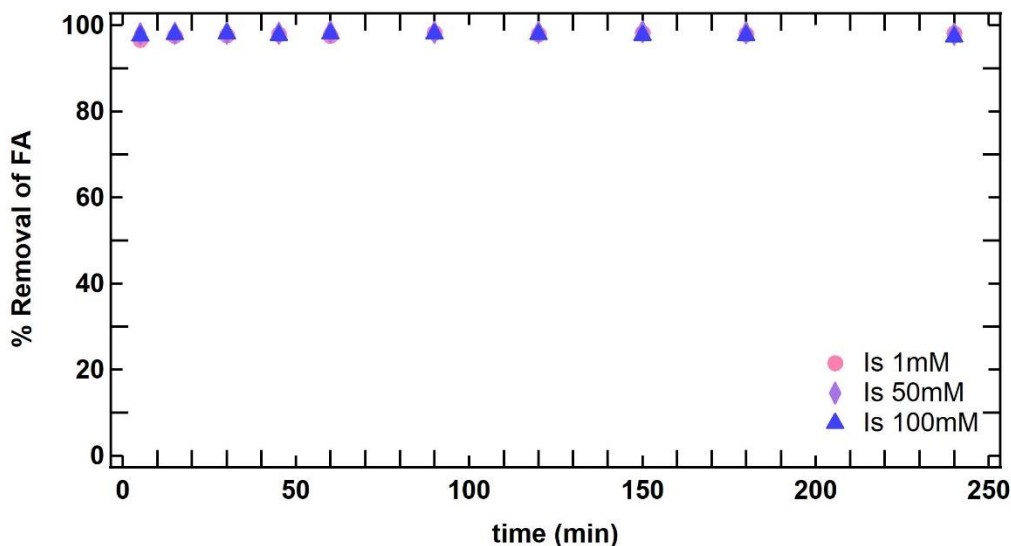
Σχήμα 7. 13: Ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα δυναμικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO_2 100mg/L, χαλαζιακή άμμο (14 g ανά vial) και pH αντίστοιχα για το καθένα 4, 7.5 και 10.



Σχήμα 7. 14: Ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα στατικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO₂ 100mg/L, χαλαζιακή άμμο (14 g ανά vial) και pH αντίστοιχα για το καθένα 4, 7.5 και 10.



Σχήμα 7. 15: Ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα δυναμικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO₂ 100mg/L, χαλαζιακή άμμο (14 g ανά vial) και ιοντική ισχύ αντίστοιχα για το καθένα 1mM, 50mM και 100mM.



Σχήμα 7. 16: Ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε συναρτήσει του χρόνου, για τα στατικά πειράματα με χαρακτηριστικά FA 5mg/L, TiO₂ 100mg/L, χαλαζιακή άμμο (14 g ανά vial) και ιοντική ισχύ αντίστοιχα για το καθένα 1mM, 50mM και 100mM.

Από τα Σχήματα 7.11-7.16 είναι εμφανές πως ο συνδυασμός άμμου και TiO₂ επιφέρει το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης FA συγκριτικά με την απομάκρυνση που επιτυγχάνεται κατά την χρήση του ενός προσροφητικού μέσου (TiO₂) ξεχωριστά. Επομένως καταλήξαμε στο συμπέρασμα πως η άμμος βοηθάει εξίσου στη διαδικασία προσρόφησης της FA. Αξίζει να τονιστεί πως η μάζα του TiO₂ (100 mg) που χρησιμοποιήθηκε είναι αισθητά μικρότερη συγκριτικά με την προστιθέμενη μάζα της άμμου (14 g).

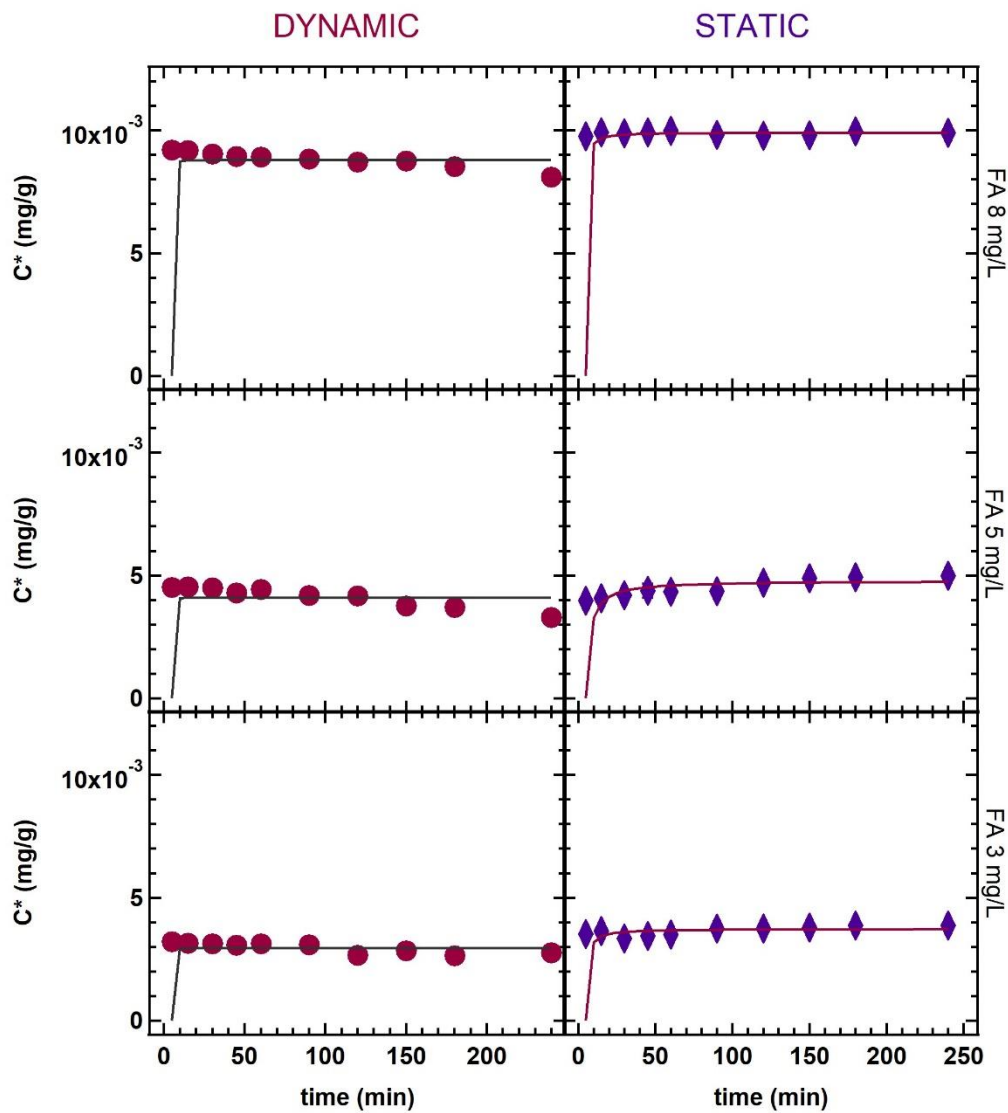
Στα δυναμικά πειράματα παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης FA. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε εκρόφηση. Το TiO₂ προσροφάται και αυτό στην χαλαζιακή άμμο, επομένως λόγω της συνύπαρξης FA, TiO₂ και άμμου και λόγω της ανάδευσης έρχονται σε επαφή όλα μεταξύ τους και καλύπτονται όλες οι θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητή. Εξαιρέση αποτελεί το δυναμικό πείραμα συγκέντρωσης FA 3 mg/L όπου υπήρξε η μέγιστη απομάκρυνση της τάξης του 99%, καθώς και τα πειράματα με Is 50 και 100 mM.

Στα στατικά πειράματα υπάρχει μια σταθερά αυξανόμενη απομάκρυνση της FA που αγγίζει το ποσοστό του 99% με εξαίρεση το στατικό πείραμα με συγκέντρωση FA 3 mg/L στο οποίο υπάρχει μια μείωση που μπορεί να οφείλεται είτε σε εκρόφηση είτε και σε κάποιο σφάλμα.

7.2.2.1 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ FA ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Πίνακας 7. 23: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.

Πείραμα		Kp_2	C^*_{eq}
4.α	Static	313.350	0.0037
	Dynamic	8000.900	0.0030
4.β	Static	89.166	0.0048
	Dynamic	10741.000	0.0041
4.γ	Static	417.650	0.0092
	Dynamic	3275.200	0.0068



Σχήμα 7. 17: Πειράματα προσρόφησης FA , στατικά και δυναμικά, με διαφορετική συγκέντρωση FA 3mg/L, 5mg/L και 8mg/L αντίστοιχα για κάθε πείραμα, συγκέντρωση προσροφητικού μέσου TiO_2 100mg/L και θερμοκρασία 25 °C σταθερά για όλα καθώς

και προσθήκη χαλαζιακής άμμου 14g ανά γυάλινο φιαλίδιο (vial). Η καμπύλη απεικονίζει τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και τα σημεία απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα.

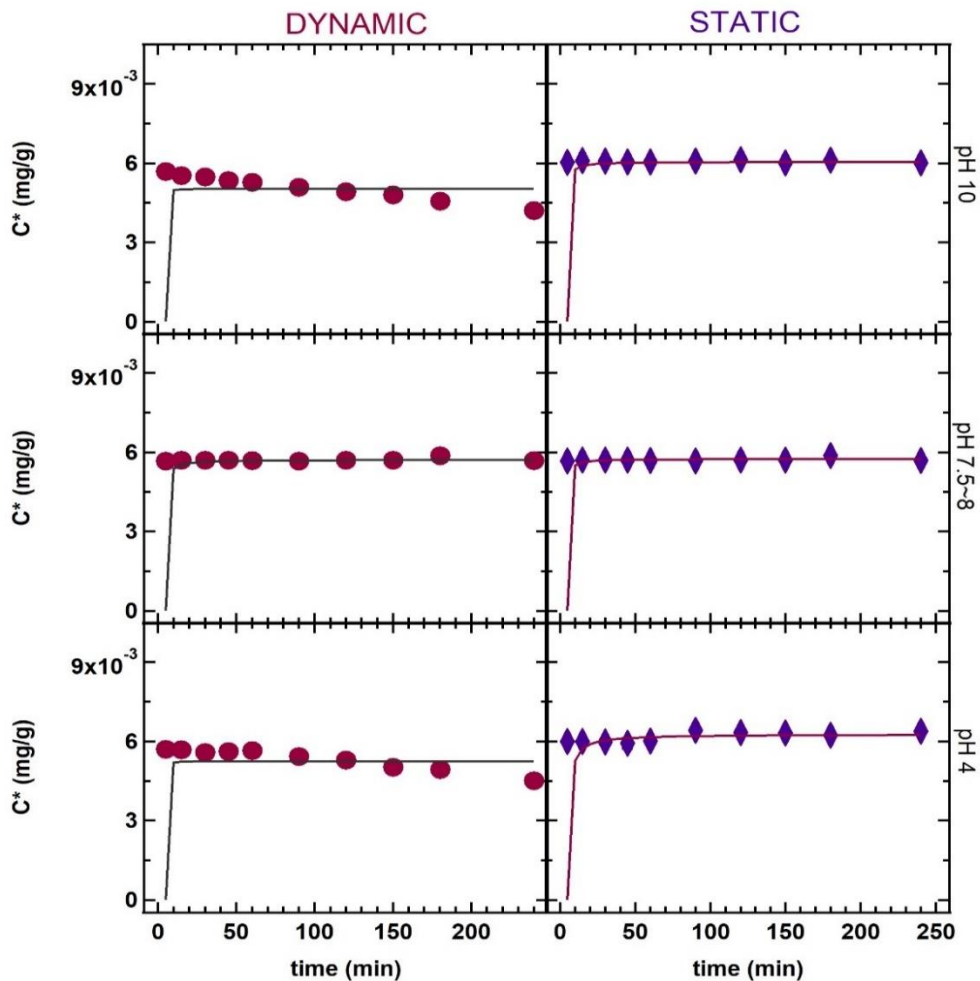
Από το Σχήμα 7.17 παρατηρείται πως έχουμε ισορροπία σε όλα τα πειράματα ήδη από τα πρώτα 5 λεπτά, η ρόφηση είναι η ίδια στα δυναμικά και στατικά πειράματα. Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης εφαρμόστηκε πολύ καλά στα αποτελέσματα των δυναμικών και στατικών πειραμάτων.

Γενικά, η έκταση της προσρόφησης μιας διαλυμένης ουσίας αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης ενός προσροφητή, γιατί η αύξηση σε συγκέντρωση του προσροφητή μεταφράζεται σε αυξημένες ανταλλάξιμες θέσεις προσρόφησης. Ωστόσο, η συνολική απορρόφηση του διαλύματος ανά μονάδα βάρους ενός προσροφητικού μπορεί να μειωθεί μετά την αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητικού λόγω των παρεμβολών που προκαλούνται με την αλληλεπίδραση των δραστικών θέσεων ενός προσροφητή [Esposito et al., 2001; Das and Das, 2013; Xie et al., 2015]. Στην προκειμένη περίπτωση εμείς δεν αυξήσαμε την συγκέντρωση του προσροφητή μας (TiO_2), αλλά προσθέσαμε ένα ακόμα προσροφητικό μέσο (χαλαζιακή άμμο) επομένως αυξήθηκαν και οι θέσεις προσρόφησης

7.2.2.2 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Πίνακας 7. 24: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.

Πείραμα		Kp_2	C_{eq}^*
5.α	Static	168.000	0.0063
	Dynamic	3444.300	0.0053
5.β	Static	779.240	0.0057
	Dynamic	547.810	0.0057
5.γ	Static	630.080	0.0061
	Dynamic	3942.2	0.0050



Σχήμα 7. 18: Πειράματα προσρόφησης FA , στατικά και δυναμικά, με σταθερή συγκέντρωση FA 5mg/L, συγκέντρωση προσροφητικού μέσου TiO_2 100mg/L, θερμοκρασία 25 °C και διαφορετικό pH ίσο με 4, 7.5 και 10 αντίστοιχα για κάθε πείραμα καθώς και προσθήκη χαλαζιακής άμμου 14g ανά γυάλινο φιαλίδιο (vial). Η καμπύλη απεικονίζει τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και τα σημεία απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα.

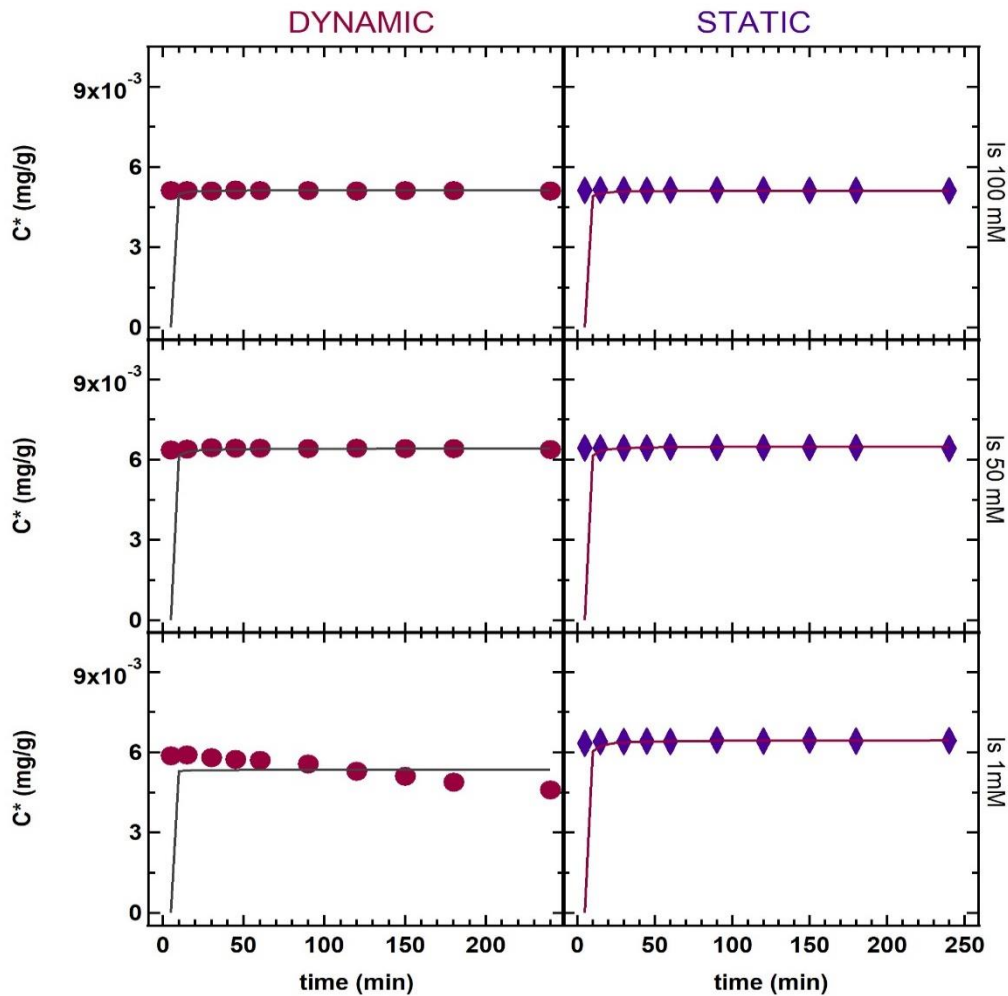
Στο Σχήμα 7.18 φαίνεται ξεκάθαρα η ισορροπία που επέρχεται σε όλα τα πειράματα ήδη από τα πρώτα 5 λεπτά, η ρόφηση είναι η ίδια στα δυναμικά και στατικά πειράματα. Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης εφαρμόστηκε πολύ καλά στα αποτελέσματα των δυναμικών και στατικών

πειραμάτων. Η αλλαγή του pH ωστόσο δεν φαίνεται να επηρεάζει την διεργασία της προσρόφησης, καθώς η συγκέντρωση είναι ίδια και στις τρεις περιπτώσεις pH (4, 7.5 και 10)..

7.2.2.3 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Πίνακας 7. 25: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.

Πείραμα		Kp_2	C_{eq}^*
6.α	Static	443.020	0.0065
	Dynamic	3932.500	0.0053
6.β	Static	545.170	0.0065
	Dynamic	701.740	0.0064
6.γ	Static	898.140	0.0051
	Dynamic	1327.900	0.0051



Σχήμα 7. 19: Πειράματα προσρόφησης FA , στατικά και δυναμικά, με σταθερή συγκέντρωση FA 5mg/L, συγκέντρωση προσροφητικού μέσου TiO_2 100mg/L, θερμοκρασία 25 °C και διαφορετική ιοντική ισχύ (Is) ίση με 1mM, 50mM και 100mM αντίστοιχα για κάθε πείραμα καθώς και προσθήκη χαλαζιακής άμμου 14g ανά γυάλινο φιαλίδιο (vial). Η καμπύλη απεικονίζει τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και τα σημεία απεικονίζουν τα πειραματικά δεδομένα.

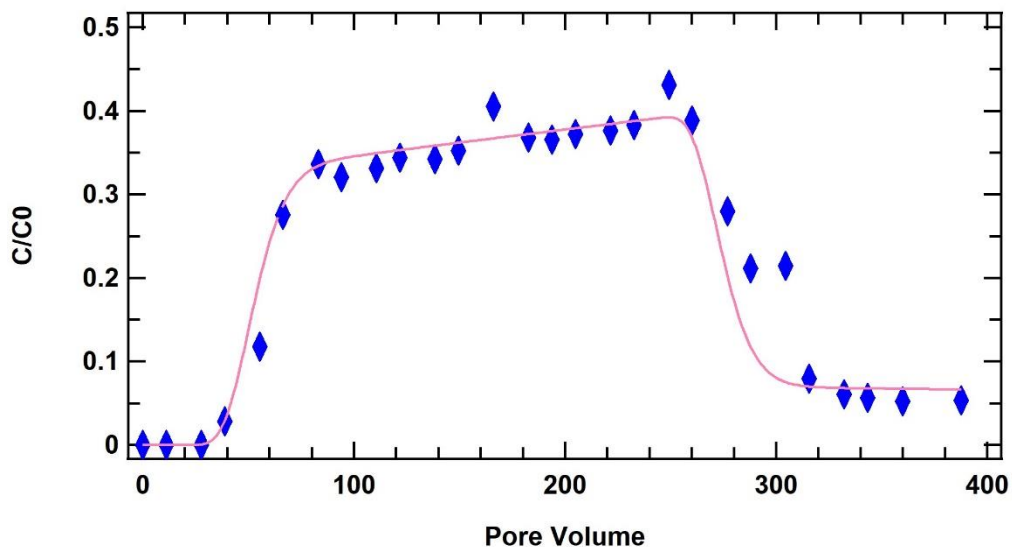
Από το Σχήμα 7.19 είναι εμφανές πως έχουμε ισορροπία σε όλα τα πειράματα ήδη από τα πρώτα 5 λεπτά όπως και στα προηγούμενα πειράματα, η ρόφηση είναι η ίδια στα δυναμικά και στατικά πειράματα. Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης εφαρμόστηκε πολύ καλά στα αποτελέσματα των

δυναμικών και στατικών πειραμάτων. Η αλλαγή της ιοντικής ισχύος δεν φαίνεται να επηρεάζει την διεργασία της προσρόφησης, με εξαίρεση το πείραμα με $I_s=100$ mM όπου η ποσότητα FA που απορροφάται σε χαλαζιακή άμμο ελαττώθηκε ελαφρά με αυξανόμενη αλατότητα ή ισοδύναμα αυξανόμενη ιοντική ισχύ. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στον αυξημένο ανταγωνισμό των θετικά φορτισμένων ειδών FA και των κατιόντων ηλεκτρολυτών για τις θέσεις απορρόφησης. Η παρατήρηση αυτή είναι συνεπής με άλλες μελέτες της ροφήσεως των οργανικών ενώσεων στα εδάφη [Laak et al., 2006].

7.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ

Πίνακας 7. 26: Πειραματικά αποτελέσματα πειράματος στήλης στο οποίο πέρασε μόνο TiO_2 . (Πείραμα 1)

Pore Volume	C/C0
0	0
11.076	0
27.69	0
38.766	0.02847
55.38	0.11737
66.456	0.27523
83.07	0.33597
94.146	0.32078
110.76	0.33122
121.836	0.34388
138.45	0.3423
149.526	0.3521
166.14	0.40494
182.754	0.36792
193.83	0.36571
204.906	0.37203
221.52	0.37646
232.596	0.38311
249.21	0.43119
260.286	0.38817
276.9	0.27997
287.976	0.21101
304.59	0.21449
315.666	0.07909
332.28	0.06042
343.356	0.05631
359.97	0.05252
387.66	0.05346

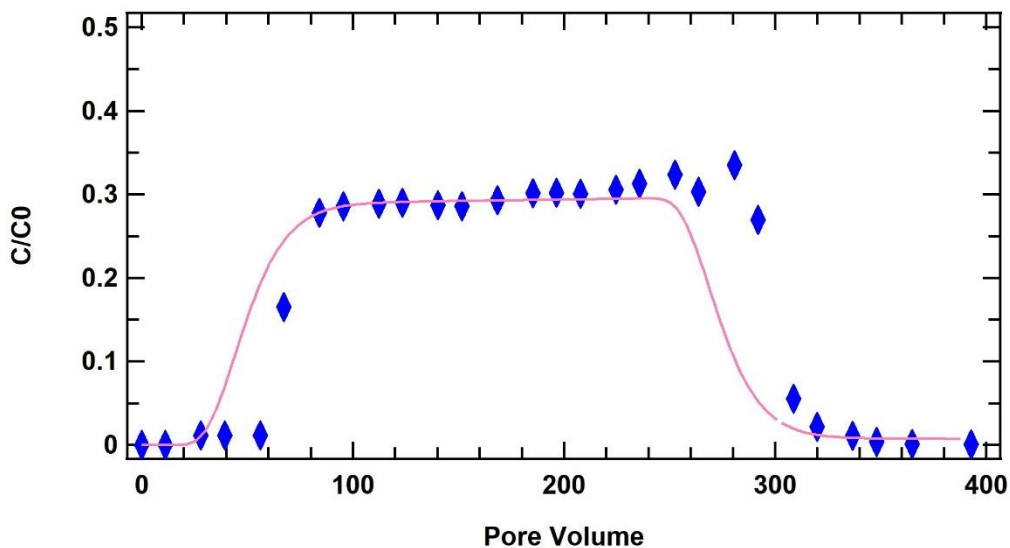


Σχήμα 7. 20: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς των νανοσωματιδίων του TiO_2 σε πληρωμένη στήλη με χαλαζιακή άμμο.

Πίνακας 7. 27: Πειραματικά αποτελέσματα πειράματος στήλης στο οποίο πέρασε TiO_2 και FA, αποτελέσματα μετρήσεων TiO_2 . (Πείραμα 2.α)

Pore Volume	C/C0
0	0
11.228	0
28.07	0.01151
39.298	0.01151
56.14	0.01151
67.368	0.16481
84.21	0.27817
95.438	0.28562
112.28	0.289
123.508	0.29002
140.35	0.28697
151.578	0.28596
168.42	0.29272
185.262	0.30118
196.49	0.30186
207.718	0.30051
224.56	0.30525
235.788	0.31269
252.63	0.32352
263.858	0.30321
280.7	0.33469

291.928	0.26971
308.77	0.05516
319.998	0.02166
336.84	0.01083
348.068	0.00372
364.91	0.00102
392.98	0.00068

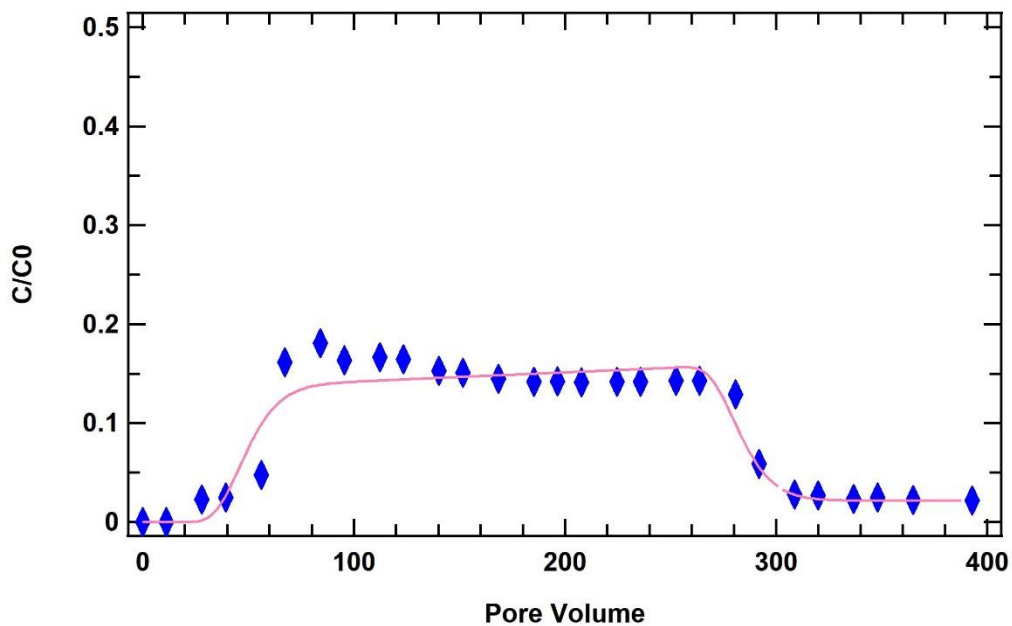


Σχήμα 7. 21: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς των νανοσωματιδίων του TiO_2 και FA σε πληρωμένη στήλη με χαλαζιακή άμμο. Εδώ απεικονίζεται η μέτρηση του TiO_2 .

Πίνακας 7. 28: Πειραματικά αποτελέσματα πειράματος στήλης στο οποίο πέρασε TiO_2 και FA, αποτελέσματα μετρήσεων FA. (Πείραμα 2.β)

Pore Volume	C/C0
0	0
11.228	0
28.07	0.022759
39.298	0.024865
56.14	0.047323
67.368	0.16152
84.21	0.18087
95.438	0.163425
112.28	0.166332
123.508	0.164327
140.35	0.152597
151.578	0.150692
168.42	0.144776

185.262	0.141468
196.49	0.141969
207.718	0.141167
224.56	0.141668
235.788	0.141668
252.63	0.142571
263.858	0.142771
280.7	0.128935
291.928	0.058452
308.77	0.027872
319.998	0.02707
336.84	0.02306
348.068	0.024965
364.91	0.022158
392.98	0.021757



Σχήμα 7. 22: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς των νανοσωματιδίων του TiO_2 και FA σε πληρωμένη στήλη με χαλαζιακή άμμο. Εδώ απεικονίζεται η μέτρηση της FA.

Πίνακας 7. 29: Τιμές παραμέτρων πειραμάτων μεταφοράς

ΠΕΙΡΑΜΑ	Mr (Mass recovery)	Dx (Dispersion)	U (Interstitial velocity)	t _p (pulse period)	θ (porosity)
1	40,1%	0,440	0,540	221,52	0,380
2.α	15,8%	0,600	0,540	224,56	0,380
2.β	16,3%	0,712	0,540	224,56	0,380

Από τον πίνακα 7.29 φαίνεται πως την μεγαλύτερη ανάκτηση μάζας είχε το πείραμα στο οποίο πέρασε μόνο TiO₂ (πείραμα 1) με Mr =40,1%. Αποτελεσματικότερο ήταν το πείραμα 2 στο οποίο στην στήλη με την άμμο πέρασε TiO₂ και FA. Ο συνδυασμός τους έδειξε μεγαλύτερη συγκράτηση από την άμμο, με ποσοστό ανάκτησης μάζας για το TiO₂ Mr = 15,8% και για την FA Mr =16,3%. Φαίνεται λοιπόν ότι η παρουσία της FA επηρεάζει πάρα πολύ την συγκράτηση των νανοσωματιδίων TiO₂ από την άμμο.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από προηγούμενη μελέτη έχει αποδειχθεί πως η άμμος έχει μικρή ικανότητα απομάκρυνσης φορμαλδεΐδης υποδεικνύοντας χαμηλή συγγένεια με την εξεταζόμενη ένωση [Γεωργοπούλου, 2016], ωστόσο ο συνδυασμός της άμμου με κάποιο άλλο προσροφητικό μέσο οδηγεί σε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης της φορμαλδεΐδης.

Είναι εμφανές από τα αποτελέσματα ότι από τα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ρόφησης υπάρχει μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης της φορμαλδεΐδης παρουσία άμμου, πράγμα που έχει αποδειχθεί και σε προηγούμενη μελέτη προσρόφησης της φορμαλδεΐδης σε TiO_2 όπου έδειξε ότι προσροφάται ασθενώς. [Kieu et al., 2001]. Ως εκ τούτου, η FA θα μπορούσε να είναι σχετικά κινητή σε φυσικό έδαφος και ιζήματα και θα μπορούσε ενδεχομένως να μολύνει το υδάτινο περιβάλλον με πιθανές ανεπιθύμητες συνέπειες για τους ζώντες οργανισμούς και την ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο η επαφή της με TiO_2 και άμμο θα μπορούσε να οδηγήσει σε ικανοποιητική απομάκρυνση της από υδατικά διαλύματα. Βεβαίως, η αλληλεπίδραση FA με χαλαζιακή άμμο θα ήταν κάπως διαφορετική αν η άμμος δεν καθαριζόταν.

Κατά την διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων, μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης σε όλα τα προσροφητικά μέσα επιτεύχθηκαν στα δυναμικά πειράματα, γεγονός που δείχνει ότι η ανάδευση υποβοηθά την προσροφητική διαδικασία πιθανόν λόγω καλύτερης επαφής των μορίων της διαλυμένης ουσίας με τους προσροφητές.

Το γεγονός ότι τα αποτελέσματα περιγράφονται ικανοποιητικά από το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης υποδεικνύει ότι πιθανόν στις εξεταζόμενες περιπτώσεις το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης είναι η χημική ρόφηση (χημειορρόφηση) μεταξύ της φορμαλδεΐδης και του προσροφητή. Βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων, πιθανόν να λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ή επιμερισμός ηλεκτρονίων μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή.

Μεταξύ των πειραμάτων με και χωρίς χαλαζιακή άμμο, επέρχεται ισορροπία γρηγορότερα σε αυτά που συμμετέχει και η άμμος. Έχουμε επίτευξη ισορροπίας ήδη από τα πρώτα 5 λεπτά στα πειράματα με άμμο, ενώ στα υπόλοιπα μετά τα 15 λεπτά.

Στις διάφορες συνθήκες που αλλάξαμε η μεταβολή της συγκέντρωσης FA δεν φάνηκε να επηρεάζει την προσρόφηση το ίδιο και η αλλαγή της ιοντικής ισχύος. Εξαίρεση αποτελεί το πείραμα με $I_s=100$ mM και χαλαζιακή άμμο όπου ελαττώθηκε η προσρόφηση πιθανόν λόγω ανταγωνισμού των θετικά φορτισμένων ιόντων FA και των κατιόντων ηλεκτρολυτών για τις θέσεις απορρόφησης. Όσον αφορά το pH, επηρεάζει την προσρόφηση σε pH 7.5 (απουσία άμμου) όπου είναι υψηλότερη.

Η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης (k_{p2}) στα πειράματα στα οποία συμμετείχε και η χαλαζιακή άμμος ήταν πολύ μεγαλύτερη από τα πειράματα χωρίς, καθώς η ρόφηση γινόταν πολύ πιο γρήγορα. Στα δυναμικά πειράματα όπου υπήρχε η ανάδευση η k_{p2} ήταν η μεγαλύτερη των πειραμάτων με χαλαζιακή άμμο. Έτσι και η χωρητικότητα της προσρόφησης (C_{eq}^*) αντίστοιχα είναι μικρότερη στα πειράματα με χαλαζιακή άμμο από αυτά χωρίς.

Όσον αφορά τα πειράματα μεταφοράς, ο συνδυασμός TiO_2 και FA επέφερε καλύτερα αποτελέσματα καθώς το ποσοστό ανάκτησης μάζας τόσο του TiO_2 όσο και της FA ήταν αντίστοιχα 15,8% και 16,3%.

Τελικά καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως ο συνδυασμός TiO_2 και χαλαζιακής άμμου, η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πολλές τεχνικές διήθησης, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική απομάκρυνση της συγκεκριμένης ένωσης (FA) από υδατικά δείγματα. Ωστόσο, απαιτείται περισσότερη διερεύνηση με σκοπό την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού προσρόφησης.

9. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα συνοψίζονται παρακάτω:

- Διεξαγωγή αντίστοιχων batch πειραμάτων με διαφορετική αναλογία αιωρήματος νανοσωματιδίων.
- Διεξαγωγή πειραμάτων μεταφοράς κορεσμένης και ακόρεστης στήλης για την μελέτη της αλληλεπίδρασης των νανοσωματιδίων του TiO_2 με χαλαζιακή άμμο για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες της παρούσας εργασίας.
- Διεξαγωγή αντίστοιχων ισόθερμων πειραμάτων.
- Διεξαγωγή batch πειραμάτων και πειραμάτων στήλης προκειμένου να μελετηθεί η χρήση των νανοσωματιδίων TiO_2 με νανοσωλήνες άνθρακα για απολύμανση λυμάτων, μιας και ο συνδυασμός των δύο αυτών νανοσωματιδίων φαίνεται πως παρουσιάζει απολυμαντική δράση.
- Θα ήταν σημαντικό να εξετασθεί η αλληλεπίδραση νανοσωματιδίων TiO_2 με άλλα μέσα όπως αργιλικά καολινίτη, μπεντονίτη, μοντοριλλονίτη ή ζεολίθου.
- Θα ήταν χρήσιμο να διερευνηθούν και άλλες αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού της ελεύθερης συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης ούτως ώστε να μειωθεί το κόστος και ο χρόνος της συνολικής πειραματικής διαδικασίας.

10.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής Βιβλιογραφία

Adams G. (1996). European Cleaning Journal 6, p.717.

Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryk (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports 63 (2008) 515–582

Albertini R.J. and Kaden D.A. (2016). Do chromosome changes in blood cells implicate formaldehyde as a leukemogen? Critical Reviews in Toxicology 47, 145 – 184.

Alemay L.J., Berti F., Busca G., Ramis G., Robba D., Toledo G.P., Trombetta M. (1996). Characterization and composition of commercial V₂O₅-WO₅-TiO₂ SCR catalyst. Applied Catalysis B: Environmental 10, 299 – 311.

Allard S., Tan J., Joll C.A., von Gunten U. (2015). Mechanistic study on the formation of Cl-/Br-/I-trihalomethanes during chlorination/chloramination combined with a theoretical cytotoxicity evaluation. Environmental Science & Technology 49, 11105 – 11114.

Amiridis M.D., R.V. Duevel, Wachs I.E. (1999). The effect of metal oxide additives on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. Applied Catalysis B: Environmental 20, 111 – 122.

Anonymous (2010). World Water Day, 22.03.2010, United Nations.

Ao C.H., Lee S.C. (2003). Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level. Applied Catalysis B: Environmental 44, 191 – 205.

Ao C.H., Lee S.C. (2004) Combination effect of activated carbon with TiO₂ for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level. Photochemical and Photobiology A: Chemistry 161, 131 – 140.

Armor J.N. (1992). Environmental catalysis. Applied Catalysis B: Environmental 1, 221 – 256.

Baan R., Grosse Y., Straif K., Secretan B., El Ghissassi F., Bouvard V., Benbrahim-Tallaa L., Guha N., Freeman C., Galichet L., Coglianò V. (2009). A review of human carcinogens – Part F: Chemical agents and related occupations. Lancet Oncology 10, 1143 – 1144.

Bahnemann D. (2004). Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. Solar Energy 77, 445 – 459.

Banfield J. (1998). Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. Materials Chemistry 8, 2073-2076.

Bansal P., Deshpande A., Basavaraj G. (2017). Hetero-aggregation of oppositely charged nanoparticles. Colloid Interface Science 492, 92 – 100.

BASF AG, department of ecology, unpublished calculation, 20.12.1998

Batley G., Kirby J., McLaughlin M. (2013). Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments. Accounts of Chemical Research 46, 854 – 862.

Beltran A., Gracia L., Andres J. (2006). Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. *Physical Chemistry B* 110, 23417-23423.

BG Chemie, Merkblatt M 010, 03/1991, Jedermann-Verlag, Heideleberg, 1991.

Birkefeld L.D., Azad A.M., Akbar S. (1992). Carbon monoxide and hydrogen detection by anatase modification of titanium dioxide. *American Ceramic Society* 75, 2964 – 2968.

Bizzari S.N. (2000). CEH Marketing Research Report: Formaldehyde, Palo Alto, CA, SRI International.

Blanco J., Alvarez E., Knapp C. (1999). Control dioxin emissions from combustion processes. *Chemical Engineering* 10,149 – 152.

Blanco-Galvez J., Fernandez-Ibanez P., Malato-Rodriguez S. (2007). Solar photo catalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. *Solar Energy Engineering* 129, 4 – 15.

Boccuzzi F., Chiorino A., Manzoli M., Andreeva D., Tabakowa T., Ilieva L., Iadakov V. (2002). Gold, silver and copper catalysts supported on TiO₂ for pure hydrogen production. *Catalysis Today* 75, 169 – 175.

Bollinger M., Vannice M.A. (1996). A kinetic and DRIFTS study of low temperature carbon monoxide oxidation over Au – TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 8, 417 – 443.

Boublik T., Fried V., Hala E. (1984). The vapour pressures of pure substances - Selected values of the temperature dependence of the vapour pressures of some pure substances in the normal and low pressure region (second revised edition), Vol. 17 aus: *Physical Sciences Data*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

Burnside S.D., Shklover V., Barbe C., Comte P., Arendse F., Brooks K., Grätzel M. (1998). Self-organization of TiO₂ nanoparticles in thin films. *Chemistry of Materials* 10, 2419-2425.

Carp O., Huisman C.L, Reller A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32, 33-177.

Cava R.J., DiSalvo F.J., Brus L.E., Dunbar K.R., Gorman C.B., Haile S.M. et al. (2002). Future directions in solid state chemistry: report of the NSF-sponsored workshop. *Progress in Solid State Chemistry* 30, 1-101.

Chun S.W., Jang J.Y., Park D.W., Woo H.C., Chung J.S. (1998). Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over TiO₅/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 16, 235 – 243.

Cogliano V.J., Grosse Y., Baan R.A., Straif K., Secretan M.B., El Ghissassi F. (2005). Summary of IARC monographs on formaldehyde, 2-butoxyethanol, and 1-tert-butoxy-2-propanol *Environmental Health Perspectives* 113, 1205 – 1208.

Collins J.J., Ness R., Tyl R.W., Krivanek N., Esmen N.A., Hall T.A. (2001). A review of adverse pregnancy outcomes and formaldehyde exposure in human and animal studies. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 34, 17 – 34.

Cord AT, Saunder HF. US Patent No. 273019, (1971).

Corresponding author: Pontel, Lucas Blas (lpontel@ibioba-mpspconicet.gov.ar)

Cosmetic Ingredient Review (CIR) (1984). Final report on the safety assessment of formaldehyde. *American College of Toxicology* 3, 157 – 184.

Cuningham D., Tsubota S., Kamijo N., Haruta M. (1993). Preparation and catalytic behavior of sub-nanometer gold deposited on TiO₂ by vacuum calcination. *Research on Chemical Intermediates* 19, 1 – 13.

Das N., Das D. (2013). Recovery of rare earth metals through biosorption: an overview. *Rare Earths* 31, 933 – 943.

Despres J., Koebel M., Kröcher O., Elsener M., Wokaun A. (2003). Storage of NO₂ on BaO/TiO₂ and the influence of NO. *Applied Catalysis B: Environmental* 43, 389 – 395.

Disegi J.A., Wyss H. (1989). Implant materials for fracture fixation: a clinical perspective. *Orthopedics* 12, 75 – 79.

Duffy E.F., Touati F.A.I., Kehoe S.C., McLoughlin O.A., Gill L.W., Gernjak W., Oller I., Maldonado M.I., Malato S., Cassidy J., Reed R.H., McGuigan K.G. (2004). A novel TiO₂-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries. *Solar Energy* 77, 649 – 655.

Dutta P.K., Ginwalla A., Hogg B.D., Patton B.R., Chwieroth B., Liang Z., Gouma P., Mills M., Akbar S. (1999). Interaction of carbon monoxide with anatase surfaces at high temperatures: Optimization of a carbon monoxide sensor. *Physical Chemistry B* 21, 4412 – 4422.

Duvenhage D.J., Coville N.J. (1997). Fe: CoTiO₂ bimetallic catalysts for the Fischer – Tropsch reaction I. Characterization and reactor studies. *Applied Catalysis A: General* 153, 43 – 67.

Duvenhage D.J., Coville N.J. (2002). Fe: Co/TiO₂ bimetallic catalysts for the Fischer – Tropsch reaction: Part 2. The effect of calcination and reduction temperature. *Applied Catalysis A: General* 233, 63 – 75.

EPA, Toxicological Review of Formaldehyde Inhalation Toxicity 2010, EPA/635/R-10/002C.

Esposito A., Pagnanelli F., Lodi A., Solisio C., Veglio F. (2001). Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurgy* 60, 129 – 141.

Fan L., Ichikuni N., Shimazu S., Uematsu T. (2003). Preparation of Au/TiO₂ catalysts by suspension spray reaction method and their catalytic property for CO oxidation. *Applied Catalysis A: General* 246, 87 – 95.

Feinman S.E. (1988). *Formaldehyde Sensitivity and Toxicity*, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 167 – 178.

Ferguson M.A., Hoffmann M.R., Hering J.G. (2005). TiO₂ – Photocatalyzed As(III) oxidation in aqueous suspensions: Reaction kinetics and effects of adsorption. *Environmental Science and Technology* 39, 1880 – 1886.

Fernández P., Blanco J., Sichel C., Malato S. (2005). Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today* 101, 345 – 352.

- Forzatti P., Lietti L. (1996). Recent advances in DeNoxing catalysis. *Heterogeneous Chemical Review* 3, 33 – 51.
- Fountouli T., Chrysikopoulos C., Tsanis I. (2019). Effect of salinity on formaldehyde interaction with quartz sand and kaolinite colloid particles: batch and column experiments. *Environmental Earth Sciences* 78, 152: 1-12.
- Frank M.L., Fulkerson M.D., Patton B.R., Dutta P.K. (2002). TiO₂ – based sensor arrays modeled with nonlinear regression analysis for simultaneously determining CO and O₂ concentrations at high temperatures. *Sensors Actuators B: Chemical* 87, 471 – 479.
- Frank S.N., Bard A.J. (1977a). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *Physical Chemistry* 81, 1484 – 1488.
- Frank S.N., Bard A.J. (1977b). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *American Chemical Society* 99, 303 – 304.
- Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. (1999). *TiO₂: Fundamentals and Applications*, BKC Inc., Tokyo.
- Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1 – 21.
- Fujishima A., Tryk D.A., Watanabe T., Hashimoto K. (1998). Self – Cleaning Glass. *International Glass Review*, 114 – 116.
- Fujishima A., Zhang X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie* 9, 750 – 760.
- Garner K., Keller A. (2014). Emerging patterns for engineered nanomaterials in the environment: a review of fate and toxicity studies. *Nanoparticle Research* 16, 1–28.
- Gentry P.R., Rodricks J.V., Turnbull D., Bachand A., VanLandingham C., Shipp A.M., Albertini R.J., Irons R. (2013). Formaldehyde exposure and leukemia: Critical review and reevaluation of the results from a study that is the focus for evidence of biological plausibility. *Critical Reviews in Toxicology* 43, 661 – 670.
- Gerberich H.R., Seaman G.C. (2004). Formaldehyde. In: Kroschwitz J.I. & Howe-Grant M., Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th Ed., Vol. 11, New York, John Wiley & Sons, 929–951.
- Goldberg S., Criscenti L., Turner D., Davis J., Cantrell K. (2007). Adsorption – Desorption processes in subsurface reactive transport modeling. *Vadose Zone Journal* 6, 407 – 435.
- Gonzalez- Gil G., Kleerebezem R., van Aelst A., Zoutberg G. Versprille A., Lettinga G. (1999). Toxicity effects of formaldehyde on methanol degrading sludge and its anaerobic conversion in Biobed® expanded granular sludge bed (EGSB) reactors. *Water Science & Technology* 40, 195 – 202.
- Greenwood N.N., Earnshaw A. (1997). *Chemistry of the elements*. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Griebler W.D., Hocken J., Schulte K. (1998). *European Cleaning Journal*, 1–2.

- Griff C.J.G., Woldhuis A.F., Maaskant O.L. (1996). The shell DENOX system for low temperature NO_x removal. *Catalysis Today* 27, 23 – 27.
- Grinshpun S.A., Adhikari A., Honda T., Kim K.Y., Toivola M., RamchanderRao K.S., Reponen T. (2007). Control of aerosol contaminants in indoor air: Combining the particle concentration reduction with microbial inactivation. *Environmental Science and Technology* 41, 606 – 612.
- Guimarães J.R., Turato Farah C.R., Maniero M.G., Fadini P.S. (2012). Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes. *Environmental Management* 107, 96 – 101.
- Hadjiivanov K.J., Kissurski D.G. (1996). Surface chemistry of titania (anatase) and titania supported catalysts. *Chemical Society Reviews* 25, 61 – 69.
- Hameed B.H., El-Khaiary M.I. (2008). Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154, 237 – 244.
- Hameed B.H., El-Khaiary M.I. (2008). Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials* 154, 639 – 648.
- Hamilton P., Helsel D. (1995). Effects of agriculture on ground – water quality in five regions of the United States. *Ground Water* 33, 217 – 226.
- Hammer M. (1986). *Water and wastewater technology*. John Wiley Inc., New York, USA.
- Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese journal of Applied Physics* 44, 8269 – 8285.
- Heller A. (1995) Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films. *Accounts of Chemical Research* 28, 503 – 508.
- Hengerer R., Bolliger B., Erbudak M., Grätzel M. (2000). Structure and stability of the anatase TiO₂ (101) and (001) surfaces. *Surface Science* 460, 162-169.
- Herrmann J.M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis* 34, 49 – 65.
- Hewitt J. (1999). Formulating water-resistant TiO₂ sunscreens. *Cosmetics & Toiletries* 114, 59 – 63.
- Ho Y.S., McKay G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76 332–340.
- Hohreiter D. and Rigg D. (2001). Derivation of ambient water quality criteria for formaldehyde. *Chemosphere* 45, 471 – 486.
- Hotze E., Phenrat T., Lowry G. (2010). Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment. *Environmental Quality* 39, 1909 – 1924.
- Hu S., Apple T.M. (1996). ¹⁵N NMR study of the adsorption of NO and NH₃ on titania – supported vanadia catalysts. *Catalysis* 158, 199 – 204.
- Huang Z., Maness P.C., Blake D.M., Wolfrum E.J., Smolinski S.L., Jacoby W.A. (2000). Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 130, 163 – 172.

Hums E., Joisten M., Müller R., Sigling R., Spielmann H. (1996). Innovative lines of SCR catalysis: NO_x reduction for stationary diesel engine exhaust gas and dioxin abatement for waste incineration facilities. *Catalysis Today* 27, 29 – 34.

Hund F. (1985). Mixed-phase pigments with ZrTiO₂. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* 525, 221 – 229.

IARC (1995). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 62, Wood Dust and Formaldehyde, Lyon, 217–362.

IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. IARC (Int Agency Res Cancer) Monogr Eval Carcinog Risks Hum 2006, 39–325.

Janssen F., Kerkhoff F., Bosch H., Ross J.R.H.J (1987). Mechanism of the reaction of nitric oxide, ammonia, and oxygen over vanadia catalysts. I. The role of oxygen studied by the way of isotopic transients under dilute conditions. *Physical Chemistry* 91, 5921 – 5927.

Jo W.K., Park K.H. (2004). Heterogeneous photocatalysis of aromatic and chlorinated volatile organic compounds (VOCs) for non-occupational indoor air application. *Chemosphere* 57, 555 – 565.

Kahlowm M. and Majeed A. (2003). Water-resources situation in Pakistan: challenges and future strategies, Water resources in the south: present scenario and future prospects. Commission on Science and Technology for Sustainable Development in the South (COMSATS), 21 – 39.

Kasimo B., Laaumaa J. (1986). *CRC Critical Reviews in Biocompatibility* 2, 335.

Kieu L., Boyd P., Idriss H. (2001). Modeling of the adsorption of formic acid and formaldehyde over rutile TiO₂ (1 1 0) and TiO₂ (0 1 1) clusters. *Molecular Catalysis A: Chemical* 176, 117 – 125.

Kim CJ (1989). European Applied Patent No. 89304092 to Exxon Research and Engineering Company.

Kim CJ. (1993). Water addition for increased CO/H₂ hydrocarbon synthesis activity over catalysts comprising cobalt, ruthenium and mixtures thereof which may include a promoter metal. US Patent No. 5227407 to Exxon Research and Engineering Company.

Kim H., Park D.W., Woo H.C., Chung J.S. (1998) Reduction of SO₂ by CO to elemental sulfur over Co₃O₄ – TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 19, 233 – 243.

Kim J.H., Seo G., Cho D.L., Choi B.C., Kim J.B., Park H.J., Kim M.W., Song S.J., Kim G.J., Katon S. (2006). Development of air purification device through application of thin – film photocatalyst. *Catalysis Today* 111, 271 – 274.

Kisser M., Westerhoff P., Benn T., Wang Y., Perez – Rivera J., Hristovski K. (2009). Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants. *Environmental Science & Technology* 43, 6757 – 6763.

Klinger M.M., Rahemtulla F.R., Prince C.W., Lucas L.C., Lemons J.E. (1998). Proteoglycans at the bone – implant interface. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine* 9, 449 – 463.

Krishnamoorthy S., Baker J.P., Amiridis M.D. (1998). Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂-based catalysts. *Catalysis Today* 40, 39 – 46.

- KRONOS International. Titanium Dioxide Pigments in Industrial Coatings (1996).
- Kumazawa N., Islam M.R., Takeuchi M. (1999). Photoresponse of a titanium dioxide chemical sensor. *Electroanalytical Chemistry* 472, 137 – 141.
- Laak T.L, Gebbink W.A, Tolls J. (2006). The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil. *Environmental Toxicology & Chemistry* 24(4):, 904 – 911.
- Larrubia M. A., Busca G. (2002). An FT-IR study of the conversion of 2-chloropropane, o-dichlorobenzene and dibenzofuran on V₂O₅MoO₃-TiO₂ SCR-DeNO_x catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 343 – 352.
- Lazaridis N.K., Asouhidou D.D. (2003). Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. *Water Research* 37, 2875 – 2882.
- Lee, J., Bartelt-Hunt, S.L., Li, Y.S., Gilrein, E.J., 2016b. The influence of ionic strength and organic compounds on nanoparticle TiO₂ (n-TiO₂) aggregation. *Chemosphere* 154, 187-193.
- Leng Y.X., Huang N., Yang P., Chen J.Y., Sun H., Wang J., Wan G.J., Leng Y., Chu P.K. (2002). Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition. *Surface and Coatings Technology* 156, 295 – 300.
- Lewis B. (1998). Formaldehyde in dentistry: A review for the millennium. *Journal of clinical pediatric Dentistry* 22, 167–177.
- Li J., Jacobs G., Das T., Davis B.H. (2002). Fischer – Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a ruthenium promoted Co/TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General* 233, 255 – 262.
- Li Y. and Zhang J. (1999). Agricultural diffuse pollution from fertilizers and pesticides in China. *Water Science & Technology* 39, 25 – 32.
- Li, X., Yoneda, M., Shimada, Y., Matsui, Y., 2017. Effect of surfactants on the aggregation and stability of TiO₂ nanomaterial in environmental aqueous matrices. *Sci. Total Environ.* 574, 176-182.
- Liang Y., Gan S., Chambers S.A., Altman E.I. (2001). Surface structure of anatase TiO₂ (001): Reconstruction, atomic steps, and domains. *Physical Review B* 63, 5402.
- Litter M.I. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environment* 23, 89 – 114.
- Logothetis E.M. (1980). *Ceramic Engineering & Science, Proceedings* 1, Westerville, Ohio, 281 – 301.
- Luo M., Huang Y., Zhu M., Tang Y., Ren T., Ren J., Wang H., Li F. (2016). Properties of different natural organic matter influence the adsorption and aggregation behavior of TiO₂ nanoparticles. *Saudi Chemical Society* 22, 146 – 154.
- Mac Donald D.E., Deo N., Markovic B., Stranick M., Somasundaran P. (2002). Adsorption and dissolution behavior of human plasma fibronectin on thermally and chemically modified titanium dioxide particles. *Biomaterials* 23, 1269 – 1279.
- Macleod H.A. (1986). *Thin film optical filters* (2nd ed), MacMillan, New York.

Mahlalela, L.C., Ngila, J.C., Dlamini, L.N., 2017. Characterization and stability of TiO₂ nanoparticles in industrial dye stuff effluent. *J. Dispers. Sci. Technol.* 38 (4), 584-593.

Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Wake H. (1985). Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters* 29, 211 – 214.

McCullagh C., Robertson J.M.C., Bahnemann D.W., Robertson P.K.J. (2007). The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro – organisms: a review. *Research on Chemical Intermediates* 33, 359 – 375.

Mitsuhashi T. and Kleppa O. (1979). Transformation Enthalpies of the TiO₂ Polymorphs. *American Ceramic Society* 62, 356-357.

Miyauchi M., Nakajima A., Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. (2000). Photoinduced surface reactions on TiO₂ and SrTiO₃ films: Photocatalytic oxidation and photoinduced hydrophilicity. *Chemistry of Materials* 12, 3 – 5.

Moore L., Rodriguez-Lorenzo L., Hirsch V., Balog S., Urban D., Jud C., Rothen- Rutishauser B., Lattuada M., Petri-Fink A. (2015). Nanoparticle colloidal stability in cell culture media and impact on cellular interactions. *Chemical Society Reviews* 44, 6287 - 6305.

Moseley P.T., Tofield B.C. (1987). *Solid state gas sensors (Adam Hilger Series on Sensors)*, Bristol.

Mueller N., Nowack B. (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environmental Science & Technology* 42, 4447 – 4453.

Nakashima T., Ohko Y., Kubota Y., Fujishima A. (2003). Photocatalytic decomposition of estrogens in aquatic environment by reciprocating immersion of TiO₂-modified polytetrafluoroethylene mesh sheets. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 160, 115 – 120.

Nakashima T., Ohko Y., Tryk D.A., Fujishima A. (2002). Decomposition of endocrine – disrupting chemicals in water by use of TiO₂ photocatalysts immobilized on polytetrafluoroethylene mesh sheets. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151, 207 – 212.

Natarajan C., Fukunaga N, Nogami G. (1998). Titanium dioxide thin film deposited by spray pyrolysis of aqueous solution. *Thin Solid Films* 322, 6 – 8.

Navrotsky A. and Kleppa O. (1967). Enthalpy of the Anatase – Rutile Transformation. *American Ceramic Society* 50 626-626.

National Toxicology Program. (2011). 12th Report on Carcinogens: carcinogen profiles, iii – 499. [US National Library of Medicine](#), [National Institutes of Health](#)

Oh W.S., Xu C., Kim D.Y., Goodman D.W. (1997). Preparation and characterization of epitaxial titanium oxide films on Mo (100). *Vacuum Science & Technology A* 15, 1710 – 1716.

Ohko Y., Ando I., Niwa C., Tatsuma T., Yamamura T., Nakashima T., Kubota Y., Fujishima A. (2001). Degradation of bisphenol A in water by TiO₂ photocatalyst. *Environmental Science & Technology* 35, 2365 – 2368.

Ohko Y., Iuchi K., Niwa C., Tatsuma T., Nakashima T., Iguchi T., Kubota Y., Fujishima A. (2002). 17β-Estradiol degradation by TiO₂ photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. *Environmental Science & Technology* 36, 4175 – 4181.

- Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N. (1991). Photocatalysed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology* 25, 1522 – 1529.
- Paliulis D. (2016). Removal of formaldehyde from synthetic wastewater using natural and modified zeolites. *Polish Journal of Environmental Studies* 25, 251 – 257.
- Parker F.J. (1990). Al_2TiO_5 – ZrTiO_4 - ZrO_2 Composites: A new family of low-thermal-expansion ceramics. *American Ceramic Society* 73, 929 – 932.
- Peijnenburg W, Baalousha M., Chen J., Chaudry Q., von der Kammer F., Kuhlbusch T., Lead J., Nickel C., Quik J., Renker M., Wang Z., Koelmans A. (2015). A review of the properties and processes determining the fate of engineered nanomaterials in the aquatic environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45, 2084 – 2134.
- Philips L.G., Barbano D.M. (1997). The influence of fat substitutes based on protein and titanium dioxide on the sensory properties of lowfat milks. *Diary Science* 80, 2726 – 2731.
- Pichat P., Disdier J., Hoang-Van C., Mas D., Goutailler G., Gaysse C. (2000). Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO_2 photocatalysis. *Catalysis Today* 63, 363 – 369.
- Poluncheck L., Elbel J., Eckert L., Blum J., Wintermantel E., Eppenberger H.M. (2000). Titanium dioxide ceramics control the differentiated of cardiac muscle cells in culture. *Biomaterials* 21, 539 – 550.
- Qiu H., Lv L., Pan B., Zhang Q., Zhang W., Zhang Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A* 10, 716 – 724.
- R. Thompson Industrial inorganic chemicals; production and uses, The Royal Society of Chemistry (1995).
- Rahimi N., Pax R., Gray E. (2016). Review of functional titanium oxides. I: TiO_2 and its modifications. *Progress in Solid State Chemistry* 44, 86-105.
- Ramamoorthy M., Vanderbilt D., King-Smith R.D. (1994). First principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO_2 surfaces. *Physical Review B* 49, 16721 – 16727.
- Rao T.N., Fujishima A., Tryk D.A., Bard A.J., Stratmann M., Licht S. (2002). *Encyclopedia of Electrochemistry, Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, vol. 6, Weinheim.
- Reuss G., Disteldorf W., Gamer A.O., Hilt A. (2003). Formaldehyde. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th rev. Ed., Vol. 15, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 1–34.
- Rincón A.G., Pulgarin C. (2004a). Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H_2O_2 on E.coli K12 photocatalytic inactivation by TiO_2 implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental* 51, 283 – 302.
- Rincón A.G., Pulgarin C. (2004b). Field solar E. coli inactivation in the absence and presence of TiO_2 : is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection? *Solar Energy* 77, 635 – 648.

- Robichaud C.O., Uyar A.E., Darby M.R., Zucker L.G., Wiesner M.R. (2009). Estimates of upper bounds and trends in nano – TiO₂ production as a basis for exposure assessment. *Environmental Science and Technology* 43, 4227-4233.
- Romanello B. and Fidalgo de Cortalezzi M. (2013). An experimental study on the aggregation of TiO₂ under environmentally relevant conditions. *Water Research* 47 (12), 3887 - 3898.
- RÖMPP (1990). *Chemie Lexikon*. Falbe J., Regitz M. (eds), Thieme-Verlag, Stuttgart, New York..
- Ruzycki N., Herman G.S., Boatner L.A., Diebold U. (2003). Scanning tunneling microscopy study of the anatase (100) surface. *Surface Science* 529, 239-244.
- Saito T., Iwase T., Horie J., Morioka T. (1992). Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO₂ on mutans streptococci. *Photochemistry and Photobiology B: Biology* 14, 369 – 379.
- Sajjadi H., Modaresi A., Magri P., Domanska U., Sindt M., Mieloszynski L., Mutelet F., Rogalski M. (2013). Aggregation of nanoparticles in aqueous solutions of ionic liquids. *Molecular Liquids* 186, 1 - 6.
- Sangster J. (1989). Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds. *Physical and Chemical Reference Data* 18.
- Satoh N., Nakashima T., Yamamoto K. (2013). Metastability of anatase: Size dependent and irreversible anatase – rutile phase transition in atomic level precise titania. *Scientific Reports* 3, 1959.
- Savage N., Chwieroth B., Ginwalla A., Patton B.R., Akbar S.A., Dutta P.K. (2001). Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors. *Sensors and Actuators B* 79, 17 – 21.
- Savage N.O., Akbar S.A., Dutta P.K. (2001). Titanium dioxide based high temperature carbon monoxide selective sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 72, 239 – 248.
- Sberveglieri G. (1992). *Gas sensors*, Kluwer Academic Publishing House, Dordrecht.
- Schneider H., Tschudin T., Schneider M., Wokauim A., Baiker A. (1994). In situ diffuse reflectance FTIR study of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over vanadia – titania aerogels. *Catalysis* 147, 5 – 14.
- Schulz J., Hohenberg H., Pfücker F., Gärtner E., Will T., Pfeiffer S., Wepf R., Wendel V., Gers-Barlag H., Wittern K.P. (2002). Distribution of sunscreens on skin. *Advanced Drug Delivery Reviews* 54, 157 – 163.
- Schwaz V.A., Klein S.D., Hornung R., Knochenmuss R., Wyss P., Fink D. (2001). Skin protection for photosensitized patients. *Lasers in Surgery and Medicine* 29, 252 -259.
- Sharma V. (2009). Aggregation and toxicity of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environment: A Review. *Environmental Science and Health, Part A* 44, 1485 – 1495.
- Shklover V., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Barbe C., Kay A., Haibach T., Steurer W., Hermann R., Nissen H.U., Grätzel M. (1997). Structure of nanocrystalline TiO₂ powders and precursor to their highly efficient photosensitizer. *Chemistry of Materials* 9, 430-439.
- Staples R.E. (1983). *Formaldehyde Toxicity*. Gibson J. (Ed.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington.

- Takata Y., Hidaka S., Cao J.M., Nakamura T., Yamamoto H., Masuda M., Ito T. (2005). Effect of surface wettability on boiling and evaporation. *Energy* 30, 209 – 220.
- Takata Y., Hidaka S., Masuda M., Ito T. (2003). Pool boiling on a superhydrophilic surface. *International Journal Energy Research* 27, 111 – 119.
- Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H. (2008). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154, 337 – 346.
- Tomaszewska E., Soliwoda K., Kadziola K., Tkacz-Szczesna B., Celichowski G., Cichomski M., Szmaja W., Grobelny J. (2013). Detection limits of DLS and UV-vis spectroscopy in characterization of polydisperse nanoparticles colloids. *Nanomaterial* 2013, 1 – 10.
- Topsøe N.Y., Domestic J.A. (1995). Vanadia/Titania Catalysts for selective catalytic reduction (SCR) of nitric – oxide by ammonia: I. Combined temperature programmed in – situ FTIR and on-line mass-spectroscopy Studies. *Catalysis* 151, 226 – 240.
- Tsubota S., Haruta M., Kobayashi T., Ueda A., Nakahara Y. (1991). Preparation of highly dispersed gold on titanium and magnesium oxide. *Studies in Surface Science and Catalysis* 63, 695 – 704.
- Ullah R., Malik R., Qadir A. (2009). Assessment of groundwater contamination in an industrial city, Sialkot, Pakistan. *African Journal of Environmental Science & Technology* 3, 429 – 446.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry., 5th. Ed., Vol. A1, p. 323, 1995 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry., 7th. Ed., 2000, Electronic Release.
- UNESCO (2003). Water for people water for life. The United Nations World Water Development Report. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO) and Berghahn Books
- Vakondios N., Koukouraki E., Diamadopoulos E. (2014). Effluent organic matter (EfOM) characterization by simultaneous measurement of proteins and humic matter. *Water Research* 63, 62 - 70.
- Vannice M.A., Garten R.L. (1979) Metal-supported effects of the activity and selectivity of Ni catalysts in CO/H₂ synthesis reactions. *Catalysts* 56, 236 – 248.
- Vedrine J.C., Bond G.C., Forzatti P.(2000). General introduction: origins and objectives of the study. *Catalysis Today* 56, 329 – 332.
- W.H. Organization (Ed.) (2010),. WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants, 978 92 890 02134, WHO Regional Office for Europe -- Denmark. (2010).
- Watanabe T., Hashimoto K., Fujishima A. (1992). 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air.
- Watanabe T., Nakajima A., Wang R., Minabe M., Koizumi S., Fujishima A., Hashimoto K., Thin Solid Films 351 (1999) 260–263.
- Weber R., Sakurai T., Hagenmaier H. (1999). Low temperature decomposition of PCDD/PCDF, chlorobenzenes and PAHs by TiO₂-based V₂O₅-WO₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 20, 249 – 256.

Went G.T., Leu L.J., Lombardo S.J., Bell A.T. (1992). Raman spectroscopy and thermal desorption of ammonia adsorbed on titania (anatase) – supported vanadia. *Physical Chemistry* 96, 2235 – 2241.

Went M.S., Reimer J.A. (1992). Magnetic resonance studies of ammonia adsorption and decomposition on titania – supported vanadia catalysts. *American Chemical Society* 114, 5768 – 5775.

WHO (1989). Formaldehyde (Environmental Health Criteria 89), Geneva, International Programme on Chemical Safety.

WHO (1991). Formaldehyde Health and Safety Guide (Health and Safety Guide No. 57), Geneva, International Programme on Chemical Safety.

WHO and UNISEF (2000). Global water supply and sanitation assessment 2000 report. World Health Organization and United Nations Children’s Fund, USA.

WHO, Formaldehyde, Environmental Health Criteria, International Program on Chemical Safety, World Health Organization, 1989, p. 219.

Xie J., Lin Y., Li C., Wu D., Kong H. (2015). Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide. *Powder Technology* 269, 351 – 357.

Xu F. (2018). Review of analytical studies on TiO₂ nanoparticles and particle aggregation, coagulation, flocculation, sedimentation, stabilization. *Chemosphere* 212, 662 – 677.

Zhang F., Zheng Z., Chen Y., Liu X., Che A., Jiang Z. (1998). In vivo investigation of blood compatibility of titanium oxide films. *Biomedical Materials Research* 42, 128 – 133.

Zhang H., Banfield J.F. (2000). Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. *Physical Chemistry B* 104, 3481-3487.

Zhu K.R., Zhang M.S., Hong J.M., Yin Z. (2005). Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal. *Materials Science and Engineering A* 403, 87-93.

Γεωργοπούλου Π. Μαρία (2016). Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης διαλύματος φορμαλδεΐδης με πολυφλοιικούς νανοσωλήνες άνθρακα και χαλαζιακή άμμο.

Χρυσικόπουλος Β. Κωνσταντίνος (2017). Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα.

Διαδικτυακή Βιβλιογραφία

[1]:<https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/11/07/9076547/titanium-dioxide-tio2-production-and-manufacturing-process/>

[2]:<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B5%CE%B8%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CE%BB%CE%B7#%CE%95%CF%86%CE%B1%CF%81%CE%BC%CE%BF%CE%B3%CE%AD%CF%82>

[3]: <https://www.nottingham.ac.uk/safety/documents/bio-gm6-formaldehyde.pdf>

[4]:https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B5%CE%B8%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CE%BB%CE%B7#%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CE%AD%CF%82_%CE%B9%CE%B4%CE%B9%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B5%CF%82

[5]:<https://web.archive.org/web/20091114144759/http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/volume88.pdf>

[6]:<https://web.archive.org/web/20180613195125/http://www.inchem.org/documents/sids/sids/formaldehyde.pdf>

[7]: <https://link.springer.com/article/10.1631/jzus.A0820524>