

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ
ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΩΝ
ΜΕ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ**

**ΘΩΜΑΣ Ε. ΜΑΓΓΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2007

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ
ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΩΝ
ΜΕ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

ΘΩΜΑΣ Ε. ΜΑΓΓΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Ι.Γ. ΜΠΑΡΤΖΗΣ	Καθηγητής ΠΔΜ
Ν. ΜΟΥΣΙΟΠΟΥΛΟΣ	Καθηγητής ΑΠΘ
Σ. ΝΥΧΑΣ	Καθηγητής ΑΠΘ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ι.Γ. ΜΠΑΡΤΖΗΣ	Καθηγητής ΠΔΜ
Ν. ΜΟΥΣΙΟΠΟΥΛΟΣ	Καθηγητής ΑΠΘ
Σ. ΝΥΧΑΣ	Καθηγητής ΑΠΘ
Τ. ΑΛΜΠΙΑΝΗΣ	Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Γ. ΠΗΛΙΔΗΣ	Αν. Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Κ. ΣΑΜΑΡΑ	Αν. Καθηγήτρια ΑΠΘ
Γ. ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ	Λέκτορας ΠΔΜ

Πρόλογος

Η επιλογή του θέματος της παρούσας διατριβής βασίστηκε στο γεγονός ότι η ετερογενής κατάλυση μπορεί να συμβάλλει τα μέγιστα στις προσπάθειες ανάπτυξης αποτελεσματικών τεχνικών αντιμετώπισης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Στα πλαίσια αυτής της προσπάθειας, δομικά υλικά σχεδιάζονται κατάλληλα προκειμένου, πλέον της προφανούς και ευρείας χρήσης στην καθημερινή ζωή, να έχουν την ιδιότητα να αποικοδομούν ατμοσφαιρικούς ρύπους. Η παρούσα διατριβή συμβάλλει στη μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των παραπάνω υλικών με σκοπό τη βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων εφαρμογής τους.

Η διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας με επιβλέποντα τον Καθηγητή Ι.Γ. Μπάρτζη.

Το κύριο πειραματικό μέρος της διδακτορικής διατριβής εκπονήθηκε στο Κοινό Κέντρο Ερευνών της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (JRC – Institute for Health and Consumer Protection), στο Ίσπρα της Ιταλίας υπό την καθοδήγηση του Δρ. Δ. Κοτζιά.

Τμήμα του πειραματικού μέρους εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών του Ινστιτούτου Πυρηνικής Τεχνολογίας και Ακτινοπροστασίας του ΕΚΕΦΕ “ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ”.

Σημαντικό τμήμα της διατριβής πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for De-pollution Assessment GROWTH project GRD1-2001-40449)

Θα ήθελα θερμά να ευχαριστήσω όλους εκείνους οι οποίοι συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής και ιδιαίτερος:

Τον επιβλέποντα Καθηγητή του ΠΔΜ κ. Ι.Γ. Μπάρτζη για την καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές αλλά και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την διάρκεια, και όχι μόνο, της εκπόνησης της διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Δρ. Δ. Κοτζιά τόσο για την δυνατότητα που μου έδωσε να εργαστώ σε ένα σύγχρονο και άρτια εξοπλισμένο αναλυτικό εργαστήριο του

Κέντρου Ερευνών της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (Physical and Chemical Exposure Unit, IHCP, JRC) όσο και για την προσοχή, τη συνεχή υποστήριξη και πολύτιμη καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια της διατριβής. Θερμές ευχαριστίες οφείλω και στο προσωπικό του συγκεκριμένου εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία και ιδιαίτερα στον κ. Paolo Lena για την πολύτιμη βοήθεια του σε ένα σημαντικό μέρος των πειραματικών δραστηριοτήτων της διατριβής.

Τέλος, θερμές ευχαριστίες οφείλω σε όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Ερευνών του ΕΚΕΦΕ "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ" για το αρμονικό κλίμα συνεργασίας. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον φίλο και συνεργάτη Δρ. Χ. Βασιλάκο Ερευνητή Β', για την ακούραστη και αμέριστη βοήθεια του σε αυτήν την προσπάθεια. Ξεχωριστές ευχαριστίες οφείλω στους κ. Ι. Μιχόπουλο, την κα. Δ. Σαραγά και κα. Σ. Πατεράκη, υποψήφιοι διδάκτορες του εργαστηρίου, για την σημαντική φιλική και επιστημονική στήριξη που μου προσέφεραν.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
1 ΣΤΟΧΟΣ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	11
2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ	13
3 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	15
3.1 Ιδιότητες και δομή TiO_2	15
3.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO_2	19
3.3 Απόδοση φωτοκαταλυτικού μηχανισμού TiO_2	21
3.3.1 Μέγεθος σωματιδίων TiO_2	22
3.3.2 Χημική τροποποίηση της κρυσταλλικής δομής TiO_2	23
3.3.3 Απενεργοποίηση φωτοκαταλύτη.....	24
4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ	25
4.1 Υγρασία.....	26
4.2 Αρχική συγκέντρωση.....	29
4.3 Θερμοκρασία.....	30
4.4 Ένταση U.V ακτινοβολίας.....	31
4.5 Επίδραση μείγματος χημικών ενώσεων.....	31
5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ	37
5.1 Ανόργανες ενώσεις (Μονοξειδίο του αζώτου).....	37
5.2 Οργανικές αρωματικές ενώσεις (Βενζόλιο, Τολουόλιο).....	41

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΓΕΝΙΚΑ	46
6 ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ	49
6.1 Τσιμεντοειδές υλικά (ΥΛΙΚΟ Α).....	49
6.2 Ημιδιαφανές επίχρισμα (ΥΛΙΚΟ Β).....	52
6.3 Υλικά βαφής (ΥΛΙΚΟ Γ).....	55
7 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΜΕΛΕΤΗ	58
7.1 Πειραματική διαδικασία.....	58
7.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων.....	58
7.1.2 Πειραματικές συνθήκες.....	59
7.1.3 Διαδικασία μέτρησης φωτοαποδόμησης NO, NO ₂	62
7.1.3.1 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση (ΦΑ %).....	64
7.1.3.2 Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd).....	65
7.1.3.3 Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd).....	67
7.2 Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικής δράσης Υλικών Α.....	68
7.2.1 Επίδραση είδους TiO ₂	73
7.2.2 Επίδραση ποσότητας TiO ₂	73
7.2.3 Επίδραση φύσης υλικού.....	74
7.2.4 Συμπεράσματα μελέτης Υλικών Α σε εργαστηριακή κλίμακα.....	74
7.3 Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικής δράσης Υλικών Β.....	75
7.3.1 Επίδραση συνδετικού (binder).....	79
7.3.2 Επίδραση πορώδους του υλικού.....	80
7.3.3 Επίδραση είδους TiO ₂	81
7.4 Συμπεράσματα εργαστηριακής κλίμακας μελέτης.....	81
8 ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΜΕΛΕΤΗ	83
8.1 Πειραματική διαδικασία.....	84
8.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων.....	84

8.1.2 Συνθήκες πειράματος – οργανολογία.....	86
8.1.3 Διαδικασία μέτρησης φωτοαποδόμησης NO, NO ₂ , Βενζολίου, Τολουολίου.....	90
8.2 Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικής δράσης Υλικών Α.....	94
8.2.1 Φωτοκαταλυτική οξείδωση NO _x , VOCs.....	94
8.2.2 Σχηματισμός ανόργανων παραπροϊόντων.....	100
8.2.3 Σχηματισμός οργανικών παραπροϊόντων.....	107
8.2.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων μικρής (0.45 m ³) και μεγαλύτερης (30m ³) εργαστηριακής κλίμακας μελέτης των υλικών Α.....	111
8.2.5 Συμπεράσματα μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας μελέτης των υλικών Α.....	113
8.3 Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικής δράσης Υλικών Β.....	114
8.3.1 Φωτοκαταλυτική οξείδωση NO _x , VOCs.....	114
8.3.2 Σχηματισμός ανόργανων παραπροϊόντων.....	121
8.3.3 Σχηματισμός οργανικών παραπροϊόντων.....	127
8.3.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ρύπου και επιφάνειας υλικού στον ρυθμό αποδόμησης του NO.....	131
8.3.5 Επίδραση μείγματος χημικών ενώσεων στον ρυθμό φωτοκατάλυσης.....	133
8.3.5.1 Επίδραση παρουσίας NO στην φωτοαποδόμηση των οργανικών (βενζολίου, τολουολίου).....	134
8.3.5.2 Επίδραση παρουσίας βενζολίου, τολουολίου στην φωτοαποδόμηση του NO.....	137
8.3.6 Συμπεράσματα μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας μελέτης των υλικών Β.....	140
8.4 Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικής δράσης Υλικών Γ.....	142
8.4.1 Φωτοκαταλυτική οξείδωση NO _x , VOCs.....	147
8.4.2 Επίδραση RH στον ρυθμό φωτοκατάλυσης των ρύπων.....	154
8.4.2.1 Υπολογισμός ριζών OH.....	157
8.4.3 Επίδραση μείγματος χημικών ενώσεων στον ρυθμό Φωτοκατάλυσης.....	159

8.4.3.1 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης μείγματος ρύπων.....	161
8.4.4 Επίδραση έντασης U.V ακτινοβολίας στον ρυθμό Φωτοκατάλυσης.....	163
8.4.5 Σχηματισμός ανόργανων παραπροϊόντων.....	166
8.4.6 Σχηματισμός νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια του υλικού.....	173
8.4.6.1 Σχηματισμός νιτρικών στην επιφάνεια του P1.....	174
8.4.6.1 Σχηματισμός νιτρικών στην επιφάνεια του P3.....	178
8.4.6.1 Σχηματισμός νιτρικών στην επιφάνεια του P4.....	182
8.4.7 Σχηματισμός οργανικών παραπροϊόντων.....	188
8.4.8 Συμπεράσματα μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας μελέτης των υλικών Γ.....	196
8.5 Μελέτη μεταβολών χημικής σύστασης της επιφάνειας υλικών τύπου Γ με χρήση της τεχνικής ToF – SIMS.....	199
8.5.1 Περιγραφή της μεθόδου.....	199
8.5.2 Πειραματική διαδικασία.....	201
8.5.3 Αποτελέσματα μετρήσεων.....	203
8.5.4 Συμπεράσματα μετρήσεων με χρήση της ToF – SIMS.....	208
8.6 Συμπεράσματα μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας μελέτης.....	209
9 ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΜΕΛΕΤΕΣ.....	214
9.1 Εφαρμογή φωτοκαταλυτικού υλικού σε πιλοτικές αστικές χαράδρες.....	214
9.1.1 Περιγραφή πιλοτικού πεδίου.....	215
9.1.2 Εξοπλισμός πιλοτικού πεδίου.....	216
9.1.3 Πρωτόκολλο δειγματοληψίας.....	220
9.1.4 Αποτελέσματα μετρήσεων.....	221
9.1.4.1 Εκτίμηση επίδρασης της πηγής ρύπων.....	221
9.1.4.2 Επίδραση μετεωρολογικών παραμέτρων στην διασπορά των ρύπων στον 'δρόμο'.....	225
9.1.4.3 Εκτίμηση φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού B1.....	229
9.1.5 Συμπεράσματα μετρήσεων πιλοτικού πεδίου.....	233
9.2 Εφαρμογή φωτοκαταλυτικού υλικού σε υπόγειο χώρο στάθμευσης.....	233

9.2.1 Περιγραφή πεδίου.....	234
9.2.2 Εξοπλισμούς πεδίου πειράματος.....	236
9.2.3 Αποτελέσματα μετρήσεων.....	237
9.2.3.1 Αποτελέσματα μετρήσεων εκπεμπόμενων ρύπων.....	238
9.2.3.2 Εκτίμηση φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων υλικού P4 ως προς την αποδόμηση NO.....	240
9.2.3.3 Εκτίμηση φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων υλικού P4 ως προς την αποδόμηση VOCs.....	245
9.2.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων εργαστηριακής – πραγματικής κλίμακας.....	247
9.2.5 Συμπεράσματα μετρήσεων στον υπόγειο χώρο στάθμευσης.....	250
10 ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ.....	252
10.1 Προετοιμασία δειγμάτων και έκθεσή τους σε φυσική γήρανση.....	252
10.2 Αποτελέσματα διατήρησης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων.....	254
11 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	256
11.1 Χημική σύσταση και φωτοκαταλυτική δράση.....	256
11.2 Μηχανισμοί δράσης και παραπροϊόντα.....	258
11.3 Επίδραση μεταβολής περιβαλλοντικών παραγόντων.....	261
11.4 Εφαρμογή σε πραγματική κλίμακα.....	263
12 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	266

Εισαγωγή

Το 1972 οι πρωτοπόροι στον τομέα της φωτοκατάλυσης Fujishima και Honda, πέτυχαν την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού στα στοιχεία του χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτρόδιο ημιαγωγού TiO_2 , ηλεκτρόδιο πλατίνας και ακτινοβολία μήκους κύματος κάτω από 413 nm (ultra violet). Η αποτελεσματική αυτή μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε χημική αποτέλεσε το έναυσμα για την πολύ μεγάλη ώθηση που έλαβε έκτοτε η ανάπτυξη της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας.

Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές της τα τελευταία χρόνια αποτέλεσε η περιβαλλοντική αποκατάσταση. Οι περισσότερες μελέτες που έχουν εκπονηθεί μέχρι σήμερα σχετικά με τις περιβαλλοντικές εφαρμογές της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας εστιάζονται στην χημεία των ημιαγωγών. Αναζητούνται μέθοδοι τροποποιήσεις τους με σκοπό την παρασκευή φωτοκαταλυτών με αυξημένη φωτοκαταλυτική απόδοση. Η μελέτη εν συνεχεία αυτών των υλικών ως προς την ικανότητά τους να φωτοκαταλύουν χημικές ενώσεις-ρύπους, ως επί το πλείστον εκπονήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα και με συνθήκες οι οποίες απείχαν πολύ από τις συνθήκες περιβάλλοντος. Περιορισμένες είναι οι μελέτες φωτοκαταλυτών οι οποίες έλαβαν χώρα σε συνθήκες παρόμοιες με του περιβάλλοντος και ακόμη λιγότερες οι μελέτες εκείνες που βρήκαν άμεση εφαρμογή σε πραγματικές συνθήκες. Ιδιαίτερα στο τμήμα εκείνο των περιβαλλοντικών εφαρμογών που αφορούν τους ατμοσφαιρικούς ρύπους οι βιβλιογραφικές αναφορές και μελέτες είναι περιορισμένες και εντοπίζονται κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα.

Ο τομέας εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας στους αέριους ρύπους αποτελεί ένα πεδίο μη κορεσμένο και ανοιχτό προς μελέτη ιδίως στην κλίμακα των εφαρμογών σε πραγματικές συνθήκες. Χρησιμοποιώντας η βιομηχανία δομικών υλικών όλη αυτήν την τεχνογνωσία της φωτοκατάλυσης η οποία αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια παρασκεύασε υλικά τα οποία πλέον της προφανής χρήσης τους θα μπορούσαν να συνδράμουν στην βελτίωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας, φωτοκαταλύοντας ατμοσφαιρικούς ρύπους. Στην παρούσα εργασία γίνεται μελέτη ορισμένων εκ των βιομηχανικών αυτών υλικών με σκοπό τη διερεύνηση της συνεισφοράς τους στην ελάττωση των ατμοσφαιρικών ρύπων κάτω από μια ποικιλία περιβαλλοντικών συνθηκών, αλλά και των μειονεκτημάτων που μπορεί να έχει η εφαρμογή τους σε

πραγματικές συνθήκες. Σημαντικό μέρος της πειραματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Προγράμματος PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment) (GRD1-2001-40449).

1. Στόχος και δομή της διατριβής

Η ανάγκη για την ανεύρεση μεθόδων περιβαλλοντικής αποκατάστασης έχει αποτελέσει ένα σημαντικό πεδίο έρευνας τις τελευταίες δεκαετίες. Η κατάλυση υπό την επίδραση του φωτός, *φωτοκατάλυση*, αποτέλεσε και αποτελεί μια από τις σημαντικότερες τεχνολογίες αντιμετώπισης περιβαλλοντικών προβλημάτων. Εκτός από το ευρύ φάσμα εφαρμογών, το σημαντικότερο κριτήριο που καθιστά την φωτοκατάλυση ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδο είναι η χαμηλή ενεργειακή απαίτηση με ταυτόχρονη υψηλή αποτελεσματικότητα.

Οι μηχανισμοί φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 έχουν εντατικά μελετηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα. Υπάρχουν όμως σημαντικά περιθώρια μελέτης υλικών επεξεργασμένα με TiO_2 , τα οποία απαντώνται σε καθημερινές εφαρμογές και δραστηριότητες. Υλικά δόμησης επεξεργασμένα με TiO_2 μπορούν να οδηγήσουν σε φωτοαποδόμηση ατμοσφαιρικών ρύπων κάτω από προϋποθέσεις. Καθώς τα υλικά αυτά είναι άμεσα εκτεθειμένα σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι σημαντική η μελέτη αλληλεπίδρασης του υλικού με το περιβάλλον. Δηλαδή, ο τρόπος που επιδρούν οι περιβαλλοντικές συνθήκες στις ιδιότητές του αλλά παράλληλα και το πως η φωτοκαταλυτική του δράση μπορεί να επηρεάσει τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Οι στόχοι της παρούσας διατριβής μπορούν να οριοθετηθούν ως εξής:

- μελέτη τριών κατηγοριών εμπορικών δομικών υλικών επεξεργασμένα με διαφορετικούς τύπους TiO_2 ως προς την δυνατότητα τους να αποδομούν ατμοσφαιρικούς ρύπους (NO_x , Βενζόλιο, Τολουόλιο).
- μελέτη των φωτοκαταλυτικών τους ιδιοτήτων σε περιβαλλοντικούς θαλάμους με προσομοίωση πραγματικών συνθηκών

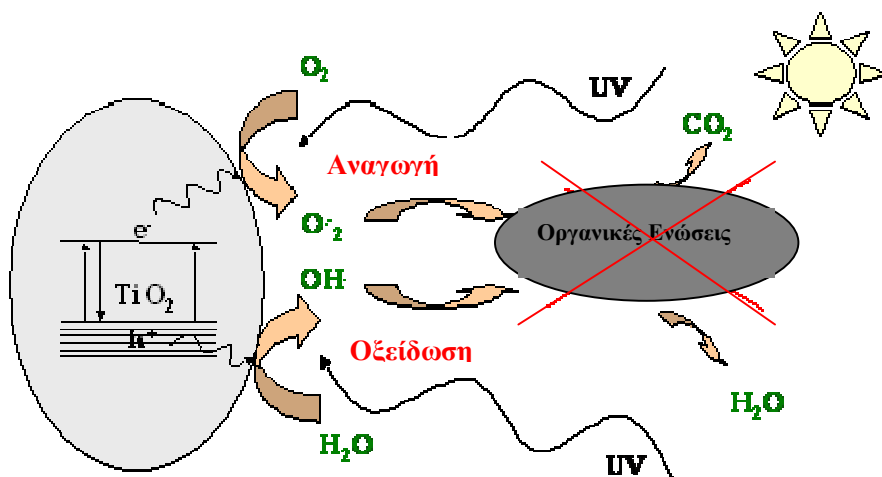
- εφαρμογή αναλυτικών τεχνικών προσδιορισμού αέριων ρύπων καθώς και τεχνικών ανάλυσης επιφανειών με σκοπό την κατανόηση των μηχανισμών αποδόμησης
- μελέτη επίδρασης ατμοσφαιρικών συνθηκών (T, RH) και αέριων χημικών μειγμάτων στις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες.
- μελέτη σχηματισμού παραπροϊόντων κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής τους δράσης
- εφαρμογή και μελέτη της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς επιλεγμένων υλικών σε πραγματικές συνθήκες
- μελέτη διάρκειας των φωτοκαταλυτικών τους ιδιοτήτων

Πέντε (5) βασικοί άξονες καθορίζουν τη δομή της εργασίας:

1. Βιβλιογραφική ανασκόπηση των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την χρήση της φωτοκατάλυσης ως μέσω αποδόμησης ρύπων
2. Επιλογή των υπό μελέτη δομικών υλικών με βάση τις προτάσεις ειδικευμένων στο χώρο βιομηχανιών
3. Εργαστηριακή μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών σε περιβαλλοντικούς θαλάμους
4. Εφαρμογή και μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων σε πραγματική κλίμακα
5. Μελέτη διατήρησης των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων (γήρανσης)

2. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δράσης

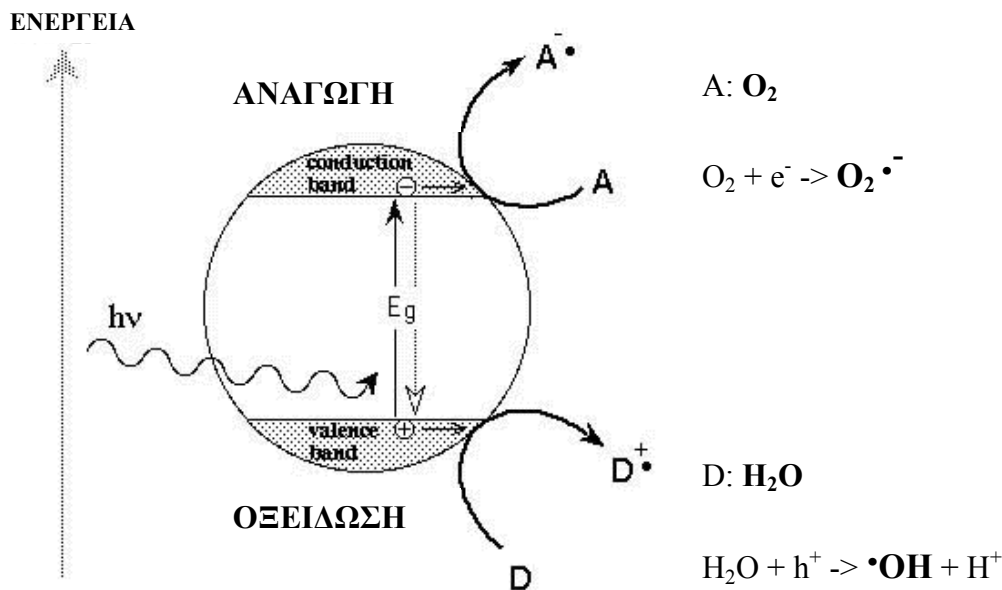
Ένα σημαντικό πεδίο έρευνας και πρακτικής εφαρμογής των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των ημιαγωγικών σωματιδίων αποτελούν τα δομικά υλικά. Η προσθήκη αυτών των σωματιδίων, με κυριότερο το TiO_2 , αποσκοπούν στην αποφυγή συσσώρευσης οργανικών και ανόργανων ρύπων στα τοιχώματα των κτιρίων, που τα καθιστούν αντιαισθητικά, καθώς και βελτίωση του ατμοσφαιρικού αέρα στον περιβάλλοντα χώρο λόγω οξείδωσης των ρύπων κατά την επαφή τους στο φωτοκαταλυτικό υλικό.



Σχήμα 2.1 Απομάκρυνση οργανικών ρύπων με χρήση TiO_2 και ηλιακής ακτινοβολίας

Όταν στον ημιαγωγό προσπέσουν φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα (Band gap: E_g), τότε ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους (Valence Band: VB) του ημιαγωγού διεγείρονται στην ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band: CB) δημιουργώντας ζεύγος αντίθετα φορισμένων φορτίων: τα φωτοηλεκτρόνια (e^-_{CB}) και τις θετικές οπές (h^+_{VB}).

Στη συνέχεια τα e^-_{CB} κι οι h^+_{VB} μπορούν να ακολουθήσουν δύο πορείες: είτε μεταφέρονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού όπου μπορούν να αντιδράσουν με προσροφημένα μόρια δέκτες και δότες ηλεκτρονίων αντίστοιχα, σχηματίζοντας ισχυρά οξειδωτικά, είτε μπορεί να γίνει επανασύνδεση (recombination) των φορτίων με ταυτόχρονη απελευθέρωση θερμότητας (σχ.2.2).



Σχήμα 2.2. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενός ημιαγωγού ελέγχεται από τρεις βασικούς παράγοντες (Kaneko & Okura 2002):

α) Την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Ο παράγοντας αυτός εξαρτάται κυρίως από την δομή του ημιαγωγού (κρυσταλλικό πλέγμα, μέγεθος σωματιδίων, υφή επιφάνειας κ.α).

β) Το ρυθμό μεταφοράς των e^- , h^+ φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού και οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τα προσροφημένα μόρια.. Ο παράγοντας αυτός σχετίζεται κυρίως με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του ημιαγωγού, το δυναμικό των e^-_{CB} και των h^+_{VB} καθώς και το δυναμικό των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τα προσροφημένα μόρια.

γ) Το ρυθμό ή την πιθανότητα επανασύνδεσης των φορτίων. Ο παράγοντας αυτός ο οποίος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις κρυσταλλικές ατέλειες του πλέγματος, την κρυσταλλική φάση, την ύπαρξη ρωγμών ή γενικότερα άλλων επιφανειακών ατελειών.

Η απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, η οποία ορίζεται ως κβαντική απόδοση (quantum yield), μπορεί να δοθεί από την ακόλουθη σχέση:

$$\Phi \propto \frac{K_{CT}}{K_{CT} + K_R} \quad (2.1)$$

όπου η κβαντική απόδοση του φωτοκαταλύτη (Φ) είναι ανάλογη του ρυθμού μεταφοράς των επαγόμενων φορτίων (charge transfer processes) (k_{CT}) και αντιστρόφως ανάλογη του αθροίσματος του ρυθμού μεταφοράς των επαγόμενων φορτίων (k_{CT}) και του ρυθμού επανασύνδεσής τους (recombination rate) (k_R) (Seprone 2002, Ishibashi et al. 2000)

Στην ιδανική περίπτωση όπου δεν θα λάμβανε χώρα επανασύνδεση των φορτίων η κβαντική απόδοση θα είχε την ιδεατή τιμή 1. Παρόλα αυτά, σε πραγματικά φωτοκαταλυτικά συστήματα η επανασύνδεση των φορτίων αποτελεί γεγονός γι αυτό πάντα η απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι μικρότερη της μονάδας.

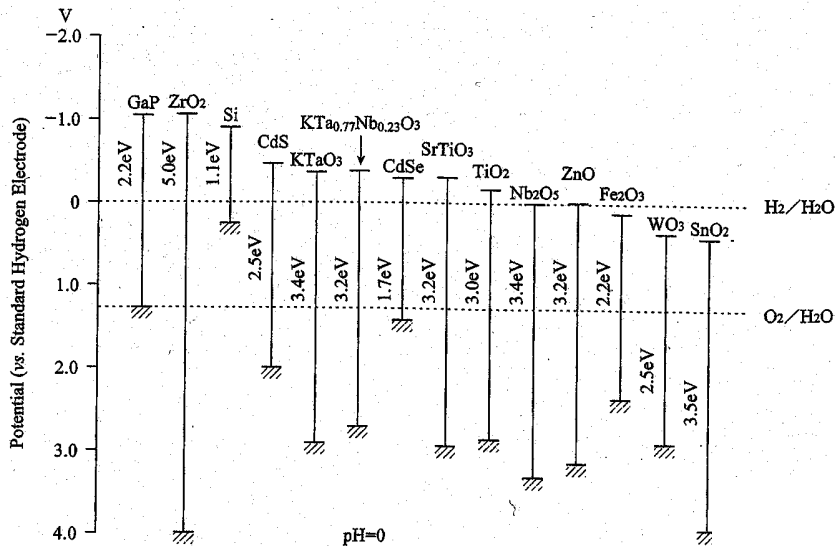
Είναι φανερό ότι η μείωση της τάσης επανασύνδεσης των φορτίων μπορεί να προκαλέσει σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας ενός ημιαγωγού. Αυτό μπορεί κυρίως να επιτευχθεί με ρύθμισή των χαρακτηριστικών της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη, όπως π.χ με την προσθήκη μετάλλοκατιόντων, τα οποία δρουν ως παγίδες των φωτοηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο εμποδίζεται η επανασύνδεσή τους ενώ παράλληλα ενισχύει την ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνεια του ημιαγωγού και την αποτελεσματικότερη αντίδραση με τα μόρια δότες/δέκτες e^- προς σχηματισμό δραστικών μορφών (Seprone 1997, Linsebingler et al. 1995, Fox et al. 1993, Mimic et al. 1993)

3. Φωτοκατάλυση με Διοξείδιο του Τιτανίου

3.1 Ιδιότητες και δομή του TiO_2

Τα φωτοκαταλυτικά υλικά είναι κυρίως οξειδία των μετάλλων, άλλα εκ των οποίων οξειδώνουν εκλεκτικά ορισμένες ενώσεις και άλλα που δρουν φωτοκαταλυτικά σε ένα ευρύ αριθμό ενώσεων. Μερικά από τα ημιαγωγικά υλικά τα οποία έχουν μελετηθεί για την φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα είναι τα: TiO_2 , WO_3 , ZnO , ZrO_2 , Ta_2O_5 κ.α.

Στο σχήμα 3.1.1 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα μερικών από τα ημιαγωγικά υλικά.



Σχήμα 3.1.1 Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγώγιμων υλικών

Πηγή: Fujishima et al. 1999

Η ικανότητα ενός ημιαγωγού να φωτοκαταλύει ενώσεις που προσροφούνται στην επιφάνεια του εξαρτάται από ενεργειακές θέσεις των στοιβάδων του καθώς και από το δυναμικό οξειδοαναγωγής της προσροφημένης ένωσης. Το δυναμικό των ενώσεων δεκτών e^- θα πρέπει να είναι χαμηλότερο (περισσότερο θετικό) από την στοιβάδα αγωγιμότητας ενώ των δοτών μεγαλύτερο (περισσότερο αρνητικό) της στοιβάδας σθένους του ημιαγωγού (Linseblinger 1995).

Έχει αποδειχθεί από ένα μεγάλο αριθμό επιστημονικών εργασιών ότι το TiO_2 αποτελεί έναν εξαιρετικό ημιαγωγό για την αποδόμηση οργανικών και ανόργανων ενώσεων τόσο στην αέρια όσο και στην υδατική φάση (Litter et al. 1999, Demeestere et al.. 2003, Chen et al. 1997, Dalton et al. 2002, Fujishima et al. 2000).

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του έναντι των άλλων ημιαγωγών είναι:

- α) Η μεγάλη διαθεσιμότητα του υλικού β) Η χαμηλή ως ανύπαρκτη τοξικότητα γ) Η μεγάλη του σταθερότητα (αδρανές) δ) Το χαμηλό κόστος ε) ενεργοποιείται και δρα σε συνθήκες περιβάλλοντος (χαμηλό ενεργειακό κόστος). Αλλά το σημαντικότερο

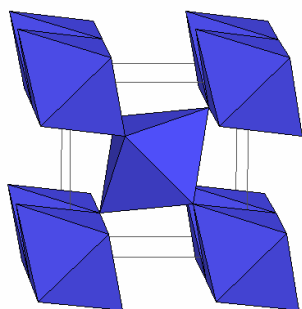
πλεονέκτημα του που το καθιέρωσε ως την πιο σύγχρονη «Προχωρημένη Οξειδωτική Μέθοδο Αντιρρύπανσης» αποτελεί η ιδιαίτερα υψηλή απόδοση του στην αποδόμηση οργανικών και ανόργανων ενώσεων (Ao et al. 2005, Maltby et al. 2005, Sakkas et al. 2004, Jo et al. 2002, Zhang et al. 2001, Cao et al. 2000, Hashimoto et al. 2000, Jacoby et al. 1996, Matsubara et al. 1995, Hoffman et al. 1995, Sopyan et al. 1994). Επίσης, η φωτοκαταλυτική του δράση έχει βρει πεδία εφαρμογής και σε άλλους τομείς όπως καταστροφή βακτηρίων και ιών, αδρανοποίηση καρκινικών κυττάρων, αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων κ.α (Ireland et al.. 1993, Sakai et al. 1995, Gerischer et al. 1992)

Το TiO_2 απαντάται σε τρεις κρυσταλλικές μορφές: α) το ρουτίλιο (rutile), το οποίο είναι σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες και για το λόγο αυτό απαντάται συνήθως σε πυριγενή πετρώματα β) τον ανατάση (anatase), ο οποίος είναι σταθερός σε χαμηλές θερμοκρασίες (σε υψηλή θερμοκρασία μετατρέπεται σε ρουτίλιο) και γ) τον μπρουκίτη (brookite), ο οποίος συνήθως απαντάται σε ανόργανα υλικά (Tatsuma et al. 1999, Kikuchi et al. 1997) Οι συνηθέστερες δομές είναι αυτές του ανατάση και του ρουτιλίου. Τα σημαντικότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αυτών των δυο μορφών παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1. Η δομή του ανατάση είναι αυτή που εμφανίζει την υψηλότερη φωτοδραστικότητα. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό ενεργειακό χάσμα των δυο δομών (3.0 eV για το ρουτίλιο και 3.2 eV για τον ανατάση) καθώς και στην διαφορετική κρυσταλλική δομή τους. Η διαφορά των 0.2 eV, σημαίνει ότι η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση βρίσκεται σε μεγαλύτερο ενεργειακό επίπεδο από το αντίστοιχο του ρουτιλίου επομένως διαθέτει και μεγαλύτερη αναγωγική δύναμη (Fujishima et al. 1999)

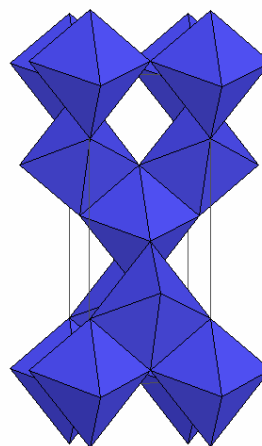
Η δομή του ανατάση και του ρουτιλίου μπορεί να αποδοθεί από αλυσιδωτά TiO_6 οκτάεδρα. Οι δυο κρυσταλλικές δομές διαφέρουν τόσο στην παραμόρφωση όσο και στον τρόπο συναρμολόγησης των οκταέδρων. Όπως φαίνετε από το σχήμα 3.1.2 κάθε ιόν Ti^{4+} περιβάλλετε από ένα οκτάεδρο από έξι O^{2-} . Οι αποστάσεις Ti-Ti είναι μεγαλύτερες στον ανατάση σε αντίθεση με τις αποστάσεις Ti-O όπου είναι μικρότερες από του ρουτιλίου. Στη δομή του ρουτιλίου κάθε οκτάεδρο είναι σε επαφή με 10 γειτονικά οκτάεδρα ενώ στον ανατάση με οκτώ. Αυτές οι διαφορές στην κρυσταλλική δομή προκαλούν διαφοροποιήσεις στην πυκνότητα της μάζας καθώς και στην ενεργειακή κατάσταση των δυο μορφών του TiO_2 (Linsebingler et al. 1995).

Πίνακας 3.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ρουτίλιου και ανατάση

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΡΟΥΤΙΛΙΟ	ΑΝΑΤΑΣΗΣ
Ενεργειακό χάσμα (E_g)	3.02 eV	3.23 eV
Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού (ΔG_f°)	-212.6 Kcal mol ⁻¹	-211.4 Kcal mol ⁻¹
Ευκινησία ηλεκτρονίων κατά Hall	0.1 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	4-20 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Πυκνότητα ρ (25°C)	4.250 g cm ⁻³	3.894 g cm ⁻³
Δείκτης διάθλασης (633 nm)	2.8	2.5
Απόσταση δεσμού Ti-O	1.959 Å	1.917 Å
Σημείο τήξης	1858°C	Σε υψηλές T°C → Ρουτίλιο
Διηλεκτρική σταθερά	114	31



(α)



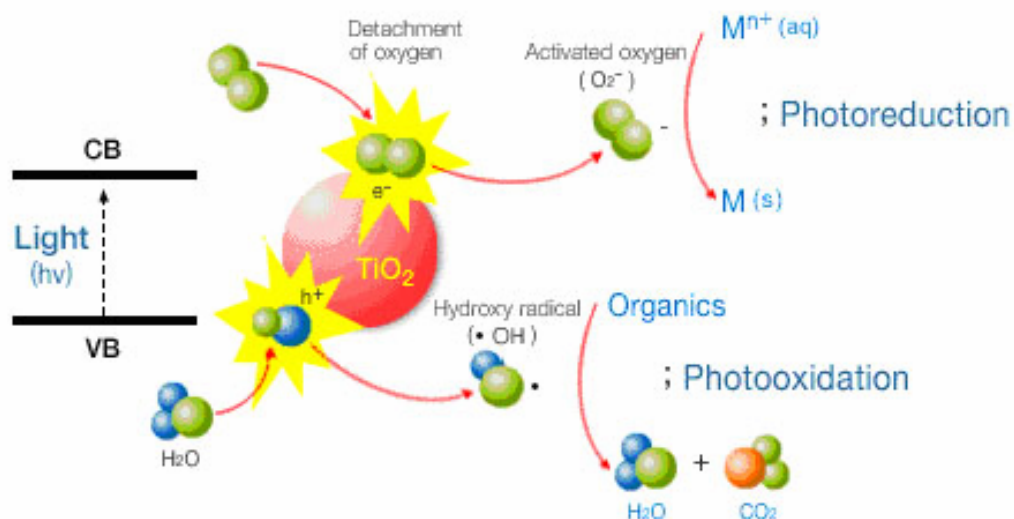
(β)

Σχήμα 3.1.2 Κρυσταλλική δομή ρουτίλιου (α) και ανατάση (β)

Πηγή: Fujishima et al. 1999

3.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης TiO_2

Μια γενική περιγραφή του μηχανισμού φωτοκατάλυσης στο TiO_2 δίνεται στο σχήμα 3.2.1



Σχήμα 3.2.1 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης στο TiO_2

Όπως φαίνεται από το σχήμα 3.2.1 η έναρξη του μηχανισμού φωτοκατάλυσης του TiO_2 πραγματοποιείται με την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα ($E_{h\nu} > E_g$). Τότε e^- από την ζώνη σθένους του ημιαγωγού διεγείρονται στην ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα την δημιουργία θετικών οπών και ελεύθερων e^- στην ζώνη σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα. Τα αντίθετα αυτά φορτία μπορούν είτε να επανασυνδεθούν (recombination), μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική είτε να μεταφερθούν στην επιφάνεια όπου μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες (Hoffman et al. 1995, Fujishima et al. 2000)

Πιο αναλυτικά η πορεία σχηματισμού των ενδιάμεσων ριζών είναι η ακόλουθη (Maira et al. 2001): Τα e^- τα οποία έχουν διεγερθεί στην στοιβάδα αγωγιμότητας μπορούν να παγιδευτούν από κατιόντα Ti^{+4} στο κρυσταλλικό πλέγμα (στην επιφάνεια ή εσωτερικά) σύμφωνα με την αντίδραση:



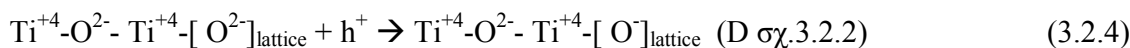
Τα επιφανειακά κατιόντα $\text{Ti}^{+3}_{(\text{surface})}$ αλληλεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια O_2 προς σχηματισμό υπεροξειδικών ιόντων (O_2^-) σύμφωνα με την αντίδραση:



Το O_2^- έχει μεγάλο χρόνο ζωής αφού μπορεί εύκολα να πρωτονιώνεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού σχηματίζοντας ρίζες υπεροξειδίου του υδρογόνου (O_2H^\cdot) σύμφωνα με την αντίδραση (Isibashi et al. 1998)



Οι θετικές οπές οι οποίες έχουν σχηματιστεί στην ζώνη σθένους μπορούν να παγιδευτούν στην επιφάνεια του καταλύτη είτε αντιδρώντας με ιόντα οξυγόνου πλέγματος (lattice) σύμφωνα με την αντίδραση:

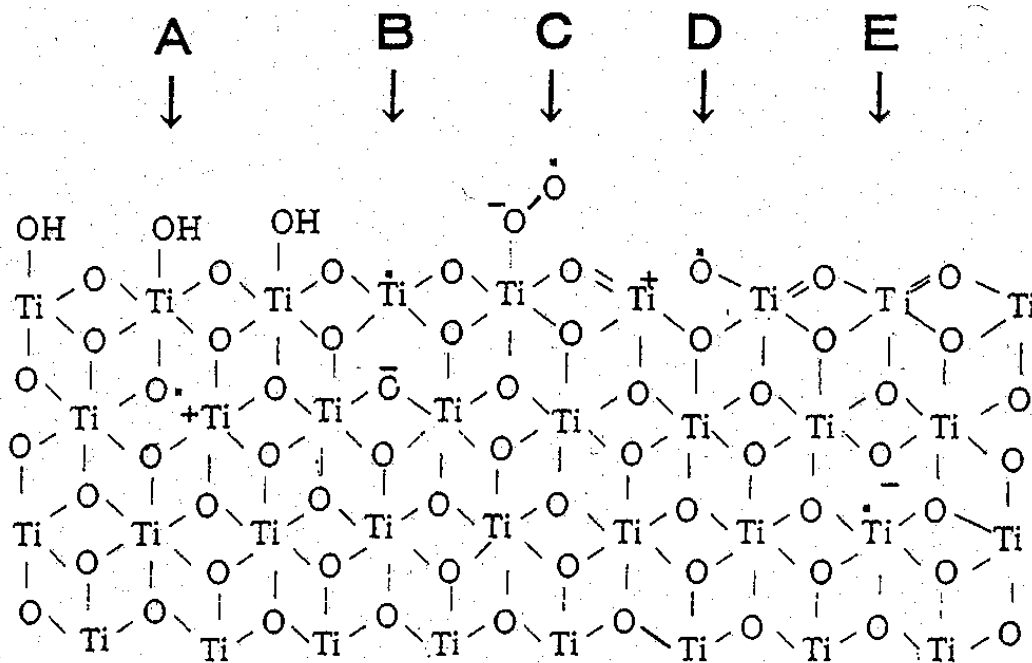


είτε με τις υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια προς ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot):



Επίσης οι θετικές οπές μπορούν να σταθεροποιηθούν από τα επιφανειακά ιόντα OH^- σε lattice οξυγόνο κάτω από την επιφάνεια:





Σχήμα 3.2.2. Χημική δομή των σχηματιζόμενων ριζών στο TiO_2

Πηγή: Nakaoka et al. 1997

3.3 Απόδοση φωτοκαταλυτικού μηχανισμού TiO_2 .

Από την περιγραφή των παραπάνω μηχανισμών αποδεικνύεται ότι η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού του TiO_2 , δηλαδή η μετατροπή της ενέργειας του φωτός σε χημική, εξαρτάται από δυο κυρίως διαδικασίες: Την επανασύνδεση των φορτίων και το ρυθμό μεταφορά τους στην επιφάνεια προς δημιουργία ισχυρών οξειδωτικών.

Οι προσπάθειες για αύξηση της απόδοσης εστιάζονται στην ρύθμιση αυτών των παραγόντων. Οι σημαντικότεροι ρυθμιστές είναι:

α) ο τρόπος παρασκευής (επιφανειακά χαρακτηριστικά) και το μέγεθος των σωματιδίων του TiO_2 , β) η χημική τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος (προσθήκη μεταλλοκατιόντων, προσθήκη δεκτών e^- όπως H_2O_2 κ.α) και γ) ο περιορισμός απενεργοποίησης του καταλύτη.

Με την κατάλληλη χρήση των παραπάνω διεργασιών μπορεί να αυξηθεί σημαντικά η φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO_2 καθώς μπορεί να επιτευχθεί: μείωση της τάσης επανασύνδεσης των φορτίων, αύξηση της συγκέντρωσής τους στην επιφάνεια,

αποτελεσματικότερη απορρόφηση φωτονίων και ελάττωση του φράγματος δυναμικού κατά την διεργασία μεταφοράς των οξειδωτικών στα μόρια στόχους (Kaneko & Okura 2002)

3.3.1 Μέγεθος σωματιδίων TiO_2

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα του TiO_2 επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος των σωματιδίων. Η ενεργή επιφάνεια του καταλύτη αυξάνεται καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του καταλύτη καθώς μεγαλύτερος αριθμός μορίων μπορούν να αντιδράσουν με τα ζεύγη φορτίων e^-_{CB} και h^+_{VB} . Επίσης, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, οι δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του υπόκεινται σε σημαντικές διαφοροποιήσεις επηρεάζοντας θετικά την δράση του καταλύτη (Zhao et al. 2003, Cao et al. 1999, Liegel et al. 1995).

Σύμφωνα με την εργασία Maira et al. 2001 κατά την φωτο-οξείδωση του τολουολίου, δυο διαφορετικοί μηχανισμοί μπορούν να λάβουν χώρα ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων. α) Για πολύ μικρά σωματίδια ($< 6 \text{ nm}$), έχει παρατηρηθεί πλήρης οξείδωση του τολουολίου σε CO_2 και H_2O ενώ β) για σωματίδια μεγέθους μεγαλύτερου των 10 nm μερική οξείδωση προς βενζαλδεΐδη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα πολύ μικρά σωματίδια ($< 6 \text{ nm}$) οι θετικές οπές (h^+_{VB}) παγιδεύονται από οξυγόνο πλέγματος κάτω από την επιφάνεια σχηματίζοντας $\text{Ti}^{+4}-[\text{O}^-]_{\text{lattice}}-\text{Ti}^{+4}-\text{OH}^-$ (αντίδραση 6 §3.2). Αντιθέτως, στα μεγαλύτερα ($> 10 \text{ nm}$) σταθεροποιούνται στην επιφάνεια σχηματίζοντας $\text{Ti}^{+4}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{+4}-[\text{O}^-]_{\text{lattice}}$, όπου η παρουσία του $[\text{O}^-]_{\text{lattice}}$ στην επιφάνεια του καταλύτη σχετίζεται άμεσα με την παραγωγή της βενζαλδεΐδης.

Επίσης, η αναλογία των ακραίων και γωνιακών ατόμων Ti^{+4} και O^{2-} προς τα ενδιάμεσα αυξάνει με την ελάττωση του μεγέθους του σωματιδίου. Επομένως, τα πολύ μικρά σωματίδια που διαθέτουν περισσότερες ακραίες και γωνιακές θέσεις, ευνοούν τον σχηματισμό Ti^{3+} (αντίδραση 1 §3.2) τα οποία αντιδρούν σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2), (3) §3.2 με τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου σχηματίζοντας υπεροξειδικά ιόντα O^{2-} και ρίζες HO_2 . Στο σχηματισμό των παραπάνω χημικών παραγόντων οφείλεται σε μεγάλο βαθμό η πολύ καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των μικρότερων TiO_2 σωματιδίων.

3.3.2 Χημική Τροποποίηση της κρυσταλλικής δομής του TiO_2

Η προσθήκη μεταλλοκατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 μπορεί να προκαλέσει αποτελεσματικότερο και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, διαχωρισμό των φορτίων (παρεμπόδιση επανασύνδεσης) ενώ παράλληλα επιφέρει ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνεια όπου αντιδρούν αποτελεσματικότερα προς σχηματισμό δραστικών οξειδωτικών (Raskó et al. 2004, Litter et al. 1999, Sclafani 1997, Choi et al. 1994, Fox et al. 1993).

Το ενεργειακό επίπεδο των μετάλλων που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να βρίσκεται ανάμεσα στην ζώνη σθένους και την ζώνη αγωγιμότητας του καταλύτη. Η ύπαρξη ενεργειακών επιπέδων ανάμεσα στις δυο ζώνες έχει ως αποτέλεσμα τον ευκολότερο διαχωρισμό των φορτίων αλλά παράλληλα και την μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος προς το ορατό.

Συγκριτική μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της ακεταλδεύδης σε καταλυτικό σύστημα $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ και στο αντίστοιχο με προσθήκη λευκόχρυσου (Pt) ($\text{Pt-TiO}_2/\text{SiO}_2$), έδειξε 10% ισχυρότερη αποδόμηση του ρύπου στο χημικά τροποποιημένο σύστημα (Zhao et al. 2003). Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν με την προσθήκη αργύρου (Ag) και χρυσού (Au) σε νανοδομημένα υμένα TiO_2 . Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση των οργανικών ρύπων αυξήθηκε κατά 3 φορές για την περίπτωση εμπλουτισμού με Ag ενώ αύξηση 100% παρατηρήθηκε στην φωτοκαταλυτική απόδοση στην περίπτωση της προσθήκης Au.

Έχει ακόμα αναφερθεί η επίδραση της εισαγωγής μετάλλου στο σχηματισμό και σταθεροποίηση ενεργών τύπων οξυγόνου. Όπως έχει αναφερθεί (§3.2) οι θετικές οπές μπορούν να παγιδευτούν από τα οξυγόνα πλέγματος σχηματίζοντας O^- . Με την επίδραση της UV ακτινοβολίας το O^- αντιδρά με το μοριακό οξυγόνο σχηματίζοντας O_3^- (ozonide ion). Η μορφή αυτή είναι πολύ ασταθής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και γι αυτό δεν ανιχνεύεται στη δομή του TiO_2 κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Όταν όμως προστεθεί Pt, παρατηρείται η ύπαρξη O_3^- ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία Pt στο σύστημα ευνοεί την σταθεροποίηση του O_3^- . Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η οξείδωση του CO σύμφωνα με την

αντίδραση 7 η οποία δεν είναι εφικτή όταν χρησιμοποιείται TiO_2 αντί Pt/TiO_2 (Kaneko & Okura 2002)



Όμως πρέπει να αναφερθεί ότι η προσθήκη μεταλλοκατιόντων δεν έχει πάντα συνεργική δράση στην απόδοση μιας αντίδρασης αλλά έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις όπου δρουν ανασταλτικά στον μηχανισμό φωτοκατάλυσης. Για παράδειγμα η προσθήκη Ag και Pt στο κρυσταλλικό πλέγμα του ρουτιλίου έχει ευεργετικές συνέπειες σε αντίθεση με τον ανατάση όπου δρα ανασταλτικά (Sclafani et al. 1997). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αντί η μεταφορά e^- στο μέταλλο να αυξάνει την φωτοκαταλυτική απόδοση καθώς δρα ανασταλτικά ως προς την επανασύνδεση των φορτίων, σε αυτή την περίπτωση είναι επιβλαβής καθώς λιγότερα e^- είναι διαθέσιμα για την αναγωγή του προσροφημένου O_2 προς O_2^- .

Η προσθήκη ενώσεων δεκτών e^- (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ κ.α) αποτελεί μια ακόμα προσπάθεια αύξησης της φωτοκαταλυτικής δράσης του καταλύτη. Για παράδειγμα η προσθήκη H_2O_2 αύξησε την παραγωγή ριζών OH^\cdot από 4% σε 22% (Sun and Bolton 1996) σύμφωνα με την αντίδραση $e^-_{cb} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\cdot + \text{OH}^-$

Όμως και σε αυτήν την περίπτωση η προσθήκη του H_2O_2 κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να δράσει ανασταλτικά στο μηχανισμό κατάλυσης καθώς συναγωνίζεται με τις υπό κατάλυση ενώσεις τα e^- της στοιβάδας αγωγιμότητας (Dillert et al. 1996).

Είναι, λοιπόν, φανερό το πόσο πολύπλοκη είναι η φωτοκαταλυτική διαδικασία καθώς η απόδοση της αποτελεί συνδυασμό πολλών παραγόντων. Ο ίδιος παράγοντας κάτω από διαφορετικές συνθήκες μπορεί να δράσει συνεργικά ή ανασταλτικά στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

3.3.3 Απενεργοποίηση του καταλύτη

Η απενεργοποίηση του καταλύτη αποτελεί ένα σύνηθες πρόβλημα κατά τη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Τη σημαντικότερη αιτία αποτελεί η παραγωγή και η ισχυρή προσρόφηση ενδιάμεσων προϊόντων στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του καταλύτη λόγω ατελούς φωτοαποδόμησης των ρύπων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη

μείωση της φωτοκαταλυτικής του απόδοσης (Rao et al. 2004, Hager et al. 1998, Mendez et al. 1998, Sopyan et al. 1996)

Σύμφωνα με το μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, η σταθερότητα και η φωτοδραστικότητα ενός καταλύτη επηρεάζεται άμεσα από το είδος και την ποσότητα των υδροξυλομάδων. Κατά τη διάρκεια μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης οι υδροξυλομάδες στην επιφάνεια του καταλύτη ελαττώνονται με παράλληλη μείωση της απόδοσης του. Για παράδειγμα, παρατηρήθηκε ότι σε πείραμα φωτοκατάλυσης τολουολίου, δεν ανιχνεύθηκαν υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια μετά την απενεργοποίηση του καταλύτη (Zhao 2003).

Οι τρόποι αντιμετώπισης της απενεργοποίησης του καταλύτη έχουν ως στόχο τον περιορισμό του σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων και την επαναδημιουργία υδροξυομάδων, με καύση των προσροφημένων στοιχείων άνθρακα και με έκπλυση της επιφάνειας με νερό αντίστοιχα (Nimlos et al. 1996, Peral et al. 1992, Cao et al. 2000)

4. Επίδραση εξωτερικών παραγόντων

Μέχρι στιγμής περιγράφηκε το πως επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη (δομικά, χημικά, ενεργειακά) την απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Σημαντικό ρόλο όμως στην απόδοση αλλά και τους μηχανισμούς των αντιδράσεων φωτοκαταλυτικής οξειδωσης έχουν και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις. Παράγοντες όπως η υγρασία, η θερμοκρασία, η ακτινοβολία, η συγκέντρωση αλλά και τα είδη των χημικών ενώσεων διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα (Kim et al. 2002, Einaga et al. 2002, Hermann et al. 1995).

Πολλές εργασίες έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό τον εντοπισμό του βαθμού, αλλά και του μηχανισμού επίδρασης των παραπάνω παραγόντων στην απόδοση της φωτοκατάλυσης. Στις περισσότερες από αυτές χρησιμοποιούνται ρύποι οι οποίοι είναι τυπικοί για εσωτερικό, αλλά και εξωτερικό περιβάλλον (π.χ οξείδια του αζώτου, τολουόλιο, φορμαλδεΰδη κ.α).

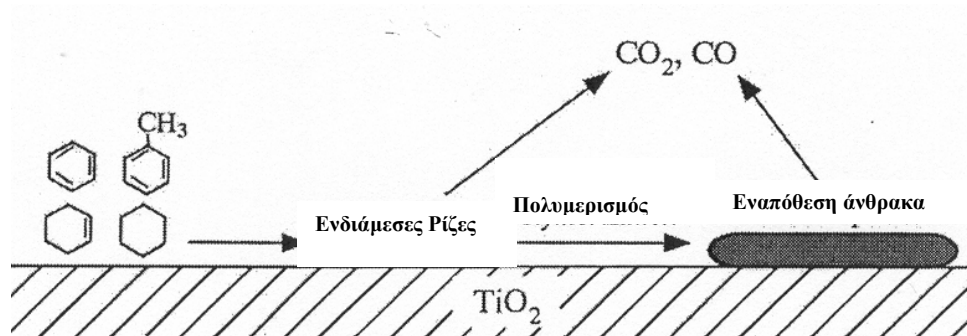
4.1 Υγρασία

Το TiO_2 μπορεί να ενυδατώνεται πολύ εύκολα λόγω του επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα του. Το νερό είτε προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη είτε διασπάται σχηματίζοντας δυο ξεχωριστές υδροξυλικές ομάδες. Οι ομάδες αυτές αλλά και τα προσροφημένα μόρια του νερού αποτελούν παγίδες θετικών οπών, σχηματίζοντας στην επιφάνεια του καταλύτη OH . Αυτές με την σειρά τους μπορούν να οξειδώσουν οργανικά και ανόργανα μόρια καθώς και παράγωγά τους.

Η επίδραση των μορίων νερού στη φωτοκαταλυτική οξείδωση εξαρτάται από δυο παράγοντες α) την ποσότητα του νερού και β) το είδος και τη συγκέντρωση των ενώσεων. Σε έλλειψη υγρασίας η φωτοκαταλυτική οξείδωση κάποιων ενώσεων αναστέλλεται ενώ από την άλλη υπερβολική παρουσία υδρατμών ελαττώνει τον ρυθμό αποδόμησης καθώς τα προσροφημένα μόρια νερού καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην περίπτωση αυτή τα μόρια του νερού δρουν ανταγωνιστικά με τα μόρια του ρύπου ως προς την κατάληψη των ενεργών θέσεων, όμως λόγω της ισχυρής υδροφιλικότητας του TiO_2 υπάρχει προτίμηση στην προσρόφηση των μορίων νερού με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού οξείδωσης.

Η έλλειψη ή η περίσσεια νερού δεν έχει την ίδια επίδραση σε όλες τις ενώσεις. Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι ο ρυθμός φωτοκατάλυσης των τολουολίου, βενζολίου και κυκλοεξανίου αυξάνει με την αύξηση της υγρασίας (Einaga et al. 2002). Στη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης αυτών των ενώσεων σχηματίζονται ενδιάμεσα οργανικά προϊόντα τα οποία εναποτίθενται στην επιφάνεια του καταλύτη.

Οι OH , που προέρχονται από τα προσροφημένα μόρια νερού, αποικοδομούν αυτά τα προϊόντα προς CO και CO_2 αναγεννώντας τον καταλύτη και αυξάνοντας το ρυθμό φωτοκατάλυσης (σχήμα 4.1.1). Σε περίπτωση που αυτές οι αντιδράσεις λάβουν χώρα σε περιβάλλον χωρίς υγρασία, τότε αφού καταναλωθούν όλες οι υδροξυλομάδες στην επιφάνεια του καταλύτη, δε θα μπορούν να δημιουργηθούν άλλες OH .



Σχήμα 4.1.1 Πορεία αποδόμησης υδρογονανθράκων

Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εναπόθεσης οργανικών προϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη τα οποία καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις έχοντας ως αποτέλεσμα την αδρανοποίηση του δηλαδή την ελαχιστοποίηση του ρυθμού φωτοκατάλυσης.

Αντίθετα στην περίπτωση του κυκλοεξανίου η αύξηση της υγρασίας είχε παρεμποδιστικό ρόλο στον ρυθμό φωτοκατάλυσης του. Όταν η φωτοκαταλυτική του οξείδωση λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον χωρίς υγρασία, παρατηρήθηκε μικρή μόνο εναπόθεση οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη. Πιθανόν η οξείδωση του δεν πραγματοποιείται από τις ρίζες $\cdot\text{OH}$ αλλά από άλλα οξειδωτικά προς CO_x .

Ο Kim et al. 2002 μελέτησε την επίδραση του νερού στο τριχλωροαιθυλένιο (TCE), την ακετόνη, τη μεθανόλη και το τολουόλιο κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Στο TCE (Wang et al. 1998) καθώς και στη μεθανόλη για χαμηλές τιμές της υγρασίας η επίδραση είναι συνεργική ως προς την αύξηση του ρυθμού κατάλυσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σ' αυτήν την κλίμακα υπάρχει ισορροπία ανάμεσα στην προσρόφηση και στην κατανάλωση (παραγωγή $\cdot\text{OH}$ των μορίων νερού στην επιφάνεια του καταλύτη). Με την αύξηση της υγρασίας αυτή η ισορροπία μετατοπίζεται με αποτέλεσμα περισσότερα μόρια νερού να προσροφούνται στην επιφάνεια, καταλαμβάνοντας ενεργές θέσεις και ελαττώνοντας τον ρυθμό της φωτοκατάλυσης (Raupp et al. 1993). Στην περίπτωση του τολουολίου τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά που βρέθηκαν στην προηγούμενη εργασία. Σ' αυτήν την περίπτωση το νερό δρα ως αναγεννητής του καταλύτη,

αποδομώντας τα ενδιάμεσα προϊόντα οξείδωσης του τολουολίου τα οποία επικάθονται στην επιφάνεια του. Με τον τρόπο αυτό αυξάνει ο ρυθμός της φωτοκατάλυσης. Επίσης, η μελέτη επίδρασης της υγρασίας στη φορμαλδεΰδη έδειξε παρόμοια συμπεριφορά με αυτήν του τολουολίου (Obee et al.1995).

Όμως η επίδραση της υγρασίας στην οξείδωση ενός ρύπου εξαρτάται και από την συγκέντρωσή του. Σε μελέτη επίδρασης της υγρασίας στην αποδόμηση BTEX (Ao et al. 2003) αναφέρεται μείωση του ρυθμού φωτοκατάλυσης αυτών των ενώσεων αυξανόμενης της υγρασίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση των ρύπων ήταν της τάξεως των μερικών ppm, ενώ στην προηγούμενη μελέτη της τάξεως των ppm. Στην περίπτωση αυτή (ppm) ο ανταγωνισμός για τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη είναι χίλιες φορές περισσότερος από ότι σε συγκεντρώσεις ppm με αποτέλεσμα την ελάττωση του ρυθμού αποδόμησης.

Συνοψίζοντας μπορούμε να καταλήξουμε στα εξής συμπεράσματα:

- Όταν η οξείδωση των ρύπων λαμβάνει χώρα από τις $\cdot\text{OH}$ τότε ο ρόλος του νερού είναι η αναγέννηση των υδροξυλομάδων στη επιφάνεια του καταλύτη, οι οποίες καταναλώνονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται $\cdot\text{OH}$, οι οποίες αποδομούν τα οργανικά παραπροϊόντα που επικάθονται στην επιφάνεια του καταλύτη, επαναενεργοποιώντας τον.
- Όταν η οξείδωση των ρύπων συντελείται από άλλα οξειδωτικά, τότε η αύξηση της συγκέντρωσης του νερού έχει ανασταλτικό χαρακτήρα στο ρυθμό της φωτοκατάλυσης.
- Όταν με αύξηση της υγρασίας μετατοπιστεί η ισορροπία προσρόφησης-κατανάλωσης μορίων νερού τότε αυτά δρουν ανταγωνιστικά ως προς τα οργανικά μόρια καταλαμβάνοντας ενεργές θέσεις στον καταλύτη. Με αυτό τον τρόπο παρεμποδίζουν την προσρόφηση τους και κατά συνέπεια περιορίζουν το ρυθμό κατάλυσης. Επίσης σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπου η αύξηση της υγρασίας δρα ανταγωνιστικά και ελαττώνει το ρυθμό αποδόμησης του ρύπου.

4.2 Αρχική συγκέντρωση

Αλλαγή της αρχικής συγκέντρωσης των υπό μελέτη ενώσεων μπορεί να επηρεάσει τον ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξειδωσης τους. Ο τρόπος που επιδρά η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στον ρυθμό οξειδωσής του είναι συνάρτηση των συνθηκών που επικρατούν κατά την διάρκεια της αντίδρασης (π.χ υγρασία) αλλά και του είδους του ρύπου.

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του τολουολίου και του βενζολίου είχε ως αποτέλεσμα την ελάττωση του ρυθμού φωτοκατάλυσης τους σύμφωνα με τους Wang et al. 2000. Αντίθετα σε άλλη μελέτη (Kim et al. 2002) αναφέρεται αύξηση του ρυθμού οξειδωσης του τολουολίου καθώς και των TCE, ακετόνης και μεθανόλης, αυξανομένης της αρχικής συγκέντρωσης. Τα διαφορετικά αποτελέσματα οφείλονται στις διαφορετικές συνθήκες που έλαβε χώρα το κάθε πείραμα. Στην πρώτη περίπτωση η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε ξηρό αέρα (έλλειψη μορίων νερού), ενώ η δεύτερη παρουσία $7.66 \times 10^{-1} \text{ mol m}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$. Η έλλειψη υγρασίας είχε ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του καταλύτη άρα και την ελάττωση του ρυθμού φωτοκατάλυσης.

Στην μελέτη του Wang et al. 1998 (συνθήκες έλλειψης υγρασίας) μελετήθηκε και η συμπεριφορά του DCE (διχλωροαιθυλενίου) όταν μεταβάλλεται η αρχική του συγκέντρωση. Σε αυτήν την περίπτωση, σε αντίθεση με το βενζόλιο και το τολουόλιο, αναφέρθηκε συνεργική δράση της αύξησης της αρχικής συγκέντρωσης στην οξειδωση του ρύπου. Αυτό οφείλεται στη χημική δομή της ένωσης. Οι ρίζες $\cdot\text{Cl}$ που δημιουργούνται από τις χλωριωμένες οργανικές ενώσεις (αντίδραση 4.2.1) και των οποίων η συγκέντρωση είναι συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης της ένωσης, αποτελούν ένα επιπρόσθετο οξειδωτικό μηχανισμό του ρύπου, πλέον της οξειδωτικής δράσης του καταλύτη (αντίδραση 4.2.2)



Παρόμοια αποτελέσματα αύξησης του ρυθμού κατάλυσης με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης έχουν αναφερθεί και για άλλες χλωριωμένες ενώσεις όπως μεθυλοχλωρίδιο (Lu et al. 1995), τριχλωροαιθυλένιο (Kaneko & Okura 2002, Jacoby et al. 1994), τετράχλωροαιθυλένιο και τριχλωροαιθάνιο (Wang et al. 2000). Μάλιστα το φαινόμενο είναι πιο έντονο στις ενώσεις οι οποίες διαθέτουν Η το οποίο μπορεί εύκολα να αποσπαστεί από τις ρίζες $\cdot\text{Cl}$.

Αύξηση του ρυθμού κατάλυσης με παράλληλη αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης αναφέρθηκε για το αιθυλένιο (Obee et al. 1997), τη φορμαλδεϋδη (Noguchi et al. 1998) και το 1-βουτένιο (Cao et al. 1999). Στην περίπτωση του 1-βουτενίου, όταν η συγκέντρωση του ρύπου ξεπερνούσε μια συγκεκριμένη τιμή τότε ο ρυθμός οξειδωσης παρέμενε σταθερός. Για τη φορμαλδεϋδη ο ρυθμός αύξησης της οξειδωσης άρχισε να ελαττώνεται σε τιμές πάνω από 600 ppmv. Μάλιστα αναφέρεται ότι σε χαμηλές τιμές συγκέντρωσης ο ρυθμός αποδόμησης της φορμαλδεϋδης είναι μεγαλύτερος από της ακεταλδεϋδης λόγω ισχυρότερης προσρόφησης της πρώτης στην επιφάνεια του καταλύτη (Noguchi et al. 1998).

4.3 Θερμοκρασία

Μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας και ιδίως σε κλίμακες θερμοκρασίας περιβάλλοντος (20 °C - 40 °C) δε φαίνεται να έχουν σημαντική επίδραση στο ρυθμό φωτοκατάλυσης (Wang et al. 2000).

Σε εργασία που έγινε για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στο τολουόλιο (Hager et al. 1999), βρέθηκε ότι η μέγιστη τιμή της αποδόμησης του ήταν στους 298 K, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η διαδικασία φωτοκατάλυσης στο TiO_2 μπορεί να λάβει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς να απαιτεί θερμική ενέργεια για την βελτιστοποίηση της. Αντίθετα μάλιστα σε υψηλές θερμοκρασίες (> 300 K) σημειώθηκε ελάττωση του ρυθμού φωτοκατάλυσης γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ελάττωση των προσροφημένων μορίων νερού και υδροξυλικών ριζών από το σύστημα. Επίσης βρέθηκε ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες (< 290 K) η αποδόμηση ήταν μικρή πιθανώς λόγω της εκρόφησης των ενώσεων από την επιφάνεια του καταλύτη.

4.4 Ένταση UV ακτινοβολίας

Ακτινοβολία UV με μήκος κύματος μεταξύ 300 - 365 nm μπορεί να αποδώσει ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στη στοιβάδα σθένους και τη στοιβάδα αγωγιμότητας του TiO_2 (3.2eV) με αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του. Η ενέργεια αυτή παρέχεται από τα φωτόνια. Όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της ακτινοβολίας, τόσο μεγαλύτερη είναι η ροή φωτονίων, άρα και η αύξηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποδόμησης (Pengyi et al. 2003, Zhao 2003, Shen et al. 2002, Ohko et al. 1997).

Ο ρυθμός αύξησης της φωτοκαταλυτικής δράσης με την αύξηση της ροής φωτονίων εξαρτάται από το εύρος τιμών της ακτινοβολίας και από τη χημική ένωση. Έτσι βρέθηκε ότι για ακτινοβολία μεγαλύτερη από 1000-2000 $\mu\text{W cm}^{-2}$ ο ρυθμός φωτοκατάλυσης αυξάνεται με την τετραγωνική ρίζα της ροής των φωτονίων, ενώ για μικρότερες τιμές η αύξηση είναι γραμμική (Kim et al. 2002). Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και για τη φορμαλδεϋδή και το 1,3 - βουταδιένιο (Obee et al. 1995).

Πλέον της έντασης της ακτινοβολίας, ένας άλλος παράγοντας ο οποίος φαίνεται να έχει επίδραση στον ρυθμό φωτοκατάλυσης είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Οι Kim et al. 2002 χρησιμοποίησαν δυο διαφορετικούς λαμπτήρες UV για να διαπιστώσουν την επίδραση του μήκους κύματος. Ο ένας λαμπτήρας (germicidal) εμφάνιζε μέγιστη ένταση ακτινοβολίας στα 254 nm ενώ ο άλλος (black light) στα 352 nm. Για όλες τις ενώσεις ο πρώτος έδειξε υψηλότερο ρυθμό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Και οι δυο λαμπτήρες παρέχουν επαρκή ενέργεια για την ενεργοποίηση του καταλύτη ($> E_g$). Όμως, καθώς η ροή φωτονίων της πρώτης είναι μεγαλύτερη από αυτήν της δεύτερης έχει ως αποτέλεσμα τον υψηλότερο ρυθμό φωτοκαταλυτικής διάσπασης.

4.5 Επίδραση μείγματος χημικών ενώσεων

Σημαντικό ρόλο στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης ενός ρύπου μπορεί να έχει η παρουσία άλλων ενώσεων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Έτσι, η φωτοκαταλυτική αποδόμηση μιας ένωσης μπορεί να επιταχυνθεί ή να επιβραδυνθεί παρουσία μιας άλλης.

Σε μελέτη (Ao et al. 2003) που έγινε σε μείγμα NO και μιας από τις ενώσεις βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου και ξυλολίων (BTEX), αναφέρθηκε η αυξητική επίδραση του NO στο ρυθμό φωτοκατάλυσης των οργανικών ρύπων. Αντιθέτως, η παρουσία των οργανικών ενώσεων στο σύστημα είχε ως αποτέλεσμα την ελάττωση του ρυθμού αποδόμησης, τόσο του NO όσο και του δευτερογενώς σχηματιζόμενου NO₂. Η αύξηση του ρυθμού φωτοξείδωσης των οργανικών (BTEX) παρουσία NO οφείλεται στον σχηματισμό $\cdot\text{OH}$

α) κατά την διάρκεια της φωτοαποδόμησης του NO σύμφωνα με την αντίδραση:



ή β) το δευτερογενώς παραγόμενο NO₂ αντιδρά με το NO σχηματίζοντας δυο $\cdot\text{OH}$ και δυο μόρια NO σύμφωνα με την αντίδραση:

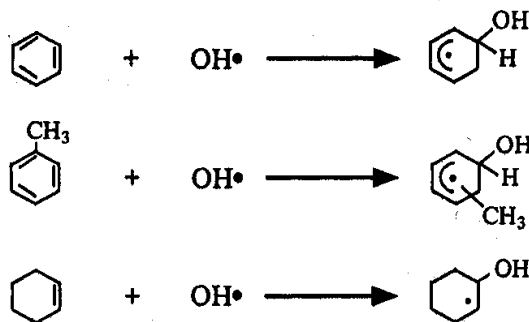


Και σε αυτήν την περίπτωση η επίδραση της υγρασίας είναι σημαντική. Σε χαμηλά επίπεδα υγρασίας η ανταγωνιστική δράση των οργανικών μορίων με τα μόρια του νερού για προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη είναι πολύ μικρή. Το γεγονός αυτό επιτρέπει στα οργανικά μόρια να έρθουν σε επαφή με τις ρίζες $\cdot\text{OH}$ που σχηματίζονται κατά την αποδόμηση του NO (αντίδραση 4.5.1), αυξάνοντας το ρυθμό της φωτοδιάσπασης τους. Καθώς η υγρασία αυξάνει, περισσότερα μόρια νερού προσροφούνται στην επιφάνεια του TiO₂ με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ανταγωνιστικότητα για προσρόφηση στις ενεργές θέσεις του καταλύτη. Η παρουσία του NO σε αυτήν την περίπτωση δρα επίσης ανταγωνιστικά με τα BTEX. Επομένως η φωτοαποδόμηση των οργανικών ενώσεων σ'αυτήν την περίπτωση είναι μικρότερη από ότι απουσία NO. Σε πολύ υψηλές τιμές υγρασίας η παρουσία $\cdot\text{OH}$ στο σύστημα από την φωτοαποδόμηση του NO είναι πολύ μεγαλύτερη (αντίδραση 4.5.2). Η επίδραση της

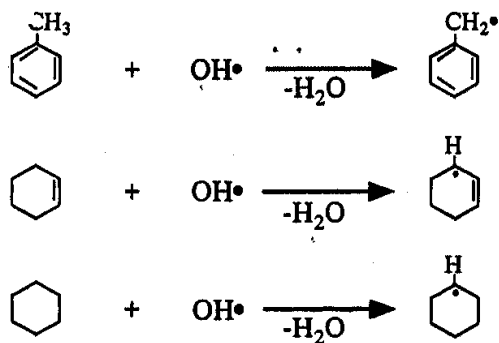
αύξησης των $\cdot\text{OH}$ είναι μεγαλύτερη από την ανταγωνιστικότητα για ενεργές θέσεις με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού αποδόμησης των ΒΤΕΧ.

Η αντίδραση των αρωματικών αυτών ενώσεων με τις $\cdot\text{OH}$ μπορεί να λάβει χώρα με τους εξής τρόπους (4.5.3, 4.5.4, 4.5.5). Είτε με απόσπαση ατόμου Η, είτε με προσθήκη της $\cdot\text{OH}$ στον αρωματικό δακτύλιο η οποία αποτελεί και τον κυριότερο μηχανισμό (Einaga et al. 2002)

(Α) ΠΡΟΣΘΗΚΗ



(Β) ΑΠΟΣΠΑΣΗ



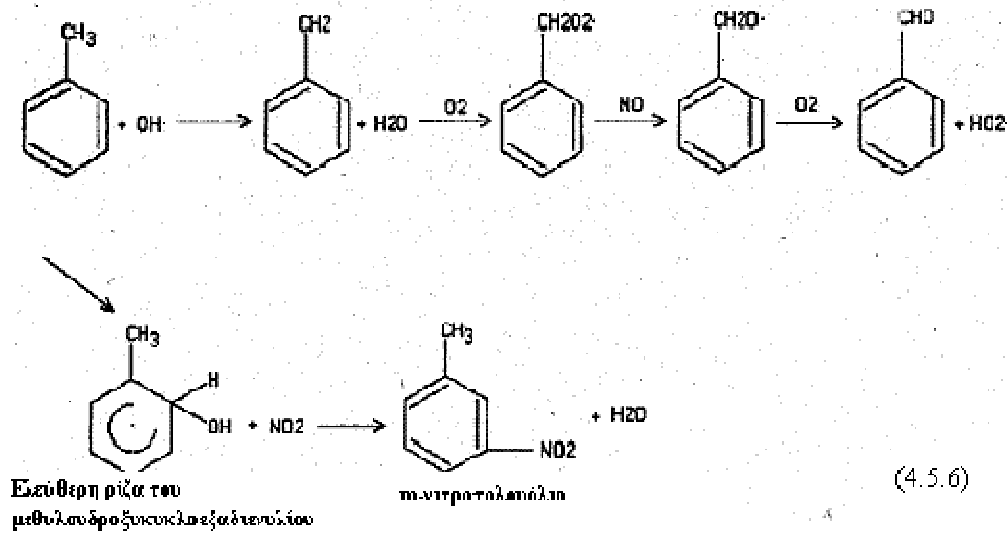
(Γ) ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ



R•: ΕΝΔΙΑΜΕΣΕΣ ΡΙΖΕΣ

Αντιδράσεις (4.5.3), (4.5.4) και (4.5.5): Μηχανισμός οξείδωσης αρωματικών υδρογονανθράκων

Η μείωση του δευτερογενώς παραγόμενου NO₂ πιθανώς να οφείλεται στην αντίδραση με τη ρίζα του μεθυλοδροξυκυκλοεξαδιενίου (MHCHD) προς σχηματισμό *m*-νιτροτολουόλιου (αντίδραση 4.5.6)



Σε άλλη μελέτη (Ao et al. 2004) χρησιμοποιήθηκε μείγμα των κυριότερων ρύπων (SO₂, NO, BTEX) που απαντώνται σε εσωτερικούς, αλλά και εξωτερικούς χώρους και μάλιστα σε ρεαλιστικές συγκεντρώσεις (επίπεδα ppbv). Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης του SO₂ στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του NO των οργανικών ενώσεων (BTEX) καθώς και μίγματος όλων των παραπάνω σε καταλύτη TiO₂.

Πριν την μελέτη του μίγματος, μελετήθηκε το SO₂ (200 ppbv) όπου δεν βρέθηκε να φωτοαποικοδομείται σε αντίθεση με άλλη εργασία (Shang et al. 2002) όπου είχε παρατηρηθεί φωτοκατάλυση του. Οι ουσιαστικές διαφορές ανάμεσα στα δυο πειράματα ήταν η συγκέντρωση του SO₂ (200 ppbv έναντι 4000 ppbv) και η ισχύς της λάμπας ακτινοβολίας (6W έναντι 400W). Πολύ πιθανό, λοιπόν, η πολύ χαμηλή συγκέντρωση του ρύπου να είχε ως αποτέλεσμα την περιορισμένη προσρόφηση του στον καταλύτη με αποτέλεσμα να μην παρατηρηθεί φωτοκαταλυτική αποικοδόμησή του.

Παρότι δεν παρατηρήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα φωτοαποδόμηση του SO₂, η παρουσία του σε μείγμα με NO είχε ως αποτέλεσμα την ελάττωση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO με παράλληλη αύξηση σχηματισμού NO₂ (Ao et al. 2004, Limousy et al. 2003). Το SO₂ στην επιφάνεια του καταλύτη σχηματίζει θειικά ιόντα (SO₄²⁻) μέσω

μιας σειράς αντιδράσεων παρόμοιας με αυτών του σχηματισμού όξινης βροχής (Vasilakos et al. 2005):



Η αύξηση του δευτερογενώς παραγόμενου NO_2 πιθανώς σχετίζεται με την παραγωγή των SO_4^{2-} . Το NO οξειδώνεται σε NO_2 και έπειτα σε HNO_3 σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Καθώς η παρουσία του SO_2 αναστέλλει την φωτοκατάλυση του NO θα περιμέναμε σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις και την ελάττωση της παραγωγής NO_2 . Όμως τα SO_4^{2-} που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του καταλύτη καταλαμβάνουν της θέσεις προσρόφησης για μετατροπή του NO_2 σε HNO_3 με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του παραγόμενου NO_2 .

Επίσης, επειδή δεν παρατηρήθηκε φωτοαποδόμηση του SO_2 , η ανασταλτική του επίδραση στο NO οφείλετε καθαρά στην ανταγωνιστικότητα μεταξύ τους για απορρόφηση στις ενεργές θέσεις του καταλύτη και όχι στον ανταγωνισμό για οξειδωτικά όπως $\cdot\text{OH}$.

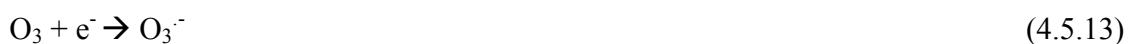
Ανασταλτική ήταν η παρουσία του SO_2 και στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των οργανικών ενώσεων (BTEX). Ο βαθμός όμως, που επηρέασε την κάθε ένωση ήταν διαφορετικός. Έτσι, η ανασταλτική του επίδραση ήταν μεγαλύτερη για το βενζόλιο και μικρότερη για το *o*-ξυλόλιο. Αυτό πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι το *o*-ξυλόλιο

είναι πολύ πιο δραστικό με τις $\cdot\text{OH}$. Η εισαγωγή NO στο μείγμα του SO_2 με τις οργανικές ενώσεις είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού φωτοκατάλυσης των BTEX συγκριτικά με την παρουσία μόνο του SO_2 στο μείγμα. Η σειρά φωτοδραστικότητας των BTEX παρουσία NO και SO_2 ήταν η εξής: $\text{BTEX} + \text{NO} > \text{BTEX} > \text{BTEX} + \text{NO} + \text{SO}_2 > \text{BTEX} + \text{SO}_2$

Παρόμοια συμπεράσματα για την ανασταλτική παρουσία του SO_2 αναφέρθηκαν για τον ρυθμό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του DCE (Chen et al. 1997), καθώς και των αλκοολών (Abdoulah et al. 1990). Γενικά, παρατηρείται συναγωνισμός με τα θειικά ιόντα τις θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη (Yanxin et al.. 1999).

Στην εργασία του ο Fu et al. 1999 ανέφερε ότι η παρουσία του SO_2 αύξησε την φωτοδραστικότητα του καταλύτη. Και σε αυτήν όμως την περίπτωση οι πειραματικές συνθήκες ήταν διαφορετικές. Η μεγαλύτερη φωτοδραστικότητα οφείλονταν στην μεγαλύτερη επιφάνεια του καταλύτη και στον περιορισμό της ανάπτυξης μορφής ρουτίλιου στο TiO_2 με θερμό καθαρισμό του καταλύτη.

Ο Pengyi et al. 2003 μελέτησε την επίδραση του O_3 στην φωτοαποδόμηση του τολουολίου παρουσία TiO_2 και ακτινοβολίας UV. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το O_3 ενισχύει την ικανότητα του συστήματος TiO_2/UV να αποδομεί το τολουόλιο ενώ παράλληλα δρα ανασταλτικά στην απενεργοποίηση του καταλύτη. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό περισσότερων $\cdot\text{OH}$ στο σύστημα από το O_3 σύμφωνα με τις αντιδράσεις:





Για χαμηλά μήκη κύματος (254 nm) το O_3 μπορεί να αντιδράσει και με ρίζες OH σύμφωνα με την αντίδραση: (Shen et al. 2002)



Σε κάθε περίπτωση όμως και ανεξαρτήτου μήκους κύματος η παρουσία του όζοντος ενισχύει την φωτοαποδόμηση του τολουολίου.

Επίσης, έχει αναφερθεί η χρήση TCE (Trichloroethylene) στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των αέριων ρύπων (π.χ τολουόλιο), χρησιμοποιώντας τις παραγόμενες ρίζες χλωρίου (αντίδραση 8 §4.2.1). Και σε αυτήν την περίπτωση όμως, ενώ σε άλλα συστήματα δρα αυξητικά (τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ο-ξυλόλιο (Ao t.al 2003, Luo et al. 1996, Stradella et al. 1993) στην απόδοση της φωτοκατάλυσης της ακετόνης και του μεθυλενίου δρα ανασταλτικά (Romero et al. 1998).

5. Μηχανισμοί φωτοκαταλυτικής αποδόμησης αέριων ρύπων

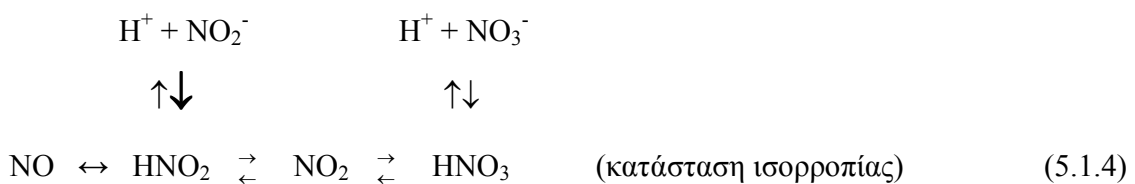
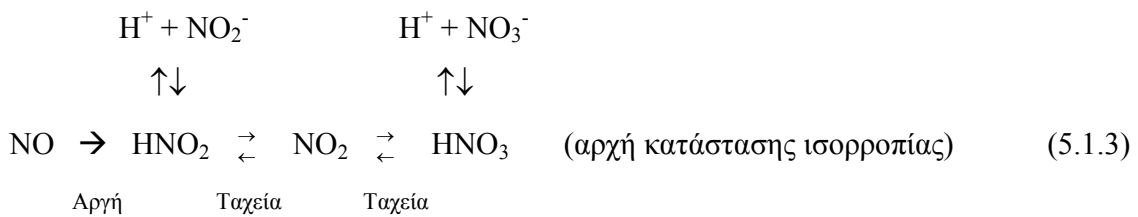
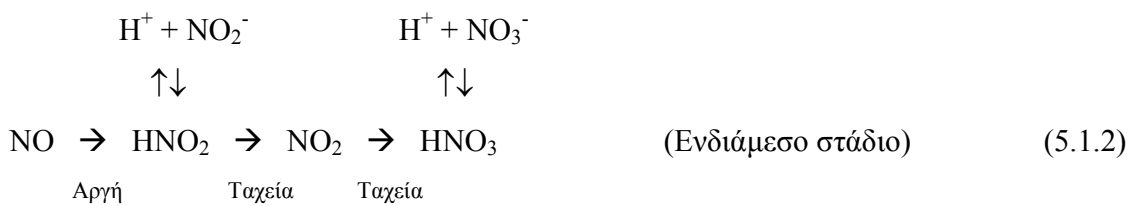
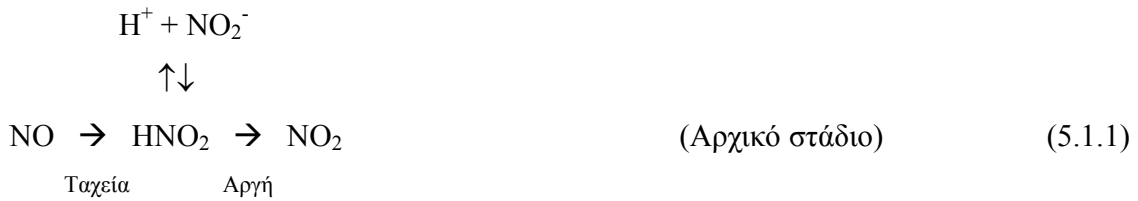
Η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξειδωση έχει αποτελέσει μια πολλά υποσχόμενη τεχνική απομάκρυνσης αέριων ρύπων. Η διερεύνηση και κατανόηση των χημικών μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική εφαρμογή αλλά και την βελτίωση της.

Οι μηχανισμοί φωτοκαταλυτικής οξειδωσης σε TiO_2 των συχνότερα απαντούμενων στο εσωτερικό, αλλά και εξωτερικό, περιβάλλον ρύπων μελετώνται στη συνέχεια.

5.1 Ανόργανες Ενώσεις (Μονοξείδιο του Αζώτου, NO)

Ο προτεινόμενος μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO στην επιφάνεια του TiO_2 έχει ως βασικό οξειδωτικό τις σχηματιζόμενες στην επιφάνεια του καταλύτη $\cdot\text{OH}$

(§32.2). Οι παρακάτω αντιδράσεις (5.1.1 – 5.1.4) περιγράφουν το μηχανισμό φωτοξείδωσης του NO (Devahasdin et al. 2003):



Όταν στο ετερογενές σύστημα (NO/TiO₂) προσπέσει ακτινοβολία UV, οι [•]OH αντιδρούν ταχέως με τα προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη μόρια NO σχηματίζοντας HNO₂. Σε αυτό το αρχικό στάδιο το προσροφημένο νιτρώδες οξύ βρίσκεται σε ισορροπία με τα εν διαστάσει ιόντα του (H⁺ και NO₂⁻), ενώ ο σχηματισμός NO₂ είναι πολύ αργός. Στη συνέχεια, στο μεταβατικό στάδιο, το HNO₂ αντιδρά με τις [•]OH προς σχηματισμό

NO₂ και H₂O. Η τρίτη κατά σειρά αντίδραση είναι του NO, το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με το NO₂ στην αέρια φάση, με τις OH προς σχηματισμό HNO₃. Στο τέλος αυτού το μεταβατικού σταδίου, το νιτρικό οξύ με τα εν διαστάσει ιόντα του (H⁺ και NO₃⁻) αποτελούν τα κύρια προϊόντα. Καθώς η διάσταση του HNO₃ στα ιόντα του είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη, η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων αυξάνει σημαντικά ελαττώνοντας το pH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ισορροπία $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ να μετατοπίζεται αριστερά, προς σχηματισμό HNO₂ και μείωση της συγκέντρωσης των NO₂⁻. Το ασταθές HNO₂ υφίσταται περαιτέρω οξείδωση ή αναγωγή. Στην κατάσταση ισορροπίας (steady state) το NO₂ και το νιτρικό οξύ έχουν έρθει σε ισορροπία και μόλις η επιφάνεια του καταλύτη κορεστεί με HNO₃, η αντίδραση μπορεί να πάει μόνο προς σχηματισμό NO₂. Στην κατάσταση steady state καθώς όλα τα είδη έχουν έρθει σε ισορροπία, συμπεριλαμβανομένης και της προσρόφησης του NO, δεν μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω ο ρυθμός αποδόμησης του NO.

Οι αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO συνοψίζονται ως εξής:

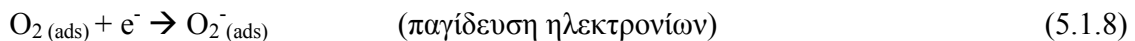
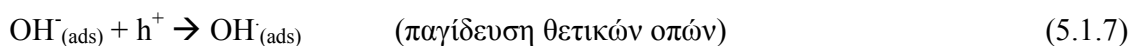
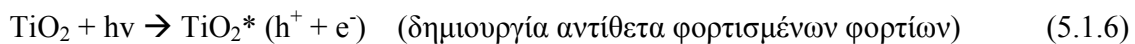
- Στο αρχικό στάδιο, του οποίου η διάρκεια εξαρτάται από τον καταλύτη (0.5-3 min) λαμβάνει χώρα ταχύς σχηματισμός HNO₂, ενώ ο σχηματισμός NO₂ είναι ιδιαίτερα περιορισμένος.
- Στο ενδιάμεσο στάδιο, πραγματοποιείται οξείδωση του HNO₂ σε NO₂ και ακολούθως οξείδωση του NO₂ σε HNO₃. Τα οξέα βρίσκονται σε ισορροπία με τα εν διαστάσει ιόντα τους. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων NO₂⁻ και NO₃⁻ στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνονται και αυξάνονται αντίστοιχα με την πάροδο του χρόνου ακτινοβολίας.
- Στο τέλος του ενδιάμεσου σταδίου το HNO₃ και τα εν διαστάσει ιόντα του αποτελούν τις κυρίαρχες ενώσεις στο σύστημα.
- Στην κατάσταση ισορροπίας η αντίδραση οξείδωσης του NO μπορεί να πάει ως τον σχηματισμό NO₂
- Τελικά, επέρχεται ισορροπία σε όλες τις αντιδράσεις ακόμα και στην προσρόφηση του NO στην επιφάνεια του καταλύτη όπου η ρυθμός μετατροπής του NO δεν μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω.

Χρησιμοποιώντας ειδικές τεχνικές ανάλυσης της επιφάνειας του καταλύτη (ESR_Electron Spin Resonance και IR) ο Hashimoto et al. 2000 οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι όταν ακτινοβοληθεί με UV η επιφάνεια καταλύτη TiO_2 παρουσία O_2 , το NO αντιδρά με τα σχηματιζόμενα υπεροξειδικά ιόντα (O_2^-) (§ 3.2) προς NO_2 και NO_3^- . Επίσης, με χρήση ειδικών τεχνικών ανάλυσης της επιφάνειας (XPS_X-ray photoelectron spectroscopy και Raman spectroscopy), βρέθηκε ότι οι υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια του καταλύτη αυξάνουν την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης (Dalton et al. 2002). Το προσροφημένο NO_2 αλληλεπιδρά με την ομάδα $Ti-OH$ στην επιφάνεια του καταλύτη σχηματίζοντας νιτρικά ιόντα και NO σύμφωνα με την αντίδραση:



Το σχηματιζόμενο NO απομακρύνεται αντιδρώντας είτε με τις OH^- είτε με τα O_2^- . Στις αντιδράσεις 29 - 33 συνοψίζονται όλοι οι παραπάνω μηχανισμοί οξείδωσης και απομάκρυνσης του NO από ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα TiO_2 .

Φωτοκατάλυση



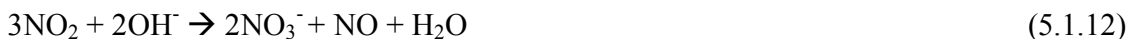
Οξείδωση μέσω ριζών OH^\cdot



Οξείδωση μέσω O_2^-



Αντίδραση με Ti-OH



Απομάκρυνση [HNO₃] από την επιφάνεια με νερό



5.2 Οργανικές Αρωματικές Ενώσεις (Τολουόλιο, Βενζόλιο)

Τα κύρια προϊόντα της φωτοξείδωσης του τολουολίου, τόσο στην αέρια φάση όσο και στην επιφάνεια του καταλύτη αποτελούν το διοξείδιο του άνθρακα και η βενζαλδεΐδη (Bouzaza et al.. 2002, Maira 2001, Cao 2000, Mendez-Roman 1998, Blanco 1996). Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το ένα ή το άλλο προϊόν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του καταλύτη και τις συνθήκες που λαμβάνει χώρα η φωτοκατάλυση καθώς επηρεάζουν τον τρόπο με τον οποίο προσροφάται το τολουόλιο στην επιφάνεια του (Strini et al.. 2005, Tsoukleris et al. 2005, Tsoukleris et al. 2006).

Οι υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια του καταλύτη φαίνεται να είναι αυτές που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την πορεία του μηχανισμού φωτοξείδωσης του τολουολίου. Οι ρόλος των υδροξυλίων είναι πολλαπλός καθώς δρουν ως παγίδες για τις θετικές οπές προς σχηματισμό ριζών $\cdot\text{OH}$ αλλά παράλληλα επιδρούν στην προσρόφηση των αντιδρώντων μορίων. Από την μια, λοιπόν, αποτελούν ενεργές θέσεις προσρόφησης τολουολίου και από την άλλη παγιδεύοντας τα φορτία αφήνουν ελεύθερα τα e^- να αντιδράσουν με το O_2 προς σχηματισμό υπεροξειδικών ριζών οι οποίες αποτελούν σημαντικό οξειδωτικό μέσο.

Τα μόρια του τολουολίου, πριν την ακτινοβόληση, προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη τόσο στα μεμονωμένα OH όσο και στα OH με δεσμούς υδρογόνου. Ο Maira et

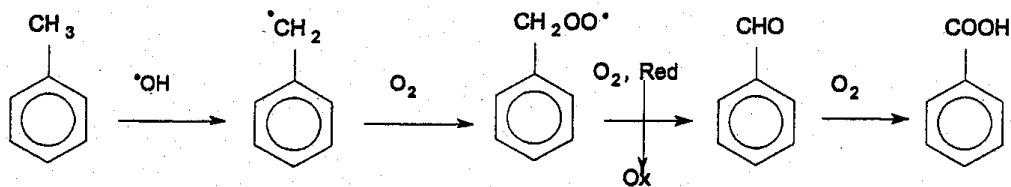
al. 2001 μελετώντας (FTIR) τη φωτοαποδόμηση του τολουολίου έδειξε ότι ο σχηματισμός βενζαλδεϋδης σχετίζεται με την προσρόφηση των μορίων τολουολίου στα μεμονωμένα υδροξύλια (OH), ενώ η προσρόφηση τους στα OH με δεσμό υδρογόνου οδηγεί σε πλήρη οξειδωση τους (CO_2). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στην πρώτη περίπτωση υπάρχει αλληλεπίδραση των OH με τη μεθυλομάδα του τολουολίου, ενώ στην δεύτερη με τον αρωματικό δακτύλιο. Στην συνέχεια και με την επίδραση της ακτινοβολίας οι παραγόμενες ρίζες προσβάλλουν την μεθυλομάδα προς σχηματισμό βενζαλδεϋδης και τον αρωματικό δακτύλιο προς πλήρη αποδόμηση αντίστοιχα. Η ποσότητα των μεμονωμένων και των OH με δεσμό υδρογόνου στην επιφάνεια ενός καταλύτη σχετίζεται άμεσα με τον τρόπο παρασκευής και επεξεργασίας του (Maira et al. 2001).

Όπως έχει αναφερθεί και στην §3.1, το μέγεθος των σωματιδίων TiO_2 παίζει σημαντικό ρόλο στην εκλεκτικότητα της φωτοοξειδωσής του τολουολίου ως προς το τελικό προϊόν. Στα πολύ μικρά σωματίδια ($< 6 \text{ nm}$), έχουμε πλήρη οξειδωση με τελικό προϊόν το CO_2 ενώ στα μεγαλύτερη βενζαλδεϋδη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα πολύ μικρά σωματίδια ($< 6 \text{ nm}$) οι θετικές οπές (h^+_{VB}) παγιδεύονται από οξυγόνο πλέγματος κάτω από την επιφάνεια σχηματίζοντας $\text{Ti}^{+4}-[\text{O}^-]_{\text{lattice}}-\text{Ti}^{+4}-\text{OH}^-$ (αντίδραση 6 σελ. 5). Αντιθέτως, στα μεγαλύτερα ($> 10 \text{ nm}$) σταθεροποιούνται στην επιφάνεια σχηματίζοντας $\text{Ti}^{+4}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{+4}-[\text{O}^-]_{\text{lattice}}$, όπου η παρουσία του $[\text{O}^-]_{\text{lattice}}$ στην επιφάνεια του καταλύτη σχετίζεται άμεσα με την παραγωγή της βενζαλδεϋδης.

O Mendez-Roman et al. 1998, προκειμένου να ανιχνεύσει τα προϊόντα της φωτοοξειδωσής του τολουολίου πραγματοποίησε αναλύσεις, τόσο στην επιφάνεια του καταλύτη, όσο και στην αέρια φάση. Η εκχύλιση των προσροφημένων προϊόντων στην επιφάνεια έγινε με μεθανόλη και στην ανάλυση (GC-MS) βρέθηκαν βενζαλδεϋδη, βενζυλική αλκοόλη, και βενζοϊκό οξύ. Από την άλλη στην αέρια φάση ανιχνεύθηκαν μόνο μικρές συγκεντρώσεις βενζαλδεϋδης.

Η πιθανή πορεία φωτοοξειδωσής είναι η ακόλουθη: Στα πρώτα στάδια επικρατεί ο σχηματισμός της βενζαλδεϋδης. Καθώς συνεχίζεται η UV ακτινοβολία η βενζαλδεϋδη οξειδώνεται περαιτέρω σε βενζοϊκό οξύ το οποίο παραμένει ισχυρά προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη συμβάλλοντας στην απενεργοποίηση του (αντίδραση 5.1.14). Η

παρουσία υγρασίας στο σύστημα φαίνεται να επιβραδύνει τον σχηματισμό βενζοϊκού οξέος.



(5.1.14)

Κατά τη διάρκεια αυτής της οξειδωτικής πορείας οι $\cdot\text{OH}$ ελαττώνονται με αποτέλεσμα να παρατηρείται ελάττωση του ρυθμού αποδόμησης του τολουολίου. Το μέγεθος της απενεργοποίησης εξαρτάται από το ρυθμό αναγέννησης των $\cdot\text{OH}$ η οποία λαμβάνει χώρα από την παρουσία νερού στο σύστημα. Όμως αν η τιμές της υγρασίας είναι πολύ υψηλές τότε υπάρχει συναγωνισμός ανάμεσα στα μόρια του νερού και του τολουολίου με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση του ρυθμού οξείδωσης του τολουολίου καθώς υπάρχει προτίμηση της ισχυρά υδρόφιλης επιφάνειας στα μόρια του νερού (Maira 2001, Cao 2000, Jacoby et al. 1996)

Στην περίπτωση του βενζολίου σημαντικό ρόλο στην πορεία αποδόμησης του φαίνεται να έχει η παρουσία των μορίων νερού (Kaneko & Okura 2002). Όπως ήδη αναφέρθηκε το νερό αναγεννά τις υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια του καταλύτη οι οποίες συμμετέχουν στον σχηματισμό των $\cdot\text{OH}$. Αυτές με την σειρά τους προσβάλλουν το βενζολικό δακτύλιο σχηματίζοντας ρίζες κυκλοεξαδιενίου οι οποίες διαδοχικά οξειδώνονται σε υπεροξυδικές ρίζες παρουσία O_2 (αντιδρ. 5.1.14). Οι υπεροξυδικές ρίζες οδηγούν στον σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων, όπως φαινόλης, υδροκινόνης και τελικά CO και CO_2 . Στην περίπτωση απουσίας μορίων νερού από το σύστημα, μόλις οι υδροξυλικές ομάδες καταναλωθούν, αυξάνεται η πιθανότητα απευθείας αντίδρασης των h^+ με το βενζόλιο προς σχηματισμό κατιοντικών ριζών βενζολίου. Οι ρίζες αυτές αντιδρούν με μόρια βενζολίου με αποτέλεσμα τον πολυμερισμό και κατά συνέπεια την σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη.

Όπως διαφαίνεται από την ανάλυση που προηγήθηκε, βασικά θέματα του τρόπου δράσης του TiO_2 , όπως οι μηχανισμοί των αντιδράσεων φωτοκατάλυσης, έχουν μελετηθεί ενδελεχώς σε εργαστηριακή κλίμακα.

Υπάρχουν όμως σημαντικά περιθώρια μελέτης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας υλικών που περιέχουν TiO_2 και τα οποία βρίσκουν άμεσες εφαρμογές στην καθημερινή ζωή, όπως είναι τα υλικά δόμησης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Γενικά

Το πειραματικό μέρος της εργασίας αποτελείται από **5 βασικά στάδια**:

1. Επιλογή των υπό μελέτη υλικών δόμησης και κατηγοριοποίηση τους με βάση την φύση του υλικού, το είδος και την ποσότητα του TiO_2 .
2. Εργαστηριακής κλίμακας μελέτη των παραπάνω υλικών σε γυάλινο περιβαλλοντικό θάλαμο $0,45\ m^3$ προς υπολογισμό του βαθμού φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO_x από τα διαφορετικά είδη υλικών. Συγκεκριμένα στο στάδιο αυτό υπολογίστηκε το ποσοστό, ο ρυθμός και η ταχύτητα φωτοαποδόμησης του ρύπου από κάθε υλικό. Επίσης, προσδιορίστηκε η επίδραση των παραγόντων: φύση υλικού, είδος και ποσότητα TiO_2 στην φωτοκαταλυτική συμπεριφορά τους. Με βάση τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έγινε η επιλογή των υλικών με τις καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες για περαιτέρω μελέτη σε μεγαλύτερη κλίμακα.
3. Μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας μελέτη των επιλεγμένων υλικών σε περιβαλλοντικό θάλαμο $30\ m^3$ από ανοξείδωτο ατσάλι (**INDOORTRON**), προς επικύρωση των προηγούμενων αποτελεσμάτων και παράλληλα έλεγχό τους σε πολυπλοκότερες περιβαλλοντικές συνθήκες.
Συγκεκριμένα, στο στάδιο αυτό η μελέτη των επιλεγμένων υλικών εστιάστηκε:
 - α) Στον υπολογισμό του ποσοστού, του ρυθμού και της ταχύτητας φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των ρύπων: NO , NO_2 , βενζόλιο και τολουόλιο.
 - β) Σύγκριση αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα μικρότερης κλίμακας
 - γ) Μελέτη συγκεκριμένων υλικών σε μείγματα ρύπων
 - δ) Μελέτη σχηματισμού παραπροϊόντων κατά την διάρκεια της φωτοαποδόμησης των αέριων ρύπων στην επιφάνεια συγκεκριμένων υλικών
 - ε) Μελέτη των παραμέτρων που επιδρούν στην ικανότητα των παραπάνω υλικών να φωτοαποδομούν αέριους ρύπους, όπως θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ένταση ακτινοβολίας UV καθώς και συγκέντρωση του ρύπου.

στ) Προσδιορισμός μεταβολών χημικής σύστασης στην επιφάνεια του υλικού έπειτα από τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα με χρήση τεχνικών ToF-SIMS και XPS.

4. **Πραγματικής κλίμακας μελέτη** 2 επιλεγμένων υλικών με σκοπό την εκτίμηση των φωτοκαταλυτικών τους ιδιοτήτων σε τυπικές συνθήκες αστικού περιβάλλοντος. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν 2 πραγματικής κλίμακας εφαρμογές:

α) **Πιλοτικό πεδίο**. Εφαρμογή και μελέτη ενός εκ των υλικών σε πιλοτικό πεδίο αποτελούμενο από τρεις αστικές χαράδρες (street canyons). Το πεδίο ήταν εξοπλισμένο με ένα πλήρες σύστημα καταγραφής και παρακολούθησης των κλιματολογικών φαινομένων, καθώς και των επιπέδων ρύπανσης. Με τον τρόπο αυτό ήταν εφικτή η εκτίμηση των αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων του υλικού κάτω από ρεαλιστικές περιβαλλοντικές συνθήκες και σε δρόμο με τυπική για αστικές περιοχές γεωμετρία. Συγκεκριμένα υπολογίστηκε η ποσοστιαία ελάττωση των επιπέδων NO_x με την εφαρμογή του φωτοκαταλυτικού υλικού, καθώς και η συσχέτιση της με μετεωρολογικές παραμέτρους (διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου).

β) **Υπόγειος σταθμός αυτοκινήτων**. Εφαρμογή και μελέτη ενός εκ των υλικών σε υπόγειο σταθμό αυτοκινήτων με σκοπό την εκτίμηση των αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων του σε εσωτερικό περιβάλλον με υψηλά επίπεδα ρύπανσης. Για το σκοπό αυτής της μελέτης, ένα μέρος ενός υπόγειου σταθμού αυτοκινήτων καλύφθηκε με το προς μελέτη υλικό ενώ διαμορφώθηκε κατάλληλα ώστε να υπάρχει πλήρης καταγραφή των επιπέδων ρύπανσης και αερισμού. Με τον τρόπο αυτό ήταν εφικτή η μελέτη της επίδρασης του υλικού στα επίπεδα ρύπανσης του χώρου. Συγκεκριμένα υπολογίστηκε το ποσοστό, ο ρυθμός και η ταχύτητα φωτοαποικοδόμησής των ρύπων (NO_x, βενζολίου, τολουολίου) κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

5. Μελέτη διάρκειας φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων. Έκθεση υλικού στο περιβάλλον αστικής πόλης και εργαστηριακή μέτρηση της φωτοκαταλυτικής τους δράσης αρχικά (πριν εκτεθούν) και έπειτα από 21 μήνες έκθεσης.

6. Επιλογή και ταξινόμηση των υπό μελέτη υλικών

Οι τύποι των δομικών υλικών που μελετήθηκαν μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις γενικές κατηγορίες:

- A. Τσιμεντοειδές υλικό (ΥΛΙΚΟ Α)
- B. Ημιδιαφανές επίχρισμα (ΥΛΙΚΟ Β)
- Γ. Υλικά βαφής (μπογιές) (ΥΛΙΚΟ Γ)

Οι παραπάνω κατηγορίες υλικών καλύπτουν ένα μεγάλο ποσοστό υλικών δόμησης τα οποία χρησιμοποιούνται για κάλυψη εξωτερικών επιφανειών και η επιλογή τους βασίστηκε σε μελέτες ειδικευμένων στο χώρο βιομηχανιών.

Κάθε μια από τις παραπάνω γενικές κατηγορίες, αποτελείται από τρεις (3) υποκατηγορίες υλικών ανάλογα με την περιεκτικότητα και το είδος του TiO_2 που περιέχουν, καθώς και τη χημική τους σύσταση (Valee et al. 5/2004). Συνολικά από τις τρεις (3) κατηγορίες υλικών μελετήθηκαν 20 διαφορετικά είδη δομικών υλικών τα οποία περιγράφονται στη συνέχεια.

6.1. Τσιμεντοειδές Υλικό (ΥΛΙΚΟ Α)

Από την κατηγορία αυτή μελετήθηκαν τρεις τύποι υλικών. Η επιλογή των υλικών είχε ως κριτήριο τη μελέτη της επίδρασης της ποσότητας και του είδους του TiO_2 καθώς και της χημικής σύστασης του υλικού (Valee et al. 9/2004) (Πίνακας 6.1.1)

α) Πρότυπο κονίαμα (CEN mortar). Το υλικό αυτό αποτελείται από λευκό OPC (Ordinary Portland Cement) 25% κ.β. και άμμο (sand) 75% κ.β. Η αναλογία νερό προς ξηρό υλικό είναι 0.125. Το υλικό αυτό επεξεργάστηκε με τρία διαφορετικά είδη TiO_2 (PC50, PC105, PC500) εκ των οποίων το PC105 σε τρεις αναλογίες (0%, 3% και 10%) προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της ποσότητας και του είδους του TiO_2 στις

φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του υλικού. Συνολικά από αυτόν τον τύπο υλικών μελετήθηκαν έξι (6) διαφορετικά δείγματα.

β) Μείγμα ασβεστοκονιάματος για εξωτερική κάλυψη (10mm πάχους) με εμπορική ονομασία Renocolor. Αποτελείται από Renocal TX 22.5% κ.β. και άμμο 77.5% κ.β. Το Renocal TX είναι ένα ανόργανο συνδετικό υλικό βασισμένο σε γκρίζο OPC (Ordinary Portland Cement) και ασβέστη το οποίο έχει επεξεργαστεί με 3% κ.β. TiO_2 PC105. Η αναλογία νερού προς ξηρό υλικό είναι 0.133.

γ) Υλικό βαφής για αισθητική βελτίωση επιφανειών (1mm πάχους) με εμπορική ονομασία Rasante. Είναι ένα υλικό βαφής βασισμένο σε λευκό OPC και περιέχει ανόργανα και οργανικά πρόσθετα ενώ έχει επεξεργαστεί με 3% κ.β. TiO_2 PC105. Η αναλογία νερού προς ξηρό υλικό είναι 0.25.

Πίνακας 6.1.1 Υλικά Α (τσιμεντοειδή) τα οποία μελετήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα, ταξινομημένα βάση των παραγόντων επίδρασης στη φωτοκαταλυτική τους δράση.

Κωδικός δείγματος	Είδος τσιμεντοειδούς υλικού	Είδος TiO₂	Ποσότητα (% κ.β) TiO₂
Επίδραση ποσότητας TiO₂			
O1	CEN mortar – white cement	no	0
O2	CEN mortar – white cement	PC 105	3
O3	CEN mortar – white cement	PC 105	10
Επίδραση είδους TiO₂			
A2	CEN mortar – white cement	PC 500	3
A3	CEN mortar – white cement	PC 105	3
A5	CEN mortar – white cement	PC 50	3
Επίδραση είδους τσιμεντοειδούς υλικού			
A3	CEN mortar – white cement	PC 105	3
B1	RENOCOLOR	PC 105	3
B2	RASANTE	PC 105	3

6.2. Ημιδιαφανές επίχρισμα (Υλικό Β)

Από την κατηγορία αυτή μελετήθηκαν τρεις τύποι υλικών. Η επιλογή των υλικών είχε ως κριτήριο την επίδραση των παρακάτω παραμέτρων στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του υλικού:

α) Της φύσης του συνδετικού υλικού (binder). Το συνδετικό υλικό θα πρέπει να είναι ανθεκτικό στην φωτοκαταλυτική επίδραση του TiO_2 . Τα περισσότερα πολυμερή ως οργανικά μόρια φωτοαποδομούνται παρουσία του TiO_2 . Ωστόσο, το σιλοξάνιο (siloxane) και τα πολυμερή του φθορίου (fluoropolymers) έδειξαν μεγαλύτερη φωτοανθεκτικότητα ενώ παράλληλα είναι διαθέσιμα και ως υδατικά προϊόντα.

β) Το είδος και το ποσοστό του πληρωτικού υλικού (filler). Τα επιχρίσματα θα πρέπει να είναι επαρκώς πορώδη με σκοπό την καλύτερη προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του. Το πορώδες του υλικού αυξάνεται με την αύξηση των επιπέδων TiO_2 στο υλικό (>50% κ.ο.). Τα πληρωτικά υλικά ($CaCO_3$, SiO_2 , Al_2O_3 κ.α) χρησιμοποιούνται προκειμένου να αυξήσουν το πορώδες του υλικού ώστε να μειωθεί η ποσότητα του TiO_2 που χρησιμοποιείται, άρα να μειωθεί και το κόστος παρασκευής του υλικού. Το ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$) επιλέχθηκε ως το καταλληλότερο πληρωτικό υλικό καθώς δε φαίνεται να επιδρά στην κατάλυση του NO_x ενώ παράλληλα αδρανοποιεί το νιτρικό οξύ που παράγεται κατά την οξείδωση του NO_x . Η σίλικα (SiO_2) και η αλουμίνα (Al_2O_3) δεν είναι κατάλληλα για υλικά πλήρωσης καθώς επηρεάζουν την αντίδραση φωτοκατάλυσης του NO_x .

γ) Της φύσης του συστήματος: υδατικό ή οργανικός διαλύτης

Τα υλικά τα οποία επιλέχθηκαν για μελέτη, βάσει των παραπάνω παραμέτρων είναι τα ακόλουθα (Πίνακας 6.2.1):

α) Ρητίνη με συνδετικό υλικό (binder) το σιλοξάνιο (siloxane) και εμπορική ονομασία Wacker BS45. Η φύση του συστήματος είναι υδατική (water-based) ενώ το πληρωτικό

υλικό (filler) είναι nano-CaCO₃. Τρεις (3) τύποι της παραπάνω ρητίνης παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας το ποσοστό του CaCO₃ (0%, 30%, 50%). Η ρητίνη έχει επεξεργαστεί με 10% κ.ο sol-gel 10nm TiO₂.

β) Ρητίνη με συνδετικό υλικό (binder) πολυμερές του φθορίου (fluoropolymer) και εμπορική ονομασία Lumiflon LF4400. Η φύση του συστήματος είναι υδατική (water-based) ενώ το πληρωτικό υλικό (filler) είναι nano-CaCO₃. Τρεις τύποι (3) της παραπάνω ρητίνης παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας το ποσοστό του CaCO₃ (0%, 30%, 50%). Η ρητίνη έχει επεξεργαστεί με 10% κ.ο sol-gel 10nm TiO₂.

γ) Ρητίνη με συνδετικό υλικό (binder) (epoxy siloxane) σε διαλύτη (solvent-based) και εμπορική ονομασία Silicoftal. Το πληρωτικό υλικό (filler) είναι nano-CaCO₃ σε περιεκτικότητα 20%. Η ρητίνη έχει επεξεργαστεί με 10% κ.ο PC500 TiO₂.

Πίνακας 6.2.1 Υλικά B (ημιδιαφανές επίχρισμα) τα οποία μελετήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα, ταξινομημένα βάση των παραγόντων επίδρασης στην φωτοκαταλυτική τους δράση (PVC: Pigment Content Volume)

Κωδ. δείγματος	Ρητίνη	Είδος συνδετικού υλικού (binder)	Φύση Συστήματος	TiO₂ (% vol.)	Είδος TiO₂	CaCO₃ (% vol.)	total PVC (% vol.)
A	Wacker BS45	siloxane	υδατική	10	sol-gel 10 nm	30	40
B	Wacker BS45	siloxane	υδατική	10	sol-gel 10 nm	0	10
C	Wacker BS45	siloxane	υδατική	10	sol-gel 10 nm	50	60
D	Lumiflon LF4400	fluoropolymer	υδατική	10	sol-gel 10 nm	30	40
E	Lumiflon LF4400	fluoropolymer	υδατική	10	sol-gel 10 nm	0	10
F	Lumiflon LF4400	fluoropolymer	υδατική	10	sol-gel 10 nm	50	60
G	Baysilone 3657	siloxane	υδατική	10	sol-gel 10 nm	30	40
H	Silikoftal	epoxy siloxane	διαλύτης	10	PC 500	30	40

6.3. Υλικά βαφής (μπογιές) (Υλικό Γ)

Από την κατηγορία αυτή μελετήθηκαν τρεις τύποι υλικών. Η επιλογή των υλικών είχε ως κριτήριο τη μελέτη της επίδρασης της ποσότητας και του είδους του TiO_2 καθώς και της χημικής σύστασης του υλικού (Πίνακας 6.3.1)

α) Υλικό βαφής με συνδετικό υλικό (binder) άλας πυριτικού οξέος (mineral silicate paint). Το υλικό αυτό επεξεργάστηκε με 2 διαφορετικές συγκεντρώσεις TiO_2 (5% και 10%)

β) Υλικό βαφής με συνδετικό υλικό το σιλοξάνιο (silaxane) και περιεκτικότητα σε TiO_2 10%.

γ) Υλικό βαφής με συνδετικό υλικό το στυρόλιο (styrene acrylic paint) και περιεκτικότητα σε TiO_2 10%.

Πίνακας 6.3.1 Υλικά Γ (υλικά βαφής), ταξινομημένα βάσει των παραγόντων επίδρασης στη φωτοκαταλυτική τους δράση.

Κωδ. δείγματος	Είδος συνδετικού υλικού (binder)	Φύση Συστήματος	TiO₂ (% vol.)	Είδος TiO₂
P1	Άλας πυριτικού οξέος	υδατική	10	powder 15-25nm
P2	Άλας πυριτικού οξέος	υδατική	5	powder 15-25nm
P3	σιλοζάνιο	υδατική	10	powder 15-25nm
P4	στυρόλιο	υδατική	10	powder 15-25nm

Στον πίνακα 6.3.2 παρουσιάζονται όλα τα υπό μελέτη υλικά, όπως αυτά περιγράφηκαν παραπάνω.

Πίνακας 6.3.2 Συνοπτικός πίνακας των υπό μελέτη υλικών

	Υ Λ Ι Κ Ο Α (Τσιμεντοειδές)				Υ Λ Ι Κ Ο Β (Ημιδιαφανές επίχρισμα)				Υ λ ι κ ό Γ (Υ λ ι κ ό β α φ ή ς)	
	ΕΜΠΟΡ. ΟΝΟΜΑ	Κ Ω Δ	Χαρ/στικά		ΕΜΠΟΡ. ΟΝΟΜΑ	Κ Ω Δ	Χαρ/στικά		Κ Ω Δ	Χαρ/στικά
1.	Πρότυπο κονίαμα (Cen mortar)	O 1	0% TiO ₂	1.	Wacker BS45	A	Siloxane 30% CaCO ₃	1.	P 1	10% TiO ₂ (silicate)
		O 2	3% TiO ₂ PC 105			B	Siloxane 0% CaCO ₃		P 2	5% TiO ₂ (silicate)
		O 3	10% TiO ₂ PC 105			C	Siloxane 50% CaCO ₃	2.	P 3	10% TiO ₂ (siloxane)
		A 2	3% TiO ₂ PC 500	2.	Lumiflon LF4400	D	Fluoropolymer 30% CaCO ₃	3.	P 4	10% TiO ₂ (acrylic)
		A 3	3% TiO ₂ PC 105			E	Fluoropolymer 0% CaCO ₃			
		A 5	3% TiO ₂ PC 50			F	Fluoropolymer 50% CaCO ₃			
2.	Renocolor	B 1	3% TiO ₂ PC 105		Baysilone A 1 3 6 5 7	G	Siloxane 30% CaCO ₃			
3.	Rasante	B 2	3% TiO ₂ PC 105	3.	Silikofal	H	Epoxy siloxane 30% CaCO ₃			

7. Εργαστηριακής κλίμακας μελέτη

Σκοπός της εργαστηριακής κλίμακας μελέτης των υλικών αποτελεί ο προσδιορισμός της επίδρασης παραγόντων, όπως το είδος και η ποσότητα του TiO_2 αλλά και της χημικής σύνθεσης του υλικού, στην φωτοκαταλυτική τους ικανότητα. Η ικανότητα αυτή σε αυτό το στάδιο προσδιορίστηκε από το ποσοστό, τον ρυθμό αλλά και την ταχύτητα με την οποία τα υπό μελέτη υλικά αποδομούν τα οξείδια του αζώτου.

7.1 Πειραματική διαδικασία

Η μέθοδος εκπόνησης των πειραμάτων βασίζεται σ' ένα κλειστού τύπου θάλαμο ο οποίος λειτουργεί σε στατική κατάσταση δηλαδή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων δεν υπάρχει ροή αέρα. Η αρχή μέτρησης της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του υλικού βασίζεται στην απώλεια του ρύπου κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης του δείγματος.

7.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Τα υλικά τύπου Α (τσιμεντοειδή) τοποθετήθηκαν σε υάλινους δίσκους διαμέτρου 10 cm (εικόνα 7.1.1). Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν για χρονικό διάστημα μιας εβδομάδας σε υγραντήρα υπό θερμοκρασία 20°C και σχετική υγρασία (RH) 90-100%. Έπειτα συνθηκοποιήθηκαν σε θάλαμο υπό θερμοκρασία 20°C και σχετική υγρασία (RH) 50% για διάστημα 3 εβδομάδων.

Τα υλικά τύπου Β (ημιδιαφανές επίχρισμα) εφαρμόστηκαν στην επιφάνεια τσιμεντοειδούς υλικού (πρότυπο κονίαμα: CEN mortar) τα οποία είχαν τοποθετηθεί σε υάλινους δίσκους σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε για τα υλικά τύπου Α.

Τα υλικά τύπου Γ (υλικά βαφής) δε μελετήθηκαν σε επίπεδο εργαστηριακής κλίμακας



Εικόνα 7.1.1 Τα υπό μελέτη τσιμεντοειδή υλικά τοποθετημένα σε γυάλινους δίσκους

7.1.2 Πειραματικές συνθήκες

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε περιβαλλοντικό θάλαμο από γυαλί χωρητικότητας 0.45 m^3 (εικόνα 7.1.2). Το υπό μελέτη υλικό τοποθετήθηκε σε υάλινη βάση το εσωτερικό του θαλάμου. Οκτώ (8) δείγματα σε υάλινους δίσκους (όπως αυτά περιγράφηκαν στην §. 7.1.1) τοποθετημένα το ένα δίπλα στο άλλο αποτέλεσαν τα 780 cm^2 συνολικής επιφάνειας του υπό μελέτη υλικού. Ο λόγος επιφάνειας προς όγκο θαλάμου (loading factor) ήταν $0.17 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (Maggos et al. 2003).



Εικόνα 7.1.2. Περιβαλλοντικός θάλαμος 0.45 m^3 στον οποίο πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας

Ο θάλαμος ήταν εξοπλισμένος με λαμπτήρα ακτινοβολίας UV τύπου OSRAM Ultravitalux 300W, ο οποίος τοποθετήθηκε εκτός του θαλάμου και σε απόσταση 50 cm από την επιφάνεια του δείγματος. Η συνολική ακτινοβολία UV στην επιφάνεια του δείγματος μετρήθηκε στα 6.8 W m^{-2} ενώ ο χρόνος ακτινοβολήσης ορίστηκε στις 6 h. Για τη μέτρηση της ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ραδιόμετρο τύπου DELTA OHM HD 9021 το οποίο διαθέτει κλίμακα UVA φάσματος από 315 έως 400 nm και παρέχει μετρήσεις από $100 \text{ nanoWatt cm}^{-2}$ έως 200 mW cm^{-2} (Πίνακας 7.1.1)

Στο εσωτερικό του θαλάμου εγκαταστάθηκε ανεμιστήρας προκειμένου να εξασφαλίζει πλήρεις ανάμειξη του ρύπου στο θάλαμο καθώς και τη μέγιστη δυνατή επαφή ρύπου και επιφάνειας υλικού. Η ταχύτητα του αέρα στην επιφάνεια του υλικού μετρήθηκε στα 0.2 m s^{-1} .

Η επιλογή τόσο των επιπέδων συγκέντρωσης του ρύπου στο θάλαμο, όσο και των τιμών θερμοκρασίας και υγρασίας έγινε με γνώμονα την εκπόνηση του πειράματος με συνθήκες όσο το δυνατό πλησιέστερες σε αυτές του πραγματικού περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό τα πειράματα έλαβαν χώρα σε συγκεντρώσεις NO και NO₂ της τάξεως των ~220 ppbv ενώ η θερμοκρασία και υγρασία ρυθμίστηκαν στους 23°C και 50%

αντίστοιχα. Η μέτρηση της συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αυτόματου αναλυτή χημειοφωταύγειας τύπου THERMO 42C.

Πίνακας 7.1.1 Πειραματικές συνθήκες και τα χαρακτηριστικά του θαλάμου που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς των υλικών.

Πειραματικές συνθήκες		Χαρακτηριστικά θαλάμου	
NO ή NO ₂	~ 220 ppbv	Όγκος θαλάμου	0.45 m ³
Χρόνος ακτινοβολίας	6h	Υλικό κατασκευής θαλάμου	Γυαλί
Ένταση UVA	6.8 W m ⁻²	U.V λαμπτήρας	300W
T°C στην επιφάνεια του δείγματος	23 – 30 °C	Απόσταση λαμπτήρα – δείγμα	50 cm
Σχετική υγρασία (RH)	47 – 56%		
Επιφάνεια δείγματος	780 cm ²		
Ταχύτητα αέρα στην επιφάνεια του δείγματος	0.2 m s ⁻¹		

7.1.3 Διαδικασία μέτρησης φωτοαποδόμησης του NO και NO₂

Ο αέριος ρύπος, ο οποίος διοχετεύεται μέσα στον περιβαλλοντικό θάλαμο, είναι δυνατό να απομακρυνθεί με τέσσερις (4) μηχανισμούς:

A1: Προσρόφηση από τα τοιχώματα του θαλάμου

A2: Φωτοδιάσπαση από την ακτινοβολία

A3: Προσρόφηση στην επιφάνεια του υλικού

A4: Φωτοκαταλυτική αποδόμηση από το TiO₂ που εμπεριέχει το υπό μελέτη υλικό.

Είναι φανερό ότι προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου λόγω της φωτοκαταλυτικής επίδρασης του υλικού (A4), θα πρέπει να υπολογιστούν οι παράπλευρες απώλειες (A1-A3). Για το σκοπό αυτό τα ακόλουθα πειράματα έλαβαν χώρα για κάθε ρύπο και κάθε υπό μελέτη υλικό αντίστοιχα.

Πείραμα 1

Ο σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός του ποσοστού απορρόφησης του ρύπου από τοιχώματα. Για το σκοπό αυτό διοχετεύεται σε συνθήκες έλλειψης ακτινοβολίας στο θάλαμο ο αέριος ρύπος και υπολογίζεται η συγκέντρωση του έπειτα από 7h. Μέσα στο θάλαμο δεν υπάρχει το προς μελέτη υλικό, ούτε ακτινοβολία άρα η μόνη αιτία απομάκρυνσης του ρύπου είναι η απορρόφησή του από τα τοιχώματα του θαλάμου (A1).

Πείραμα 2

Ο σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός του ποσοστού φωτόλυσης του ρύπου από την επίδραση της ακτινοβολίας UV. Για το σκοπό αυτό διοχετεύεται στο θάλαμο ο αέριος ρύπος ενώ έπειτα από 1h τίθεται σε λειτουργία ο λαμπτήρας ακτινοβολίας UV. Ακολούθως υπολογίζεται η συγκέντρωση του ρύπου έπειτα από 6h ακτινοβολίας. Μέσα στο θάλαμο δεν υπάρχει το προς μελέτη υλικό άρα οι αιτίες ελάττωσης της συγκέντρωσής του είναι η απορρόφηση του από τα τοιχώματα του θαλάμου καθώς και η απευθείας φωτόλυση του από την επίδραση τη ακτινοβολίας (A1+A2) .

Πείραμα 3

Ο σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός του ποσοστού προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του προς μελέτη υλικού. Για το σκοπό αυτό διοχετεύεται στο θάλαμο ο αέριος ρύπος, παρουσία του υλικού αλλά σε συνθήκες έλλειψης ακτινοβολίας. Ακολούθως υπολογίζεται η συγκέντρωση του ρύπου έπειτα από 7h. Η προσρόφηση του υλικού στα τοιχώματα του θαλάμου καθώς και στην επιφάνεια του υλικού αποτελούν τις αιτίες μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου κατά τη διάρκεια του πειράματος (A1+A3).

Πείραμα 4.

Ο σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός του ολικού ποσοστού απομάκρυνσης του ρύπου στον περιβαλλοντικό θάλαμο. Για τον σκοπό αυτό διοχετεύεται στο θάλαμο, παρουσία του προς μελέτη υλικού, ο αέριος ρύπος ενώ έπειτα από 1h τίθεται σε λειτουργία ο λαμπτήρας ακτινοβολίας UV. Ακολούθως υπολογίζεται η συγκέντρωση του ρύπου έπειτα από 6h ακτινοβολίας. Κάτω από αυτές τις πειραματικές συνθήκες η ελάττωση του ρύπου οφείλεται στην απορρόφηση στα τοιχώματα, στην επιφάνεια του υλικού, στην απευθείας φωτόλυση αλλά και στη φωτοκαταλυτική αποδόμησή του από την επίδραση του TiO_2 (A1+A2+A3+A4).

Έχοντας υπολογίσει από τα πειράματα 1 έως 3 τους παράπλευρους μηχανισμούς απομάκρυνσης του ρύπου (A1, A2 και A3), είναι δυνατός ο υπολογισμός της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του υλικού, η οποία εκφράζεται από το μηχανισμό A4 που απαντάται στο τέταρτο πείραμα.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενός υλικού εκφράζεται με τρεις (3) παραμέτρους:

1. ΦΑ (φωτοκαταλυτική αποδόμηση): Εκφράζει το επί της εκατό (%) ποσοστό του ρύπου το οποίο αποδομήθηκε φωτοκαταλυτικά κατά τη διάρκεια του πειράματος
2. Fd (ρυθμός φωτοαποδόμησης): Εκφράζει τον ρυθμό με τον οποίο ελαττώνεται ο ρύπος κατά τη διάρκεια του πειράματος ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

3. Vd (ταχύτητα φωτοαποδόμησης): Εκφράζει την ταχύτητα με την οποία απομακρύνεται ο ρύπος λόγω των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού (cm s^{-1})

7.1.3.1 Φωτοκαταλυτική Αποδόμηση (%ΦΑ)

Η μέτρηση της ΦΑ αποτελεί μια ένδειξη της ελάττωσης του ρύπου από το φωτοκαταλυτικό σύστημα και εκφράζεται ως το % ποσοστό μείωσης του ρύπου από την αρχική συγκέντρωση.

Για κάθε ρύπο υπολογίζεται αρχικά η επίδραση της προσρόφησής του από τα τοιχώματα του θαλάμου από το πείραμα 1 καθώς και η επίδραση της ακτινοβολίας από τη διαφορά ανάμεσα στο πείραμα 1 και πείραμα 2. Με αυτόν τον τρόπο έχουν υπολογιστεί οι παράπλευροι παράμετροι A1 και A2. Η ΦΑ των ρύπων μπορεί έπειτα να υπολογιστεί για κάθε υλικό από τη διαφορά του ποσοστού των συγκεντρώσεων του πειράματος 4 και του πειράματος 3 αφαιρώντας το ποσοστό επίδρασης της ακτινοβολίας UV (A2):

$$\begin{aligned} \text{ΦΑ} &= \text{Πειρ.4} - \text{Πειρ.3} - (\text{Πειρ.2} - \text{Πειρ.1}) \\ &= (A1 + A2 + A3 + A4) - (A1 + A3) - [(A1 + A2) - A1] \end{aligned} \quad (7.1.1)$$

Το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου για το πείραμα x, υπολογίζεται από τη σχέση (Strini et al. 2005):

$$\text{NO}_x \text{ \% απομάκρυνση, Πειρ.x} = 100 \times \frac{([\text{NO}_x]_{\text{αρχ,x}} - [\text{NO}_x]_{\text{τελ,x}})}{[\text{NO}_x]_{\text{αρχ,x}}} \quad (7.1.2)$$

όπου $[\text{NO}_x]_{\text{αρχ}}$ η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο θάλαμο,

$[\text{NO}_x]_{\text{τελ}}$ η τελική συγκέντρωση του ρύπου η οποία μετράται έπειτα από 7h πειράματος όπου το σύστημα έχει έρθει σε κατάσταση ισορροπίας

x = πείραμα [1, 2, 3, 4]

Παράδειγμα υπολογισμού %ΦΑ της ένωσης NO στο τσιμεντοειδές υλικό B1 (Renocolor)

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων έχουν ως εξής:

Πειρ. 1: $[\text{NO}]_{\text{αρχ},1} = 238\text{ppbv}$ και $[\text{NO}]_{\text{τελ},1} = 201\text{ppbv}$

Πειρ. 2: $[\text{NO}]_{\text{αρχ},2} = 234\text{ppbv}$ και $[\text{NO}]_{\text{τελ},2} = 164\text{ppbv}$

Πειρ. 3: $[\text{NO}]_{\text{αρχ},3} = 229\text{ppbv}$ και $[\text{NO}]_{\text{τελ},3} = 192.4\text{ppbv}$

Πειρ. 4: $[\text{NO}]_{\text{αρχ},4} = 230\text{ppbv}$ και $[\text{NO}]_{\text{τελ},4} = 1.4\text{ppbv}$

Από (7.1.1) και (7.1.2) →

$\Phi_{\text{A}_{\text{NO}}} = \text{Πειρ.4} - \text{Πειρ.3} - (\text{Πειρ.2} - \text{Πειρ.1}) =$

$$\left\{ \frac{([\text{NO}]_{\text{αρχ},4} - [\text{NO}]_{\text{τελ},4})}{[\text{NO}]_{\text{αρχ},4}} - \frac{([\text{NO}]_{\text{αρχ},3} - [\text{NO}]_{\text{τελ},3})}{[\text{NO}]_{\text{αρχ},3}} - \left(\frac{([\text{NO}]_{\text{αρχ},2} - [\text{NO}]_{\text{τελ},2})}{[\text{NO}]_{\text{αρχ},2}} - \frac{([\text{NO}]_{\text{αρχ},1} - [\text{NO}]_{\text{τελ},1})}{[\text{NO}]_{\text{αρχ},1}} \right) \right\} \times 100$$

$$= \left(\frac{(230 - 1,4)}{230} - \frac{(229 - 192,4)}{229} \right) - \left(\frac{(234 - 164)}{234} - \frac{(238 - 201)}{238} \right) \times 100 = \mathbf{69\%}$$

2.1.3.2 Ρυθμός Φωτοαποδόμησης ($\text{Fd}: \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

Ο Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) του ρύπου αποτελεί ένα πιο ακριβή τρόπο παρουσίασης της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσής του στην επιφάνεια του υλικού συγκριτικά με την ΦΑ (%). Στους υπολογισμούς πλέον, εκτός από τη συγκέντρωση του ρύπου εισέρχονται και η επιφάνεια του υλικού καθώς και ο χρόνος ακτινοβολίας.

Ο υπολογισμός του Fd έγινε σε ωριαία βάση και οι τιμές του παρουσίασαν ελάττωση κατά την διάρκεια του πειράματος, λόγω της εξάρτησης του μεγέθους από την συγκέντρωση του ρύπου.

Η ακόλουθη εξίσωση χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του Fd :

$$\text{Fd} = \frac{[\text{NO}_{x,\phi}] \times V}{A \times t} = \frac{[\text{Πειρ.4}_{\text{ελ}} - \text{Πειρ.3}_{\text{ελ}} - (\text{Πειρ.2}_{\text{ελ}} - \text{Πειρ.1}_{\text{ελ}})] \times V}{A \times t} \quad (2.1.3)$$

Όπου:

$[NO_{x,\phi}]$ είναι η συγκέντρωση του NO_x το οποίο έχει απομακρυνθεί από το σύστημα φωτοκαταλυτικά έπειτα από 1h ακτινοβολίας.

Πειρ. $x_{ελ}$: είναι η απόλυτη τιμή της ελάττωσης του ρύπου κατά την διάρκεια 1h πειράματος. Π.χ $[NO_x]_{αρχ,x} - [NO_x]_{1h,x}$ (ppbv) όπου $x = [1, 2, 3, 4]$

V: Όγκος του πειραματικού θαλάμου (m^3)

A: Επιφάνεια δείγματος (m^2)

t: Χρονική διάρκεια πειράματος

Παράδειγμα υπολογισμού F_d της ένωσης NO στο τσιμεντοειδές υλικό B1 (Renocolor)

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για την πρώτη ώρα πειράματος έχουν ως εξής:

Πειρ. 1: $[NO]_{αρχ,1} = 230ppbv$ και $[NO]_{1h,1} = 224ppbv$

Πειρ. 2: $[NO]_{αρχ,2} = 226ppbv$ και $[NO]_{1h,2} = 214ppbv$

Πειρ. 3: $[NO]_{αρχ,3} = 223ppbv$ και $[NO]_{1h,3} = 218ppbv$

Πειρ. 4: $[NO]_{αρχ,4} = 228ppbv$ και $[NO]_{1h,4} = 129,1ppbv$

Τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν κάτω από τις ακόλουθες συνθήκες

$V_{\text{θαλάμου}} = 0,45 m^3$

$A_{\text{δειγμ.}} = 0,078 m^2$

t: 3600s

$k_{NO} = 1.25 \mu g m^{-3} ppbv^{-1}$

Από (7.1.3) →

$$F_d = \frac{[\text{Πειρ.4}_{ελ} - \text{Πειρ.3}_{ελ} - (\text{Πειρ.2}_{ελ} - \text{Πειρ.1}_{ελ})] \times V}{A \times t} = \frac{(99,9 - 5 - 6) ppb \times 0,45 m^3}{0,078 m^2 \times 3600 s} =$$

$$Fd = \frac{(39,55 \times 1,25) \mu g}{280 m^2 s} = \frac{49,4}{280,8} = 0,17 \mu g m^{-2} s^{-1} \quad (7.1.4)$$

7.1.3.3 Vd: Ταχύτητα Φωτοαποδόμησης (Vd: cm s⁻¹)

Ο υπολογισμός της ταχύτητας φωτοαποδόμησης του ρύπου, επιτρέπει την περιγραφή της φωτοκαταλυτικής του δραστηριότητας ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του ρύπου.

Ο υπολογισμός λαμβάνει χώρα με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

$$Vd = \frac{Fd}{([NO_{x, αρχ, 4}] + [NO_{x, 1h, 4}]) / 2} \quad (7.1.5)$$

Όπου:

[NO_{x, αρχ, 4}] = Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο πείραμα 4

[NO_{x, 1h, 4}] = Η συγκέντρωση του ρύπου στο πείραμα 4 έπειτα από 1h ακτινοβολίας

Παράδειγμα υπολογισμού Vd της ένωσης NO στο τσιμεντοειδές υλικό B1 (Renocolor)

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για την πρώτη ώρα του πειράματος 4 έχουν ως εξής:

Πειρ. 4: [NO]_{αρχ, 4} = 228 ppbv και [NO]_{1h, 4} = 129,1 ppbv

Από (4) → Fd = 0,17 μg m⁻² s⁻¹

Από (7.1.5) → Vd =

$$= \frac{0,17 \mu g m^{-2} s^{-1}}{(228 + 129,1) \times 0,5 ppb} = \frac{0,17 \mu g m^{-2} s^{-1}}{179 ppb} = \frac{0,17 \mu g m^{-2} s^{-1}}{179 \times 1,25 \mu g m^{-3}} = \frac{0,17}{224} m s^{-1} = 0,07 cm s^{-1}$$

7.2 Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικής δράσης υλικών τύπου A (τσιμεντοειδή)

Στον πίνακα 7.2.1 παρουσιάζονται τα πειράματα που εκπονήθηκαν στα υλικά τύπου A (τσιμεντοειδή) σε εργαστηριακή κλίμακα με σκοπό την μελέτη των φωτοκαταλυτικών τους ιδιοτήτων ως προς την αποδόμηση του NO και NO₂.

Πίνακας 7.2.1 Πειράματα φωτοαποδόμησης NO και NO₂ που εκπονήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα με χρήση υλικών τύπου A

<u>ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΜΕΛΕΤΗ</u> <u>(0.45 m³ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΣ ΘΑΛΑΜΟΣ)</u>		
ΥΛΙΚΑ A (Τσιμεντοειδή)	NO	NO₂
O1		√
O2		√
O3		√
A2		√
A3	√	√
A5		√
B1	√	√
B2	√	√

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 7.2.1), όλα τα υλικά τύπου A μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να φωτοαποδομούν το NO₂. Όπως έχει αναφερθεί (§ 6.1) στην κατηγορία αυτή ανήκουν 3 διαφορετικά είδη υλικών (Πρότυπο κονίαμα, Renocolor, Rasante). Ένα από κάθε είδος υλικού μελετήθηκε και ως προς την αποδόμηση του NO.

Στον πίνακα 7.2.2 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των παράπλευρων απωλειών (A1 και A2) του NO και NO₂ και οι οποίες οφείλονται στην επικάθιση του ρύπου στα τοιχώματα του θαλάμου και στη φωτοδιάσπασή του από την επίδραση του UV. Οι απώλειες αυτές είναι χαρακτηριστικές του συστήματος (υλικό κατασκευής θαλάμου, λαμπτήρες UV κ.α)

και δεν μεταβάλλονται με την αλλαγή του υλικού μελέτης για σταθερή διάρκεια πειράματος (7h). Στον πίνακα 7.2.3 παρουσιάζονται οι απώλειες λόγω προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του υλικού (A3) και οι οποίες μεταβάλλονται ανάλογα με το υλικό.

Πίνακας 7.2.2 A1 και A2 παράπλευρες απώλειες NOx

Ένωση	Παράπλευρες απώλειες NO ή NO ₂	
	A1 (% ελάττωση λόγω προσρόφησης στα τοιχώματα του θαλάμου)	A2 (% ελάττωση λόγω φωτοδιάσπασης από την UV ακτινοβολία)
NO	16	14
NO ₂	28.6	22.2

Πίνακας 7.2.3 A3 παράπλευρη απώλεια NOx

ΥΛΙΚΟ A	A3 % ελάττωση λόγω προσρόφησης στην επιφάνεια του υλικού	
	NO	NO ₂
O1 (χωρίς TiO ₂)		38.7
O2		38.7
O3		31.5
A2		30.5
A3	6.8	28.0
A5		33.0
B1	0.6	66.6
B2	0.1	35.9

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε ότι οι παράπλευρες απώλειες του NO₂ τόσο από το σύστημα (τοιχώματα θαλάμου, ακτινοβολία UV) όσο και από τα υλικά (προσρόφηση στην επιφάνεια) είναι πολύ μεγαλύτερες συγκριτικά με το NO. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα σημαντικό μέρος του NO₂ να απομακρύνεται από παράπλευρους μηχανισμούς, περιορίζοντας τόσο το ποσοστό όσο και τον ρυθμό και την ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του ρύπου (πίνακας 7.2.5). Αντίθετα οι παράπλευροι μηχανισμοί απομάκρυνσης του NO είναι ιδιαίτερα περιορισμένοι καθιστώντας τη φωτοκαταλυτική δράση των υλικών τον κύριο παράγοντα απομάκρυνσης της ένωσης από το σύστημα (πίνακας 7.2.4)

Στους πίνακες 7.2.4 και 7.2.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων (A4) των υλικών ως προς το NO και το NO₂ αντίστοιχα. Η μέτρηση των φωτοκαταλυτικών ικανοτήτων του υλικού εκφράζεται από το ποσοστό της φωτοαποδόμησης (ΦΑ), το ρυθμό (Fd) και την ταχύτητα φωτοκατάλυσης (Vd) του ρύπου.

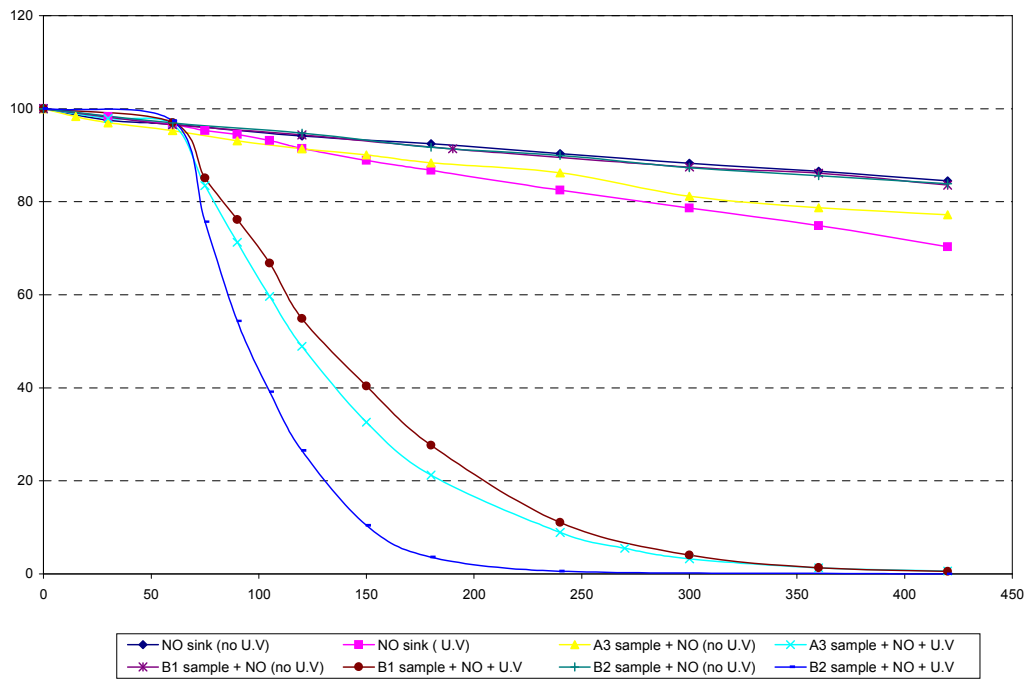
Πίνακας 7.2.4 Φωτοαποδόμησης NO στα υλικά τύπου A, όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους ΦΑ (%), Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) και Vd (cm s^{-1})

ΥΛΙΚΟ A	% NO φωτοκαταλυτική οξειδωση λόγω TiO₂ (ΦΑ)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd) NO ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd) NO (cm s^{-1})
O1 (χωρίς TiO ₂)			
O2			
O3			
A2			
A3	62.5	0.19	0.08
A5			
B1	68.8	0.17	0.07
B2	69.4	0.29	0.16

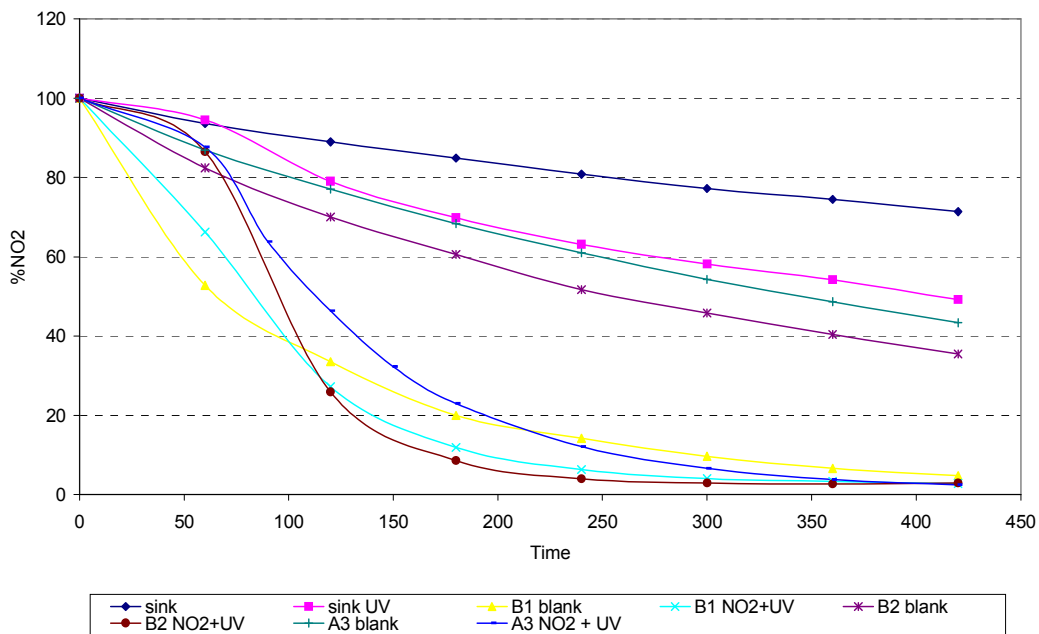
Πίνακας 7.2.5 Φωτοαποδόμησης NO₂ στα υλικά τύπου A, όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους ΦΑ (%), Fd (μg m⁻² s⁻¹) και Vd (cm s⁻¹)

ΥΛΙΚΟ A	% NO₂ φωτοκαταλυτική οξειδωση λόγω TiO₂ (ΦΑ)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd) NO₂ (μg m⁻² s⁻¹)	Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd) NO₂ (cm s⁻¹)
O1 (χωρίς TiO ₂)	-	-	-
O2	6.64	0.05	0.02
O3	14.2	0.06	0.03
A2	12.5	0.06	0.03
A3	18.7	0.08	0.04
A5	13.7	0.08	0.04
B1	-	0.03	0.01
B2	10.4	0.17	0.09

Στα σχήματα 7.2.1 και 7.2.2 παρουσιάζεται η πορεία αποδόμησης των ρύπων NO και NO₂ αντίστοιχα κατά την διάρκεια των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για τα υλικά A3, B1 και B2, προκειμένου να υπολογιστεί η φωτοδραστικότητα τους. Η έντονη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και των 3 υλικών στην αποδόμηση του NO είναι εμφανής στο σχήμα 7.2.1 όπου με την έναρξη της ακτινοβολίας (στα 60 min) η συγκέντρωση του ρύπου παρουσίασε αισθητή μείωση. Ιδιαίτερα περιορισμένο ήταν το αντίστοιχο φαινόμενο για το NO₂ όπου η προσρόφηση στα τοιχώματα του θαλάμου, η φωτόλυση και η προσρόφηση στο δείγμα φαίνεται να αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες απομάκρυνσης του ρύπου από το σύστημα. Ιδιαίτερα στο υλικό B1 παρατηρείται ότι σχεδόν όλη η ποσότητα του ρύπου έχει απομακρυνθεί από το σύστημα χωρίς την επίδραση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού (σχήμα 7.2.2).



Σχήμα 7.2.1 Πορεία αποδόμησης NO κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσδιορισμού των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων στα υλικά τύπου A (A3, B1 και B2)



Σχήμα 7.2.2 Πορεία αποδόμησης NO₂ κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσδιορισμού των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων στα υλικά τύπου A (A3, B1 και B2)

7.2.1 Επίδραση είδους TiO_2

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των A2, A3 και A5 είναι εφικτός ο προσδιορισμός της επίδρασης του είδους του TiO_2 στην φωτοδραστικότητα ενός υλικού. Όπως αναφέρεται στον πίνακα 6.1.1 (§ 6.1) τα πρότυπα κονιάματα (CEN mortar) A2, A3 και A5 επεξεργάστηκαν με τρία διαφορετικά είδη TiO_2 : το PC500, PC105 και PC50 αντίστοιχα. Όλα περιέχουν την ίδια ποσότητα TiO_2 η οποία ορίστηκε στο 3%.

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 7.2.5 παρατηρούμε ότι το υλικό A3 (PC 105) παρουσίασε καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες από τα A2 και ελαφρώς καλύτερες από το A5. Συγκρίνοντας μάλιστα το ρυθμό και την ταχύτητα αποδόμησης παρατηρούμε ότι είναι καλύτερος από το A2 και παρόμοιος με το A5.

Η διαφορά μεταξύ των PC500, PC105 και PC50 έχει να κάνει με το μέγεθος των σωματιδίων TiO_2 και κατά συνέπεια με την ειδική επιφάνεια. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι από 5-10 nm για το PC500, 15-25 nm για το PC105 και 20-30 nm για το PC500 ενώ οι αντίστοιχες τιμές για την ειδική επιφάνεια είναι $335 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων TiO_2 τόσο μεγαλύτερη η ενεργή επιφάνεια και κατά συνέπεια μεγαλύτερο το κόστος του υλικού. Για τους λόγους αυτούς το PC105 επιλέχθηκε ως το αποτελεσματικότερο είδος TiO_2 καθώς παρουσίασε σχεδόν παρόμοιες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες με PC500 με χαμηλότερο κόστος.

7.2.2 Επίδραση ποσότητας TiO_2

Η επίδραση της ποσότητας του PC105 TiO_2 στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες ενός υλικού, πραγματοποιήθηκε από την σύγκριση των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων των υλικών O1, O2 και O3. Όπως αναφέρεται στον πίνακα 6.1.1 (§ 6.1) τα πρότυπα κονιάματα (CEN mortar) O1, O2 και O3 επεξεργάστηκαν με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις TiO_2 : 0%, 3% και 10% αντίστοιχα. Όπως ήταν αναμενόμενο, το υλικό χωρίς την παρουσία του TiO_2 δεν εμφάνισε φωτοκαταλυτικές ιδιότητες ενώ το υλικό με την μεγαλύτερη συγκέντρωση TiO_2 παρουσίασε την καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά. Καθώς όμως η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα δεν είναι πολύ μικρότερη στο υλικό με το 3% ενώ

το κόστος του είναι σημαντικά χαμηλότερο από το αντίστοιχο με το 10%, η συγκέντρωση του 3% TiO₂ είναι αυτή που επιλέγει για περαιτέρω μελέτη, δηλαδή το υλικό A3 (3% PC 105)

7.2.3 Επίδραση φύσης υλικού

Παρά το γεγονός ότι τα υλικά A3, B1 και B2 περιέχουν την ίδια ποσότητα και τον ίδιο τύπο TiO₂ (3% PC 105) παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στη φωτοκαταλυτική τους δράση (πίνακας 7.6). Το B2 φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη φωτοδραστικότητα από το A3 και το B1 μικρότερη. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική φύση του κάθε υλικού καθώς και στη χημική του σύνθεση (§ 6.1). Οι παράγοντες αυτοί επιδρούν στο πορώδες του υλικού, άρα και στο βαθμό προσρόφησης της αέριας ένωσης στην επιφάνεια του, αλλά και στην αλληλεπίδραση του TiO₂ με τα διάφορα συστατικά που απαρτίζουν τα υλικά (οργανικά και ανόργανα).

7.2.4 Συμπεράσματα μελέτης υλικού τύπου A (τσιμεντοειδούς) στην εργαστηριακή κλίμακα

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα περισσότερο υποσχόμενα υλικά από άποψη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας είναι το πρότυπο κονίαμα “CEN mortar” A3, που περιέχει 3% TiO₂ PC105 καθώς και τα βιομηχανικά υλικά B1 (Renocolor) και B2 (Rasante) που περιέχουν επίσης 3% TiO₂ PC105 καθώς και άλλα οργανικά και ανόργανα συστατικά. Τα συστατικά αυτά μπορούν να επιδράσουν συνεργικά αλλά και παρεμποδιστικά στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του υλικού. Για το λόγο αυτό τα παραπάνω υλικά (A3, B1 και B2) μελετήθηκαν σε μεγαλύτερη κλίμακα προκειμένου να διαπιστωθεί η φωτοδραστικότητα τους σε ποικιλία περιβαλλοντικών συνθηκών.

7.3 Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικής δράσης υλικών τύπου Β (ημιδιαφανές επίχρισμα)

Στον πίνακα 7.3.1 παρουσιάζονται τα πειράματα που εκπονήθηκαν στα υλικά τύπου Β (ημιδιαφανές επίχρισμα) σε εργαστηριακή κλίμακα με σκοπό τη μελέτη των φωτοκαταλυτικών τους ιδιοτήτων ως προς την αποδόμηση του NO και NO₂.

Πίνακας 7.3.1 Πειράματα φωτοαποδόμησης NO και NO₂ που εκπονήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα με χρήση υλικών τύπου Β

<u>ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΜΕΛΕΤΗ</u> <u>(0.45 m³ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΣ ΘΑΛΑΜΟΣ)</u>		
ΥΛΙΚΑ Β (Ημιδιαφανές επίχρισμα)		
A	√	
B	√	
C	√	√
D	√	
E	√	
F	√	
G	√	
H	√	

Όλα τα υλικά τύπου Β μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα τους να φωτοαποδομούν το NO. Το υλικό το οποίο παρουσίασε τις καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες, μελετήθηκε και ως προς την αποδόμηση του NO₂. Η επιλογή του NO για τη μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών τύπου Β έναντι του NO₂ βασίστηκε στα αποτελέσματα των μελετών των τσιμεντοειδών υλικών (τύπου Α). Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν ότι το NO₂ παρουσίασε ιδιαίτερα αυξημένες παράπλευρες απώλειες (πίνακες 7.2.4, 7.2.5), συγκριτικά με το NO, με αποτέλεσμα το μειωμένο ποσοστό φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του από το σύστημα. Για το λόγο αυτό το NO επιλέχθηκε ως η ένωση για τη μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών τύπου Β.

Στον πίνακα 7.3.2 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των παράπλευρων απωλειών (A1,A2 και A3) του NO και NO₂ και οι οποίες οφείλονται στην επικάθιση του ρύπου στα τοιχώματα του θαλάμου, στη φωτοδιάσπασή του από την επίδραση του UV και στην προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του υλικού αντίστοιχα. Λόγω της έντονης φωτοδραστικότητας ορισμένων υλικών, η διάρκεια των πειραμάτων δεν ήταν ίδια για όλα τα υλικά. Είναι χαρακτηριστικό ότι στα υλικά C και G το NO απομακρύνθηκε πλήρως σε 1h, στα A και F σε 2h, και στο D σε περίπου 3h. Στο υλικό E και H η συγκέντρωση του NO ελαχιστοποιήθηκε έπειτα από 6h ακτινοβολίας ενώ στην περίπτωση του υλικού B έπειτα από 6h ακτινοβολίας είχε παραμείνει NO στο θάλαμο. Ανάλογα της διάρκειας του κάθε πειράματος και του είδους του υλικού υπολογίστηκαν οι παράπλευρες απώλειες όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 7.8

Πίνακας 7.3.2 A1,A2 και A3 παράπλευρες απώλειες NOx

Υλικό B	A1 (% ελάττωση λόγω επικάθισης στα τοιχώματα του θαλάμου)		A2 (% ελάττωση λόγω φωτοδιάσπασης από την UV ακτινοβολία)		A3 % ελάττωση λόγω προσρόφησης στην επιφάνεια του υλικού	
	NO	NO ₂	NO	NO ₂	NO	NO ₂
A	8		5		2.4	
B	16		14		0.1	
C	6	19.2	3	17.7	0.03	29.6
D	12		9		2.2	
E	16		14		4.9	
F	8		5		3.1	
G	6		3		0.01	
H	16		14		0,1	

Από τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον πίνακα 7.3.2 γίνεται φανερό ότι οι παράπλευρες απώλειες NO είναι ιδιαίτερα περιορισμένες καθιστώντας με αυτόν τον τρόπο τη φωτοκαταλυτική αντίδραση ως τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης του ρύπου από το σύστημα. Το NO₂, για το υλικό C που μελετήθηκε, παρουσίασε υψηλότερες

παράπλευρες απώλειες από το NO, αλλά χαμηλότερες από τα αντίστοιχα πειράματα με τα τσιμεντοειδή υλικά τύπου A.

Στους πίνακες 7.3.3 και 7.3.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων (A4) των υλικών ως προς το NO και το NO₂ αντίστοιχα. Η μέτρηση των φωτοκαταλυτικών ικανοτήτων του υλικού εκφράζεται από το ποσοστό της φωτοαποδόμησης (ΦΑ), το ρυθμό (Fd) και την ταχύτητα φωτοκατάλυσης (Vd) του ρύπου.

Πίνακας 7.3.3 Φωτοαποδόμησης NO στα υλικά τύπου B, όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους ΦΑ (%), Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) και Vd (cm s^{-1})

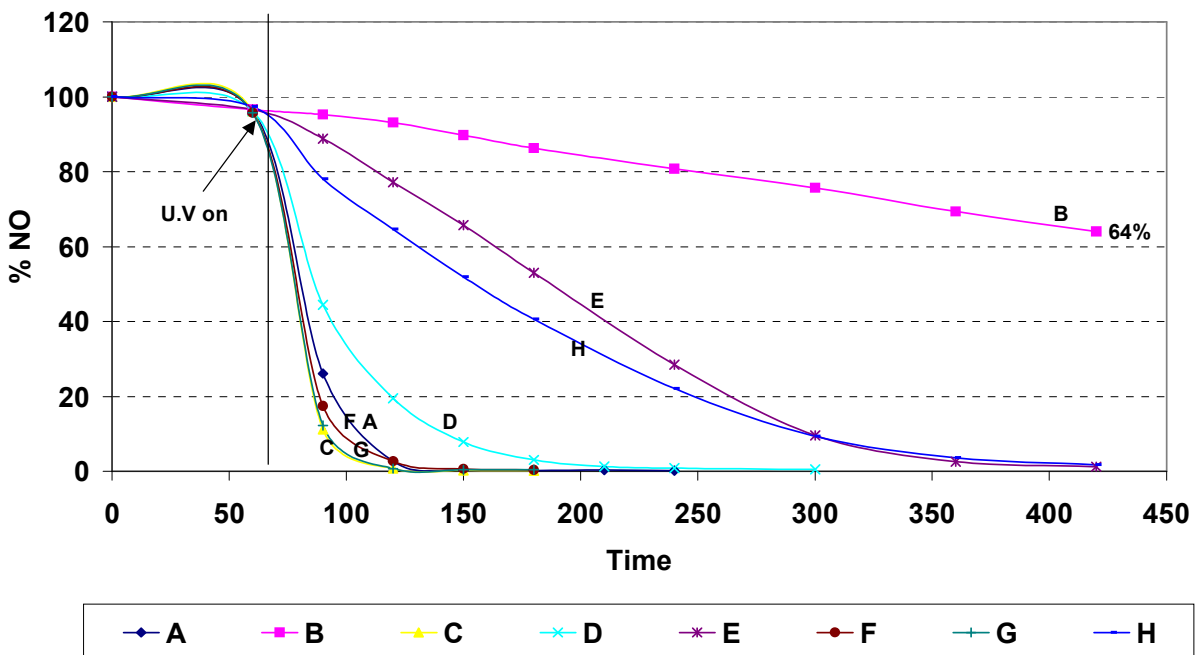
Υλικό B	% NO φωτοκαταλυτική οξειδωση λόγω TiO ₂ (ΦΑ)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd) NO ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd) NO (cm s^{-1})
A	84.4	0.41	0.25
B	6.00	0.01	0.004
C	90.3	0.41	0.26
D	76.3	0.32	0.17
E	63.9	0.06	0.02
F	83.6	0.39	0.24
G	90.2	0.40	0.26
H	68.1	0.12	0.05

Πίνακας 7.3.4 Φωτοαποδόμησης NO₂ στο υλικό τύπου B, όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους ΦΑ (%), Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) και Vd (cm s^{-1})

Υλικό B	% NO ₂ φωτοκαταλυτική οξειδωση λόγω TiO ₂ (ΦΑ)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd) NO ₂ ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd) NO ₂ (cm s^{-1})
A			
B			
C	31.5	0.19	0.11
D			
E			

F			
G			
H			

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 7.3.3 παρατηρείται ισχυρή φωτοκαταλυτική δράση των περισσοτέρων υλικών. Αξιολογώντας τα υλικά αυτά με βάση τον ρυθμό και την ταχύτητα φωτοαποδόμησης του NO στην επιφάνεια τους, ταξινομούνται με σειρά φωτοκαταλυτικής ικανότητας ως εξής: C>G>A>F>D>H>E>B. Η παραπάνω σειρά της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας επιβεβαιώνεται και από το σχήμα 7.3.1 στο οποίο παρουσιάζεται η πορεία αποδόμησης του NO για κάθε ένα από τα υλικά τύπου B (ημιδιαφανές επίχρισμα). Είναι εμφανής από το σχήμα η περιορισμένη φωτοδραστικότητα του υλικού B συγκριτικά με τα υπόλοιπα. Αντιθέτως είναι χαρακτηριστική η έντονη φωτοκαταλυτική δράση των C, G, F και A.



Σχήμα 7.3.1 Πορεία αποδόμησης NO κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσδιορισμού των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων στα υλικά τύπου B

7.3.1 Επίδραση συνδετικού υλικού (binder)

Το σιλοξάνιο (siloxane) και τα πολυμερή του φθορίου (fluoropolymers) έχουν δείξει μεγάλη φωτο-ανθεκτικότητα στην παρουσία του TiO_2 και είναι αυτά που εμπεριέχονται στα υπό μελέτη υλικά. Τα υλικά A, B, C και G έχουν ως συνδετικό υλικό το σιλοξάνιο ενώ τα D, E και F τα πολυμερή του φθορίου. Προκειμένου να καταστεί δυνατή η σύγκριση της επίδρασης των δυο διαφορετικών συνδετικών (binder) στη φωτοκαταλυτική ικανότητα του υλικού, θα πρέπει τα υπό σύγκριση υλικά να έχουν παρόμοια περιεκτικότητα σε CaCO_3 καθώς και ίδιο %PVC (Pigment Content Volume). Για το λόγο αυτό η σύγκριση γίνεται μεταξύ:

- A, G και D (30% CaCO_3 , 40% PVC), όπου το A (siloxane) και το G (siloxane) παρουσίασαν μεγαλύτερη φωτοδραστικότητα από το D (fluoropolymer). Συγκεκριμένα, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, παρατηρήθηκε 8.1% και 13.9% μεγαλύτερη φωτοξείδωση του NO παρουσία του υλικού A και G αντίστοιχα, σε σχέση με το υλικό D.
- B και E (0% CaCO_3 , 10% PVC), όπου το E (fluoropolymer) παρουσίασε μεγαλύτερη φωτοδραστικότητα από το B (siloxane). Θα πρέπει να τονιστεί ότι αυτά τα δυο υλικά B και E παρουσίασαν τη μικρότερη φωτοδραστικότητα, παρουσιάζοντας ταχύτητα φωτοαποδόμησης για το NO 0.004 και 0.02 cm s^{-1} αντίστοιχα
- C και F (50% CaCO_3 , 60% PVC), όπου το C (siloxane) παρουσίασε μεγαλύτερη φωτοδραστικότητα από το F (fluoropolymer), φωτοοξειδώνοντας το NO με ρυθμό 0.41 και 0.39 $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ αντίστοιχα.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του NO, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στα υλικά τα οποία περιέχουν CaCO_3 , το σιλοξάνιο φαίνεται να αποτελεί καλύτερο συνδετικό υλικό από ότι τα πολυμερή του φθορίου. Αντιθέτως, στα υλικά με 0% περιεκτικότητα CaCO_3 , το Lumiflon LF4400 (fluoropolymer) φαίνεται να αποτελεί καλύτερη ρητίνη από το Wacker BS45 (siloxane).

7.3.2 Επίδραση πορώδους του υλικού

Το πορώδες του υλικού καθορίζεται από το ποσοστό του TiO_2 και του CaCO_3 που περιέχεται στην σύνθεση του. Καθώς όλα τα προς μελέτη υλικά περιέχουν την ίδια ποσότητα, 10%, και το ίδιο είδος, sol gel 10nm TiO_2 (εκτός του Η που περιέχει PC500), η ποσότητα του CaCO_3 είναι αυτή που ρυθμίζει το πορώδες του κάθε υλικού.

Προκειμένου να καθοριστεί η επίδραση της συγκέντρωσης του CaCO_3 στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών θα πρέπει να συγκρίνουμε τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες υλικών με παρόμοια χαρακτηριστικά και μόνη διαφοροποίηση τη συγκέντρωση του CaCO_3 .

Για τις ρητίνες Wacker BS45 (siloxane) παρατηρούμε ότι το υλικό C (50% CaCO_3) είναι πιο φωτοδραστικό από το A (30% CaCO_3) και αυτό πιο δραστικό από το B (0% CaCO_3). Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι η φωτοδραστικότητα τους αυξάνει με αύξηση του ποσοστού CaCO_3 . Σε παρόμοιο συμπέρασμα καταλήγουμε μελετώντας τις ρητίνες Lumiflon LF4400 (fluoropolymer). Το υλικό F (50% CaCO_3) παρουσιάζει καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες από το D (30% CaCO_3) και αυτό με τη σειρά του από το E (0% CaCO_3). Χαρακτηριστικό της σημαντικής επίδρασης της παρουσίας CaCO_3 στην φωτοαποδόμηση ρύπων, είναι ότι τα υλικά τα οποία δεν περιέχουν CaCO_3 παρουσιάζουν αισθητά χαμηλότερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες με ταχύτητες αποδόμησης του NO οι οποίες είναι 2 έως 3 τάξεις μεγέθους μικρότερες από τα αντίστοιχα υλικά που εμπεριέχουν CaCO_3 . Η καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού παρουσία του CaCO_3 , οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του πορώδους αυξάνει το ποσό της επιφάνειας του TiO_2 το οποίο είναι διαθέσιμο για να λάβουν χώρα φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.

Στον αντίποδα όμως της θετικής επίδρασης του CaCO_3 στη φωτοκαταλυτικότητα του συστήματος βρίσκεται η αρνητική επίδρασή του στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Η μεγάλη αύξηση στο πορώδες ενός υλικού έχει ως αποτέλεσμα τη μηχανική αποδυνάμωσή του δηλαδή την ταχύτερη φθορά του. Κατά συνέπεια θα πρέπει να επιλεγεί η βέλτιστη αναλογία $\text{TiO}_2 - \text{CaCO}_3$, προκειμένου το υλικό να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δυνατή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα χωρίς όμως αυτό να αντανakλά αρνητικά στη μηχανική αντοχή του. Επομένως, παρά το γεγονός ότι τα υλικά με ποσότητα 50% CaCO_3

παρουσίασαν τις καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες, η ποσότητα του 30% κρίνεται ως η βέλτιστη για τη διατήρηση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού διατηρώντας παράλληλα σε υψηλά επίπεδα τα φωτοκαταλυτικά χαρακτηριστικά του.

7.3.3 Επίδραση είδους TiO_2

Σε όλα τα υλικά τύπου Β (ημιδιαφανή επίχρισμα) χρησιμοποιήθηκε TiO_2 τύπου sol-gel 10nm εκτός από το υλικό Η στο οποίο χρησιμοποιήθηκε PC 500. Επίσης, στο υλικό αυτό χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό συνδετικό υλικό (epoxy siloxane) αλλά και η φύση του συστήματος ήταν διαφορετική: οργανικός διαλύτης έναντι υδατικών συστημάτων που είχαμε για τα υπόλοιπα υλικά. Παρόλο που δε μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων με αυτές των άλλων υλικών, λόγω αυτών των διαφορών, παρατηρούμε ότι παρουσιάζει τη χαμηλότερη φωτοδραστικότητα μετά τα δυο υλικά Β και Ε τα οποία δεν περιέχουν CaCO_3 . Εκτιμάται, λοιπόν, ότι η μορφή sol-gel παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση από την PC 500.

7.4 Συμπεράσματα εργαστηριακής κλίμακας μελέτης

Στο στάδιο αυτό μελετήθηκαν 8 είδη του υλικού τύπου Α (τσιμετοειδές) και 8 είδη του υλικού τύπου Β (ημιδιαφανές επίχρισμα). Κάθε ένα από τα υλικά αυτά παρουσίασε διαφορετική φωτοκαταλυτική συμπεριφορά. Οι διαφορές αυτές οφείλονταν στην ποσότητα και το είδος του TiO_2 για τα 6 πρότυπα κονιάματα του υλικού τύπου Α (O1, O2, O3, A2, A3, A5) και στη διαφορετική χημική σύνθεση για τα βιομηχανικά προϊόντα Β1 και Β2. Σε ότι αφορά τα υλικά τύπου Β οι διαφορές που παρουσίασαν οφείλονται σε μεγάλο βαθμό στο διαφορετικό συνδετικό υλικό και το πορώδες.

Η φωτοκαταλυτική ικανότητα όλων των υλικών κρίθηκε από την αποτελεσματικότητά τους να αποδομούν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (θερμοκρασίας, υγρασίας και κυρίως ακτινοβολίας), τα οξείδια του αζώτου. Για κάθε ένα από τα παραπάνω υλικά υπολογίστηκε το ποσοστό, ο ρυθμός και η ταχύτητα με την οποία φωτοκαταλύουν τα NO_x . Οι παράγοντες αυτοί σε συνδυασμό με τη φύση και τα χαρακτηριστικά του κάθε υλικού οδήγησαν σε συμπεράσματα τα οποία συνοψίζονται ως εξής:

- Το υλικό με το μεγαλύτερο ποσοστό TiO_2 στη σύνθεση του (10%) παρουσίασε σχετικά μεγαλύτερη φωτοδραστικότητα από το αντίστοιχο με τη χαμηλότερη (3%). Όμως επειδή η διαφορά στη φωτοκαταλυτική δράση δεν ήταν ιδιαίτερα μεγάλη έχει ως αποτέλεσμα η σύγκριση φωτοκαταλυτική ικανότητα – κόστος υλικού να οδηγεί στην επιλογή του 3% ως του βέλτιστου ποσοστού TiO_2
- Το είδος του TiO_2 PC105 φάνηκε να προσδίδει στα υλικά τις καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες συγκριτικά με το PC 50 και σχεδόν παρόμοιες με το PC500. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα σωματίδια TiO_2 του PC105 έχουν μικρότερη διάμετρο από τα αντίστοιχα του PC50 με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια άρα και καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Επειδή συγκριτικά με το PC500 παρουσίασε παρόμοιες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες αλλά μικρότερο κόστος , επιλέγει ως το ιδανικότερο από τα τρία.
- Η παρουσία του CaCO_3 στη σύνθεση των ημιδιαφανών υλικών φάνηκε να παίζει καθοριστικό ρόλο στις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το CaCO_3 αυξάνει το πορώδες του υλικού με αποτέλεσμα μεγαλύτερη επιφάνεια του TiO_2 να καθίσταται ενεργεί, δηλαδή να είναι διαθέσιμη για πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Με τον τρόπο αυτό δε χρειάζεται η προσθήκη μεγάλων συγκεντρώσεων TiO_2 προκειμένου να αυξηθεί η φωτοκαταλυτικότητα των υλικών, κάτι το οποίο μεταφράζεται σε χαμηλότερο κόστος. Παράλληλα το CaCO_3 αποτελεί ένα πληρωτικό υλικό το οποίο έκτος του ότι αυξάνει το πορώδες του υλικού δεν επιδρά στην κατάλυση του NO_x , ενώ παράλληλα αδρανοποιεί το νιτρικό οξύ που σχηματίζεται κατά την φωτοαποδόμηση των οξειδίων του αζώτου. Καθώς όμως οι μεγάλες συγκεντρώσεις CaCO_3 επιδρούν ανασταλτικά στην ανθεκτικότητα του υλικού, θα πρέπει να επιλεγεί η βέλτιστη αναλογία $\text{TiO}_2 - \text{CaCO}_3$, προκειμένου το υλικό να παρουσιάζει την μεγαλύτερη δυνατή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα χωρίς όμως αυτό να αντανakλά αρνητικά στην μηχανική αντοχή του.

Έχοντας κυρίως ως κριτήριο τις παραπάνω παραμέτρους, επιλέγησαν τρία (3) υλικά από κάθε κατηγορία. Τα υλικά αυτά παρουσίασαν σημαντικές φωτοκαταλυτικές ικανότητες κατά τη διάρκεια της μικρής εργαστηριακής κλίμακας, όπως αυτές αποδόθηκαν από τις προαναφερθείσες παραμέτρους. Η επιλογή τους έγινε με σκοπό να μελετηθούν σε μεγαλύτερη εργαστηριακή κλίμακα προκειμένου να εξεταστούν περισσότεροι παράμετροι της φωτοκαταλυτικής τους δραστηριότητας.

Τα υλικά αυτά είναι:

- Τύπου Α (τσιμεντοειδή): Τα βιομηχανικά προϊόντα B1 και B2 καθώς και το B1 χωρίς TiO_2 στην σύνθεσή του (blank)
- Τύπου Β (ημιδιαφανές επίχρισμα): Το υλικό Α (Wacker BS45) το οποίο επεξεργάστηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων μεγαλύτερης κλίμακας με ποσοστό 0% και 5% TiO_2 . Επίσης, επιλέγη για μελέτη ένα πλήρες ανόργανο υλικό 100% TiO_2 .

8. Μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας μελέτη

Σκοπός της μελέτης μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας, πλέον της επικύρωσης των αποτελεσμάτων της μικρότερης κλίμακας, είναι η περαιτέρω μελέτη των επιλεγμένων υλικών καθώς και των υλικών τύπου Γ. Η μελέτη αυτή εστιάζεται σε περιβαλλοντικές συνθήκες οι οποίες είναι πλησιέστερες στις πραγματικές. Αυτό επιτυγχάνεται με εφαρμογή στο σύστημα μείγματος χημικών ενώσεων, καθώς και μεταβολών σε κρίσιμες για τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενός υλικού παραμέτρων, όπως θερμοκρασία, υγρασία, αρχική συγκέντρωση ρύπου και ένταση ακτινοβολίας. Επίσης, σκοπός της μεγαλύτερης κλίμακας μελέτης είναι ο προσδιορισμός πιθανόν παραπροϊόντων κατά την φωτοκαταλυτική διαδικασία. Σε αυτό το στάδιο δηλαδή, επιχειρείται μια μεγαλύτερη σε βάθος έρευνα των φωτοκαταλυτικών διεργασιών που συντελούνται στα φωτοκαταλυτικά υλικά (καταστροφή – σχηματισμός χημικών ενώσεων), καθώς και του τρόπου αντίδρασής τους σε μεταβολές των περιβαλλοντικών παραμέτρων.

8.1 Πειραματική διαδικασία

Η αρχή της μεθόδου εκπόνησης των πειραμάτων είναι παρόμοια με αυτή της μικρότερης κλίμακας. Βασίζεται δηλαδή σ' ένα κλειστού τύπου θάλαμο ο οποίος λειτουργεί σε στατική κατάσταση, που σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων δεν υπάρχει ροή αέρα. Η αρχή μέτρησης της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του υλικού βασίζεται στην ελάττωση της συγκέντρωσης του ρύπου κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης του δείγματος.

8.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Τα υλικά τύπου Α (τσιμεντοειδή) εφαρμόστηκαν σε υαλοπίνακες συνολικής επιφάνειας 4 m^2 (4 υαλοπίνακες x 1 m^2 για κάθε δείγμα, εικόνες 8.1.1). Στην συνέχεια, τοποθετήθηκαν για χρονικό διάστημα μιας εβδομάδας σε χώρο υπό θερμοκρασία 20°C και σχετική υγρασία (RH) 90-100%. Έπειτα παρέμειναν σε θάλαμο με συνθήκες θερμοκρασίας 20°C και σχετικής υγρασίας (RH) 50% για διάστημα 3 εβδομάδων.

Τα υλικά τύπου Α τα οποία επελέγησαν για μελέτη ήταν:

- B1, με εμπορική ονομασία Renocolor (3% PC105 TiO_2)
- B2, με εμπορική ονομασία Rasante (3% PC105 TiO_2)
- B1blk, B1 χωρίς προσθήκη TiO_2 (0% PC105 TiO_2)

Τα υλικά τύπου Β (ημιδιαφανές επίχρισμα) εφαρμόστηκαν στην επιφάνεια υαλοπινάκων συνολικού εμβαδού 4 m^2 (4 υαλοπίνακες x 1 m^2 για κάθε δείγμα). Στην συνέχεια παρέμειναν σε συνθήκες θερμοκρασίας 20°C και σχετικής υγρασίας (RH) 50% και ακολούθως ενεργοποιήθηκαν με έκθεσή τους σε ακτινοβολία UV για 7h.

Τα υλικά τύπου Β τα οποία επελέγησαν για μελέτη ήταν:

- A, με εμπορική ονομασία Wacker BS45 (5% sol-gel TiO_2)
- T, καθαρό TiO_2 , χωρίς προσθήκη ρητίνης (100% sol-gel TiO_2)
- Ablk, το υλικό A χωρίς προσθήκη TiO_2 (0% sol-gel TiO_2)

Τα υλικά τύπου Γ (υλικά βαφής) εφαρμόστηκαν στην επιφάνεια υαλοπινάκων συνολικού εμβαδού 4 m^2 (4 υαλοπίνακες x 1 m^2 για κάθε δείγμα). Στη συνέχεια οι υαλοπίνακες

τοποθετήθηκαν σε δοχείο με 100 λίτρα δις-απιονισμένο νερό (Mill-Q grade) για 2h και αφού ακολούθησε έκπλυση με δις-απιονισμένο νερό (Mill-Q) παρέμειναν σε συνθήκες θερμοκρασίας 20°C, σχετικής υγρασίας (RH) 50% και ροής αέρα 30 m³ h⁻¹, για τουλάχιστον 12h. Στη συνέχεια τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν με χρήση λαμπών UV για 8h προκειμένου να ενεργοποιηθούν. Έπειτα ακολούθησε άλλος ένας 12h κύκλος συνθηκοποίησης σε παρόμοιες συνθήκες (T:20°C, (RH) 50% και ροής αέρα 30 m³ h⁻¹).

Τα υλικά τύπου Γ τα οποία επελέγησαν για μελέτη ήταν:

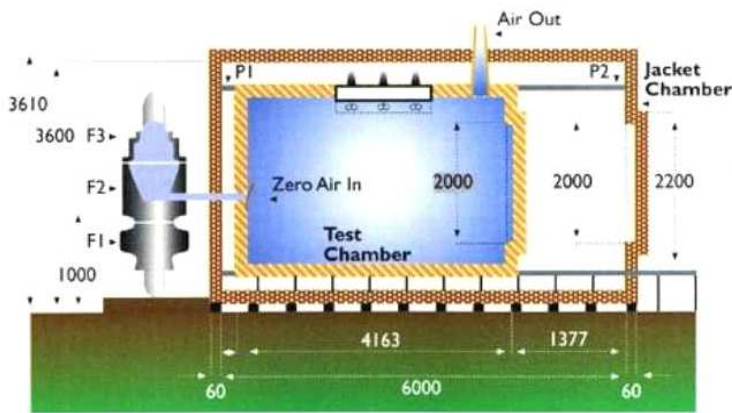
- P1, συνδετικό υλικό άλας πυριτικού οξέος (10% TiO₂)
- P2, συνδετικό υλικό άλας πυριτικού οξέος (5% TiO₂)
- P3, συνδετικό υλικό σιλοξάνιο (10% TiO₂)
- P4, συνδετικό υλικό στυρόλιο (10% TiO₂)
- P5, το P1 χωρίς TiO₂ (P1blank)
- P6, το P3 χωρίς TiO₂ (P3blank)
- P7, το P4 χωρίς TiO₂ (P4blank)



Εικόνα 8.1.1 Υαλοπίνακες με το υπό μελέτη υλικό στο Indoortron

8.1.2 Συνθήκες πειράματος - Οργανολογία

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε περιβαλλοντικό θάλαμο από ανοξείδωτο ατσάλι χωρητικότητας 30 m³ με ονομασία Indoortron (εικόνες 3.2 α, β, γ). Οι εγκαταστάσεις του Indoortron βρίσκονται στο Κοινό Κέντρο Ερευνών της Ευρωπαϊκής Επιτροπής στην Ιταλία. Πρόκειται για περιβαλλοντικό θάλαμο ο εξοπλισμός του οποίου επιτρέπει τον αυστηρό έλεγχο των συνθηκών των πειραμάτων όπως θερμοκρασίας, υγρασίας και ποιότητας του αέρα.



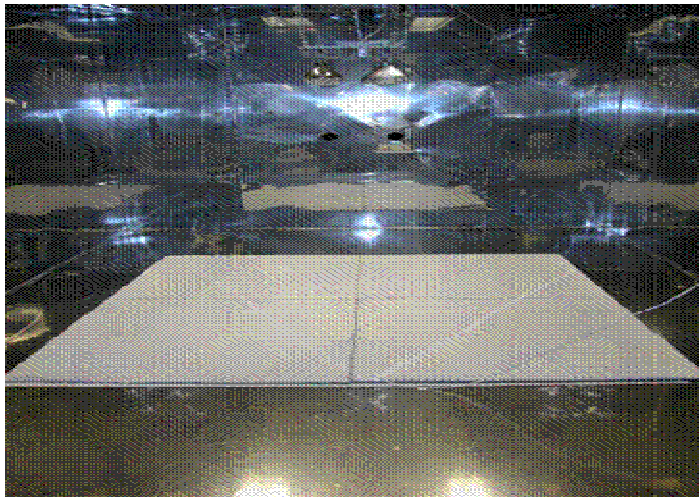
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνες 8.1.2 α, β, γ, δ Ο περιβαλλοντικός θάλαμος Indoortron στον οποίο πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας.

Το υπό μελέτη υλικό τοποθετήθηκε στο δάπεδο του θαλάμου. Τέσσερα (4) δείγματα σε υαλοπίνακες (όπως αυτά περιγράφηκαν στην § 8.1.1) τοποθετημένα το ένα δίπλα στο άλλο αποτέλεσαν τα 4m^2 συνολικής επιφάνειας του υπό μελέτη υλικού. Ο λόγος επιφάνειας προς όγκο θαλάμου (loading factor) ήταν $0.13\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ (εικόνα 8.1.2δ).

Ο θάλαμος ήταν εξοπλισμένος με σύστημα 4 λαμπτήρων τύπου OSRAM Ultravitalux 300W, ακτινοβολίας UV ο οποίος τοποθετήθηκε σε απόσταση 150 cm από την επιφάνεια του δείγματος. Η συνολική ακτινοβολία UV μετρήθηκε σε τρία σημεία στην επιφάνεια του δείγματος (κέντρο, στην μέση της διαγωνίου και γωνία), ενώ οι μετρήσεις ελήφθησαν τρεις φορές ανά έτος προκειμένου να διαπιστωθεί πιθανή ελάττωση της

έντασης των λαμπτήρων. Στον πίνακα 8.1.1 αναγράφονται οι μετρήσεις της UVA και UVB ακτινοβολίας για κάθε ένα από τα παραπάνω σημεία στην διάρκεια ενός έτους. Παρατηρούμε ότι UVA κυμάνθηκε από 5.30 – 4.52 W m⁻² στο κέντρο του δείγματος και από 0.178 – 0.119 W m⁻² στην άκρη. Για την μέτρηση της ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ραδιόμετρο τύπου DELTA OHM HD 9021 το οποίο διαθέτει κλίμακα UVA φάσματος από 315 έως 400 nm και παρέχει μετρήσεις από 100 nanoWatt cm⁻² έως 200 mW cm⁻².

Πίνακα 8.1.1 Μετρήσεις UVA και UVB ακτινοβολίας σε τρία διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια του δείγματος και σε διαφορετικές χρονικές περιόδους

	Αύγουστος		Δεκέμβριος	
Θέση λήψης μέτρησης	UVA	UVB	UVA	UVB
Κέντρο	5.30	1.71	4.82	1.5
Μέση διαγωνίου	1.96	0.785	1.13	0.288
Γωνία	0.178	0.039	0.124	0.026
	Μάιος			
Θέση λήψης μέτρησης	UVA	UVB		
Κέντρο	4.52	1.082		
Μέση διαγωνίου	1.011	0.239		
Γωνία	0.119	0.025		

Ο περιβαλλοντικός θάλαμος είναι εξοπλισμένος με 4 ανεμιστήρες προκειμένου να εξασφαλίζεται πλήρης ανάμειξη του ρύπου καθώς και η μέγιστη δυνατή επαφή του με την επιφάνεια του υλικού. Η ταχύτητα του αέρα στην επιφάνεια του υλικού μετρήθηκε από 0.13 έως 0.2 m s⁻¹.

Η επιλογή τόσο των επιπέδων συγκέντρωσης του ρύπου στο θάλαμο, όσο και των τιμών της θερμοκρασίας και υγρασίας έγινε με γνώμονα την εκπόνηση του πειράματος με συνθήκες όσο το δυνατό πλησιέστερες σε αυτές του πραγματικού περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό τα πειράματα έλαβαν χώρα σε συγκεντρώσεις NO και NO₂ της τάξεως των ~200 ppbv των VOCs (Βεζόλιο, Τολουόλιο) ~100 μg m⁻³ ενώ η θερμοκρασία και

υγρασία ρυθμίστηκαν στους 23°C και 50% αντίστοιχα. Οι προαναφερθείσες τιμές είναι αντίστοιχες με εκείνες της μικρής κλίμακας εργαστηριακής μελέτης. Σε αυτό το στάδιο όμως πραγματοποιήθηκαν και πειράματα με διαφοροποιήσεις στις τιμές των παραπάνω παραμέτρων προκειμένου να μελετηθεί η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των υλικών κάτω από μια ποικιλία περιβαλλοντικών συνθηκών.

Η δημιουργία ρυπασμένης ατμόσφαιρας στο θάλαμο πραγματοποιούνταν με την απευθείας εισαγωγή γνωστής συγκέντρωσης ρύπου.

- Για την περίπτωση των πτητικών οργανικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε καθαρό βενζόλιο ή τολουόλιο (Sigma- Aldrich 98% min) το οποίο διοχετεύτηκε στο θάλαμο με την βοήθεια ρεύματος πιεσμένου αέρα υψηλής καθαρότητας (chromatographic grade). Η μέτρηση της συγκεντρώσεως των οργανικών έγινε με δειγματοληψία αέρα σε σωληνάκια εμπλουτισμένα με υλικό Tenax TA ή Carborack και εν συνεχεία ανάλυση του δείγματος με χρήση συστήματος θερμικής εκρόφησης (Perkin-Elmer ATD) συνδεδεμένο με αέριο χρωματογράφο με φασματογράφο μάζας (Agilent Tech.GC-MS) (ISO/DIS 16000-6.2:2002)
- Για τη δημιουργία ατμόσφαιρας NO_x στο θάλαμο, εξασφαλίστηκε συνεχής ροή 10 ppmv NO ή NO₂ σε άζωτο (Air Liquide) μέχρι την επίτευξη του επιθυμητού επιπέδου συγκεντρώσεως τους. Η μέτρηση της συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου πραγματοποιήθηκε με χρήση αυτόματου αναλυτή χημειοφωταύγειας τύπου THERMO 42C.

Στα πειράματα μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας πραγματοποιήθηκε έλεγχος σχηματισμού ανόργανων (όζον) και οργανικών (καρβονυλικών) ενώσεων κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.

- Για τη μέτρηση του O₃ χρησιμοποιήθηκε φωτομετρικός ανιχνευτής UV τύπου Thermo Environmental Instruments INC model 49. Ο ανιχνευτής ήταν συνδεδεμένος με σωλήνα από PTFE με το εσωτερικό του περιβαλλοντικού θαλάμου λαμβάνοντας αυτόματα δείγματα αέρα σε προεπιλεγμένα χρονικά διαστήματα.
- Η μέτρηση των συγκεντρώσεων των καρβονυλικών ενώσεων (φορμαλδεΰδη, ακεταλδεΰδη, ακετόνη) έγινε με δειγματοληψία αέρα από το θάλαμο σε παγίδες DNPH (δίνιτροφαινυλδραζίνη) και εν συνεχεία ανάλυση του δείγματος με

χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) με ανιχνευτή UV. (ISO 16000-3:2001)

Σε ορισμένα από τα υλικά τύπου Γ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των σχηματιζόμενων νιτρικών ιόντων (NO_3^-) στην επιφάνεια του υλικού. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ιοντική χρωματογραφία (IC) της DIONEX με ανιχνευτές ED40 και AD20.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραμάτων σε επιλεγμένα υλικά τύπου Γ, με χρήση των τεχνικών ToF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry). Πρόκειται για τεχνική ανάλυσης της χημικής σύστασης της επιφάνειας προκειμένου να μελετηθούν οι χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των υλικών κατά τη διάρκεια μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

8.1.3 Διαδικασία μέτρησης φωτοαποδόμησης NO, NO₂, Βενζολίου και Τολουολίου

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό της μέτρησης της φωτοαποδόμησης των ρύπων από τα υπό μελέτη υλικά στον περιβαλλοντικό θάλαμο Indoortron, είναι παρόμοιος με αυτόν που ακολουθήθηκε και στην περίπτωση της μικρής εργαστηριακής κλίμακας μελέτη (θάλαμος 0.45 m³). Όπως λεπτομερώς περιγράφεται στην § 7.1.3 το σημαντικότερο βήμα για τον προσδιορισμό του ποσοστού ελάττωσης του ρύπου λόγω φωτοκαταλυτικής επίδρασης του υλικού είναι ο καταρχήν προσδιορισμός των παράπλευρων απωλειών του. Η προσρόφηση στα τοιχώματα από ανοξείδωτο ατσάλι του Indoortron, η προσρόφηση στην επιφάνεια του υλικού και η επίδραση της ακτινοβολίας UV αποτελούν τους τρεις παράπλευρους μηχανισμούς απομάκρυνσης των ρύπων από το θάλαμο. Ο προσδιορισμός τους χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της αποδόμησης των ρύπων λόγω των φωτοκαταλυτικής επίδρασης του υλικού.

Η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα εκφράζεται με τρεις (3) παραμέτρους (όπως αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στις §7.1.3.1, §7.1.3.2 και §7.1.3.3):

- **το (%) ποσοστό φωτοκαταλυτικής αποδόμησης,**

$$\text{NOx \% απομάκρυνση, Πειρ.}x = 100 \times \frac{([\text{NO}_x]_{\text{αρχ.}x} - [\text{NO}_x]_{\text{τελ.}x})}{[\text{NO}_x]_{\text{αρχ.}x}}$$

όπου $[\text{NO}_x]_{\text{αρχ}}$ η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο θάλαμο,

$[\text{NO}_x]_{\text{τελ}}$ η τελική συγκέντρωση του ρύπου η οποία μετράται έπειτα από 7h πειράματος όπου το σύστημα έχει έρθει σε κατάσταση ισορροπίας

x = πείραμα [1, 2, 3, 4]

- **τον ρυθμό φωτοδιάσπασης των ρύπων (Fd: $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)**

$$Fd = \frac{[\text{NO}_{x,\phi}] \times V}{A \times t}$$

Όπου:

$[\text{NO}_{x,\phi}]$ είναι η συγκέντρωση του NOx το οποίο έχει απομακρυνθεί από το σύστημα φωτοκαταλυτικά έπειτα από 1h ακτινοβολίας.

V: Όγκος του πειραματικού θαλάμου (m^3)

A: Επιφάνεια δείγματος (m^2)

t: Χρονική διάρκεια πειράματος

- **την ταχύτητα (Vd: cm s^{-1}) φωτοδιάσπασης των ρύπων**

$$Vd = \frac{Fd}{([\text{NO}_{x,\text{αρχ.}4}] + [\text{NO}_{x,1\text{h},4}]) / 2}$$

Όπου:

$[\text{NO}_{x,\text{αρχ.}4}]$ = Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο πείραμα 4

$[\text{NO}_{x,1\text{h},4}]$ = Η συγκέντρωση του ρύπου στο πείραμα 4 έπειτα από 1h ακτινοβολίας

Στον πίνακα 8.1.2 παρουσιάζονται τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν στην μεγαλύτερη εργαστηριακή κλίμακα για όλα τα υλικά.

Πίνακας 8.1.2. *Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην μεγαλύτερη εργαστηριακή κλίμακα*

ΥΔΙΚΑ Α	N O	NO ₂	Benzene	Toluene	Έλεγχος σηματισμού οργανικών παραπροϊόντων (Καρβονυλικές ενώσεις)	Έλεγχος σηματισμ. ανόργανων παραπροϊόντ ων (NO _x , O ₃)	Έλεγχος σηματισμ. νιτρικών (NO ₃ ⁻) στην επιφάνεια	Επίδραση έντασης UV ακτινοβολία	Επίδραση μεταβολής αρχικής συγκέντρωσ ης	Επίδραση μεταβολής RH	Μείγμα NO- Benzene NO- Toluene	Μελέτη υλικού στην ΤοF- SIMS/ XPS
B1	x	x	x	x	x (B)	x						
B2	x	x	x	x	x (B, T)	x						
B1 blk	x	x	x	x		x						
ΥΔΙΚΑ Β												
Α	x	x	x	x	x (B, T)	x						
T	x	x	x	x		x			x		x	
Abk	x	x	x	x		x						
ΥΔΙΚΑ Γ												
P1	x	x	x	x	x (T), x(T+NO 20%), x(T20%), x(T 20%, 40oC)	x	x			x (T)	X(NO + T)	
P2 (P1 5%)	x	x	x	x		x						
P3	x	x	x	x	x (B)	x	x					
P4	x	x	x	x (4UV) x (5UV)	x (4, 5UV), x(T+NO 20%), x (NO+NO2), x(T 50%)	x	x	X (4,2,1 UV)	x	x (T) x(NO)	X(NO, +T)	x (NO)RH0 x (NO)RH20
P6 P5:P1blk	x	x				x						
P6:P3blk	x	x				x						
P7:P4blk	x	x		x	x (T, NO, 20%)	x	x					x (NO)RH0 x (NO)RH20

8.2 Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικής δράσης υλικών τύπου A (τσιμεντοειδή)

8.2.1 Φωτοκαταλυτική οξείδωση NOx, VOCs

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 8.1.2, τα δυο υλικά τύπου A (B1:Renocolor, B2: Rasante) καθώς και το αντίστοιχο blank του B1 (χωρίς TiO₂) μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να φωτοαποδομούν το NO, NO₂, βενζόλιο και τολουόλιο. Στον πίνακα 8.2.1 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των παράπλευρων απωλειών (A1 και A2) των παραπάνω ενώσεων και οι οποίες οφείλονται στην επικάθιση τους στα τοιχώματα του θαλάμου και στην φωτοδιάσπαση τους από την επίδραση UV. Οι απώλειες αυτές είναι χαρακτηριστικές του συστήματος (υλικό κατασκευής θαλάμου, λαμπτήρες UV κ.α) και δε μεταβάλλονται με την αλλαγή του υλικού μελέτη, για σταθερή διάρκεια πειράματος (7h). Στον πίνακα 8.2.2 παρουσιάζονται οι απώλειες λόγω προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του υλικού (A3) και οι οποίες μεταβάλλονται ανάλογα με το υλικό.

Πίνακας 8.2.1 A1 και A2 παράπλευρες απώλειες NOx, VOCs

	Παράπλευρες απώλειες NO, NO ₂ , βενζολίου, τολουολίου	
Ένωση	A1 (% ελάττωση λόγω προσρόφησης στα τοιχώματα του θαλάμου)	A2 (% ελάττωση λόγω φωτοδιάσπασης από την UV ακτινοβολία)
NO	6.2	7.1
NO ₂	8.9	24
Βενζόλιο	8.7	0.0
Τολουόλιο	0.0	6.0

Πίνακας 8.2.2 A3 παράπλευρη απώλεια NO_x, VOCs

ΥΛΙΚΟ Α	A3			
	% ελάττωση λόγω προσρόφησης στην επιφάνεια του υλικού			
	NO	NO ₂	Βενζόλιο	Τολουόλιο
B1	7.3	85.5	0.0	0.3
B2	3.8	48.3	0.0	0.7
B1blk	0.0	86.8	-	-

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε ότι οι παράπλευρες απώλειες του NO₂ τόσο από το σύστημα (τοιχώματα θαλάμου, ακτινοβολία UV) όσο και από τα υλικά (προσρόφηση στην επιφάνεια) είναι πολύ μεγαλύτερες συγκριτικά με το NO. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα σημαντικό μέρος του NO₂ να απομακρύνεται από παράπλευρους μηχανισμούς, περιορίζοντας τόσο το ποσοστό, όσο και το ρυθμό και την ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του ρύπου (πίνακας 8.2.4). Αντίθετα οι παράπλευροι μηχανισμοί απομάκρυνσης του NO είναι μικρότεροι καθιστώντας την φωτοκαταλυτική δράση των υλικών τον κύριο παράγοντα απομάκρυνσης της ένωσης από το σύστημα (πίνακας 8.2.3). Αναφορικά με τα VOCs παρατηρείται ότι οι παράπλευροι μηχανισμοί απομάκρυνσής τους από το σύστημα είναι ελάχιστοι (πίνακες 8.2.1, 8.2.2), αλλά παράλληλα από τους πίνακες 8.2.5 και 8.2.6 γίνεται αντιληπτό ότι κανένα από τα δυο υλικά δεν είχε φωτοκαταλυτική δράση έναντι του βενζολίου και τολουολίου. Μια πολύ μικρή ελάττωση του τολουολίου παρατηρήθηκε από τη φωτοκαταλυτική δράση του υλικού B2 που δεν ξεπερνούσε το 4%. Για το λόγο αυτό δεν εξετάστηκε το υλικό B1blk ως προς την αποδόμηση των VOCs (χωρίς TiO₂). Στους πίνακες 8.2.3 και 8.2.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων (A4) των υλικών ως προς το NO και το NO₂ αντίστοιχα. Η μέτρηση των φωτοκαταλυτικών ικανοτήτων του υλικού εκφράζεται από το ποσοστό της φωτοαποδόμησης (ΦΑ), τον ρυθμό (Fd) και την ταχύτητα φωτοκατάλυσης (Vd) του ρύπου.

Πίνακας 8.2.3 Φωτοαποδόμησης NO στα υλικά τύπου A, όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους ΦΑ (%), Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) και Vd (cm s^{-1})

ΥΛΙΚΟ A	% NO φωτοκαταλυτική οξείδωση λόγω TiO ₂ (ΦΑ)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd) NO ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd) NO (cm s^{-1})
B1	79.4	0.22	0.13
B2	82.8	0.21	0.17
B1blk	-	-	-

Πίνακας 8.2.4 Φωτοαποδόμησης NO₂ στα υλικά τύπου A, όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους ΦΑ (%), Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) και Vd (cm s^{-1})

ΥΛΙΚΟ A	% NO ₂ φωτοκαταλυτική οξείδωση λόγω TiO ₂ (ΦΑ)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd) NO ₂ ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd) NO ₂ (cm s^{-1})
B1	-	0.01	0.04
B2	14.2	0.13	0.05
B1blk	-	-	-

Πίνακας 8.2.5 Φωτοαποδόμησης βενζολίου στα υλικά τύπου A, όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους ΦΑ (%), Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) και Vd (cm s^{-1})

ΥΛΙΚΟ A	% Βενζολίου φωτοκαταλυτική οξείδωση λόγω TiO ₂ (ΦΑ)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd) Βενζολίου ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd) Βενζολίου (cm s^{-1})
B1	0.0	0.0	0.0
B2	0.0	0.0	0.0
B1blk	-	-	-

Πίνακας 8.2.6 Φωτοαποδόμησης τολουολίου στα υλικά τύπου A, όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους ΦΑ (%), Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) και Vd (cm s^{-1})

ΥΛΙΚΟ A	% Τολουολίου φωτοκαταλυτική οξείδωση λόγω TiO ₂ (ΦΑ)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd) Τολουολίου ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd) Τολουολίου (cm s^{-1})
B1	0.0	0.0	0.0
B2	3.6	0.009	0.009
B1blk	-	-	-

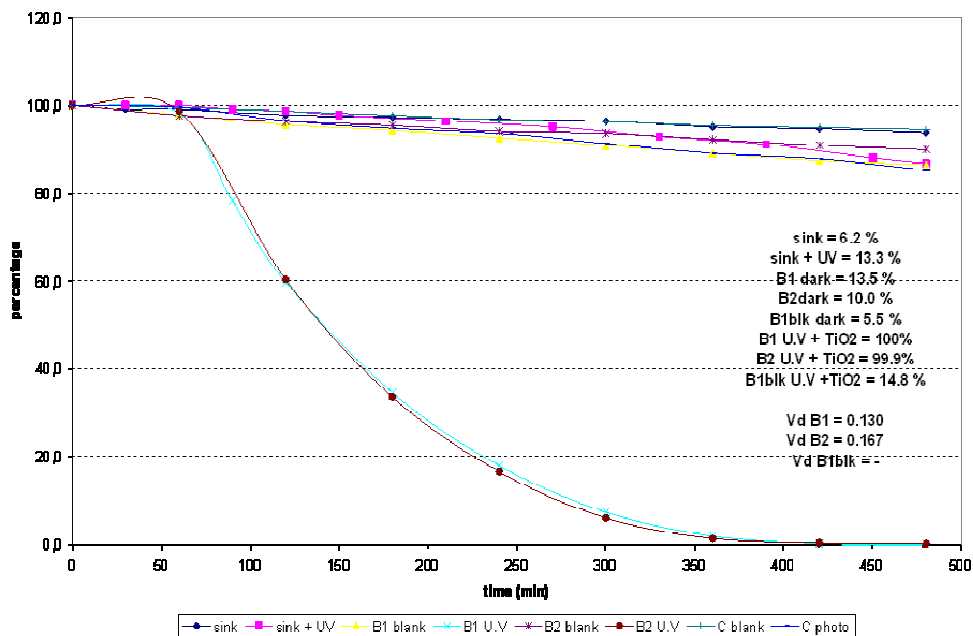
Στα σχήματα 8.2.1 και 8.2.2 παρουσιάζεται η πορεία αποδόμησης των ρύπων NO και NO₂ αντίστοιχα κατά την διάρκεια των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για τα υλικά B1, B2 και B1blk, προκειμένου να υπολογιστεί η φωτοδραστικότητα τους. Η έντονη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και των 2 πρώτων υλικών στην αποδόμηση του NO είναι εμφανή στο σχήμα 8.2.1 όπου με την έναρξη της ακτινοβολίας (στα 60 min) η συγκέντρωση του ρύπου παρουσίασε αισθητή μείωση. Ιδιαίτερα περιορισμένο ήταν το αντίστοιχο φαινόμενο για το NO₂ όπου η προσρόφηση στα τοιχώματα του θαλάμου, η φωτόλυση και η προσρόφηση στο δείγμα φαίνεται να αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες απομάκρυνσης του ρύπου από το σύστημα. Ιδιαίτερα στο υλικό B1 παρατηρείται ότι σχεδόν όλη η ποσότητα του ρύπου έχει απομακρυνθεί από το σύστημα χωρίς την επίδραση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού (σχήμα 8.2.2).

Από τα σχήματα 8.2.3 και 8.2.4 είναι φανερό ότι δεν υπάρχει μεταβολή στη συγκέντρωση των VOCs λόγω παρουσίας του φωτοκαταλυτικού υλικού κάτω από τις υπάρχουσες πειραματικές συνθήκες, όπως περιγράφηκαν στην § 8.1.2

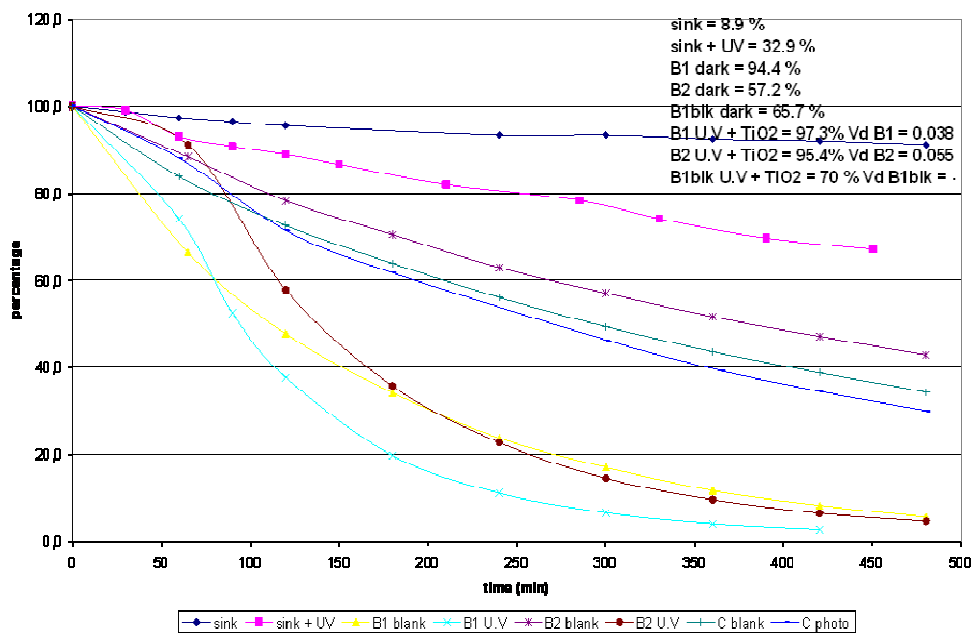
Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών τύπου A ως προς τα NO_x και VOCs συμπεραίνουμε:

- Τα B1 και B2 αποτελούν ισχυρά φωτοκαταλυτικά υλικά για την αποδόμηση του NO
- Η δραστηριότητα τους ως προς το NO₂ περιορίζεται λόγω ισχυρής φυσικής προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του υλικού

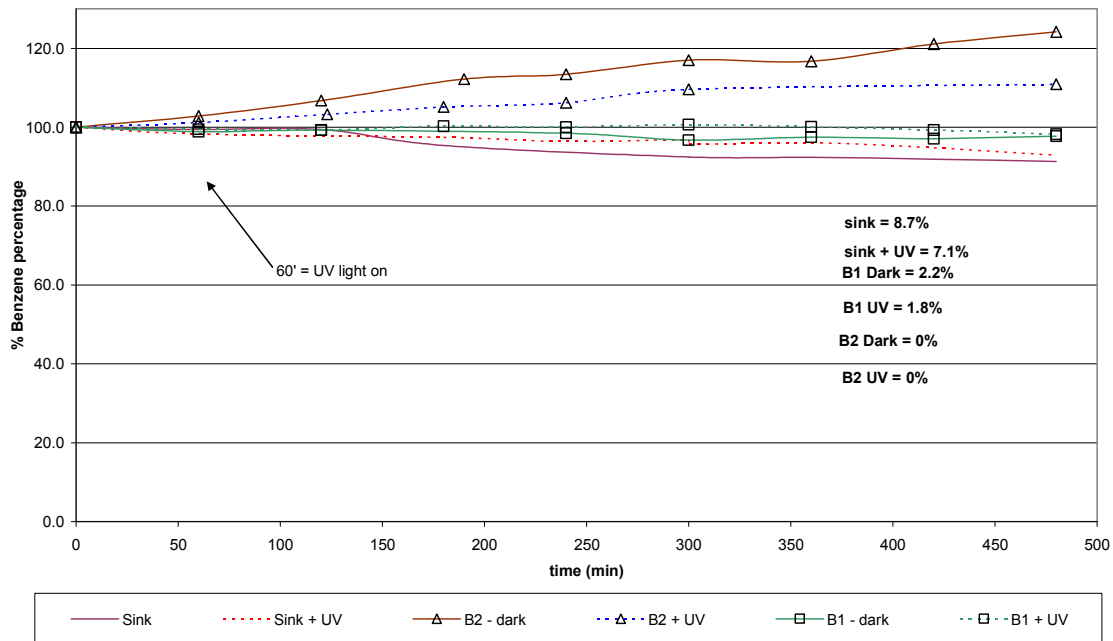
- Κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες τα δυο αυτά υλικά δεν παρουσιάζουν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ως προς την απομάκρυνση βενζολίου και τολουολίου



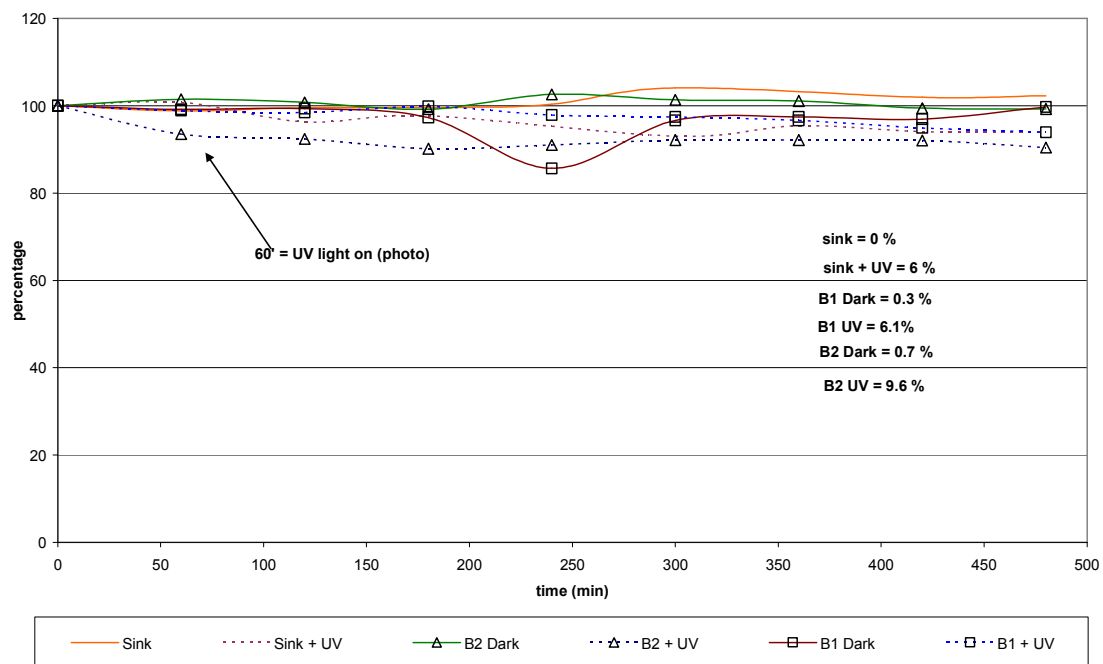
Σχήμα 8.2.1 Πορεία αποδόμησης NO κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσδιορισμού των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων στα υλικά τύπου A (B1, B2 και B1blk)



Σχήμα 8.2.2 Πορεία αποδόμησης NO_2 κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσδιορισμού των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων στα υλικά τύπου A (B1, B2 και B1blk)



Σχήμα 8.2.3 Πορεία αποδόμησης βενζολίου κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσδιορισμού των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων στα υλικά τύπου A (B1, B2)



Σχήμα 8.2.4 Πορεία αποδόμησης τολουολίου κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσδιορισμού των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων στα υλικά τύπου A (B1, B2).

8.2.2 Σχηματισμός ανόργανων παραπροϊόντων

Κατά τη μελέτη των υλικών τύπου A για τον προσδιορισμό της ικανότητας τους να αποδομούν το NO, κατεγράφησαν οι συγκεντρώσεις των παραγόμενων NO₂ και O₃. Αντίστοιχα κατά την μελέτη των υλικών στην αποδόμηση του NO₂ καταγράφηκαν οι συγκεντρώσεις των παραγόμενων NO και O₃.

- Πείραμα με το υλικό B1, B1blk (B1 χωρίς TiO₂) και NO

Από το σχήμα 8.2.5 παρατηρείται ότι με την ενεργοποίηση των λαμπτήρων ακτινοβολίας UV, στα 60 min, ξεκινάει ελάττωση της συγκεντρώσεως του NO με παράλληλη αύξηση της συγκεντρώσεως του NO₂. Όταν η συγκέντρωση του NO έχει περιοριστεί σε πολύ χαμηλά επίπεδα, το NO₂ καταγράφει τη μέγιστη τιμή του. Τότε ξεκινάει μια φθίνουσα πορεία μέχρι το τέλος του πειράματος. Οι πιθανοί μηχανισμοί αντιδράσεων κατά την διάρκεια του πειράματος είναι οι ακόλουθοι:

Με την ενεργοποίηση της ακτινοβολίας UV το προσροφημένο στον καταλύτη NO αντιδρά με τα οξειδωτικά (π.χ [•]OH) που σχηματίζονται στην επιφάνεια του υλικού σύμφωνα με την αντίδραση (8.2.1).



Το γεγονός ότι η ελάττωση του NO οφείλεται στη φωτοκαταλυτική δράση του υλικού επιβεβαιώνεται από το αντίστοιχο πείραμα με το υλικό B1blk (σχήμα 8.2.6). Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες και το ίδιο υλικό χωρίς όμως την παρουσία TiO₂ στη σύστασή του. Όπως φαίνεται από το σχήμα 8.2.9 η ελάττωση του NO σε αυτήν την περίπτωση ήταν πολύ μικρή γεγονός που επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό της φωτοοξείδωσης του NO από το υλικό B1.

Και στα δυο πειράματα καταγράφεται αύξηση του NO₂ από τη στιγμή ενεργοποίησης της ακτινοβολίας UV με πολύ μεγαλύτερη αυτήν του πειράματος με το υλικό B1 (TiO₂). Η αύξηση αυτή οφείλεται σε δυο παράγοντες:

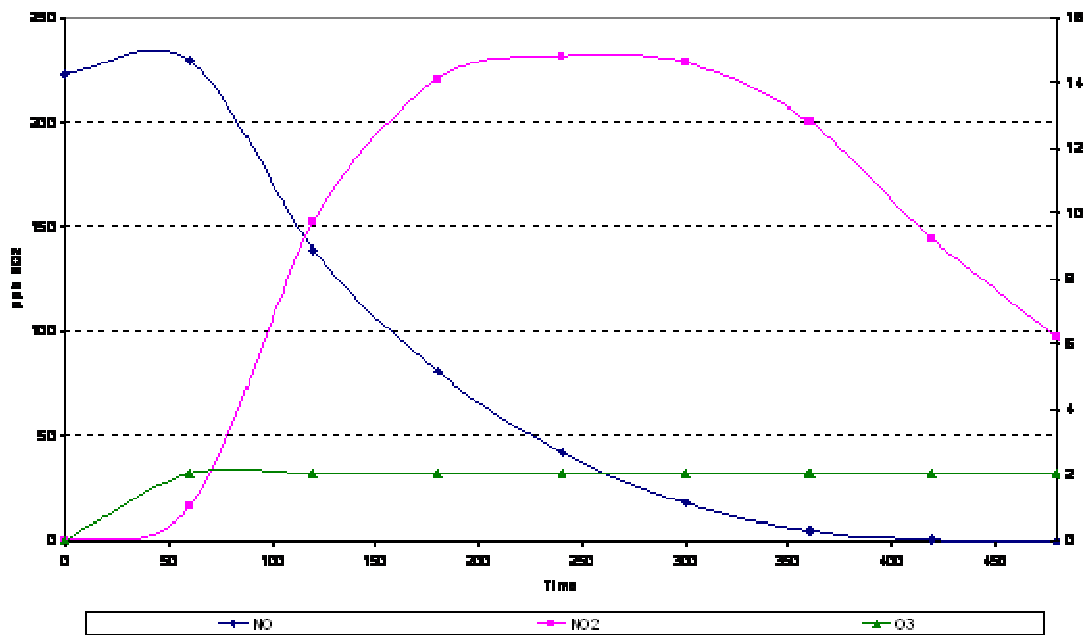
α) παρατηρούμε από την εξίσωση 8.2.1 ότι το NO οξειδώνεται στην επιφάνεια του υλικού σε NO₂ και αυτό με την σειρά του σε NO₃⁻. Μέρος του σχηματιζόμενου στην επιφάνεια του υλικού NO₂ περνάει στην αέρια φάση αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τη συγκέντρωση του NO₂ στο θάλαμο (Kaneko et al. 2002). Καθώς ελαττώνεται η συγκέντρωση του NO στην αέρια φάση αρχίζει να ελαττώνεται και ο ρυθμός σχηματισμού του NO₂. Φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή το NO₂ (και αφού πλέον έχει σταματήσει ο σχηματισμός του) καθώς το NO έχει εξαντληθεί από το σύστημα, αρχίζει η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του από το υλικό. Το παραπάνω συμπέρασμα επικυρώνεται από το αντίστοιχο πείραμα (σχήμα 8.2.6) με υλικό χωρίς TiO₂ (B1blk), όπου παρατηρούμε ότι το σχηματιζόμενο NO₂ δεν ελαττώνεται με το πέρασμα του χρόνου, καθώς δεν υφίσταται ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσής του

β) το NO₂ προέρχεται από την απευθείας οξείδωση του NO από την ακτινοβολία UV σύμφωνα με την αντίδραση 8.2.2

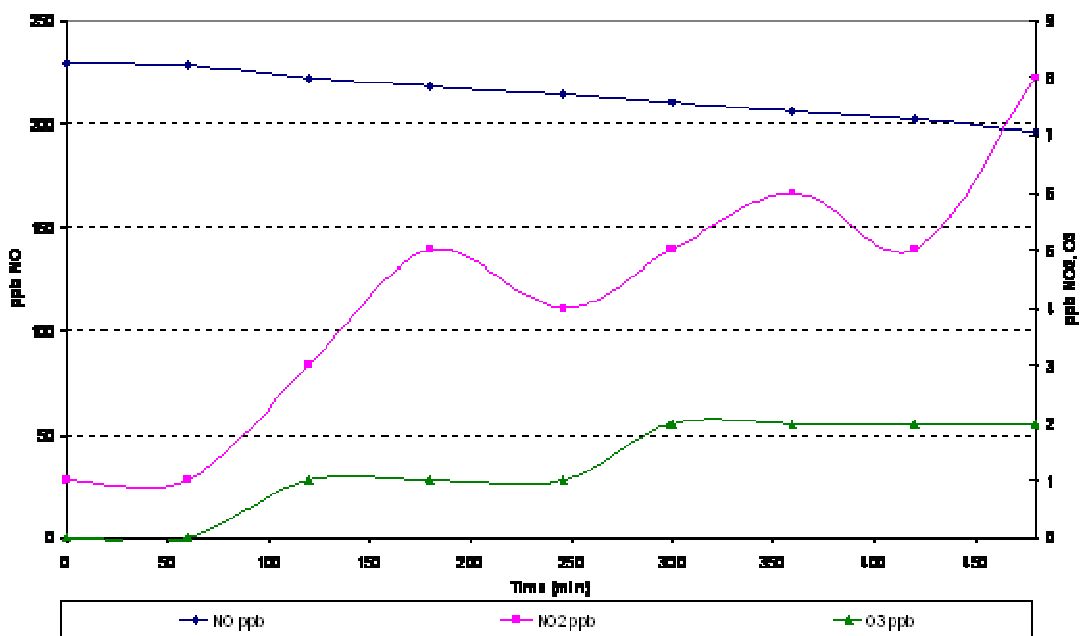


Στο πείραμα με το B1 + NO το σχηματιζόμενο NO₂ προέρχεται και από τους δυο προαναφερθέντες μηχανισμούς, ενώ στο πείραμα B1blk + NO το NO₂ προέρχεται μόνο από το δεύτερο μηχανισμό και για το λόγο αυτό είναι χαμηλότερη η συγκέντρωσή του.

Η συγκέντρωση του O₃ στην διάρκεια και των δυο πειραμάτων παρέμεινε σε πολύ χαμηλά επίπεδα της τάξεως των 1-2 ppbv, γεγονός που δεν συνδέει την παρουσία του στο σύστημα με τη φωτοκαταλυτική δράση του υλικού.



Σχήμα 8.2.5 B1 (Renocolor): Σχηματισμός NO₂, O₃ κατά τη διάρκεια του πειράματος NO+UV



Σχήμα 8.2.6 B1blk (B1 με 0% TiO₂) Σχηματισμός NO₂, O₃ κατά τη διάρκεια του πειράματος NO+UV

- Πείραμα με υλικό B1, B1blk και NO₂

Από το σχήμα 8.2.7 παρατηρείται ότι με την ενεργοποίηση των λαμπτήρων ακτινοβολίας UV, στα 60 min, ξεκινάει ελάττωση της συγκεντρώσεως του NO₂ με παράλληλη αύξηση της συγκεντρώσεως του NO και O₃. Όταν η συγκέντρωση του NO₂ έχει περιοριστεί αρκετά το NO και το O₃ εμφανίζουν τη μέγιστη τιμή τους. Τότε ξεκινάει μια φθίνουσα πορεία και μέχρι το τέλος του πειράματος έχει μηδενιστεί το NO, ενώ το O₃ κυμαίνεται στο επίπεδο του 2-3 ppbv. Οι πιθανοί μηχανισμοί αντιδράσεων κατά την διάρκεια του πειράματος είναι οι ακόλουθοι:

Με την ενεργοποίηση της ακτινοβολίας UV η συγκέντρωση του NO₂ στην αέρια φάση ελαττώνεται λόγω:

α) φωτοαποδόμησης στην επιφάνεια του υλικού σύμφωνα με την αντίδραση (8.2.3).



και β) Φωτόλυσης από την επίδραση της ακτινοβολίας UV σύμφωνα με την αντίδραση (8.2.4)

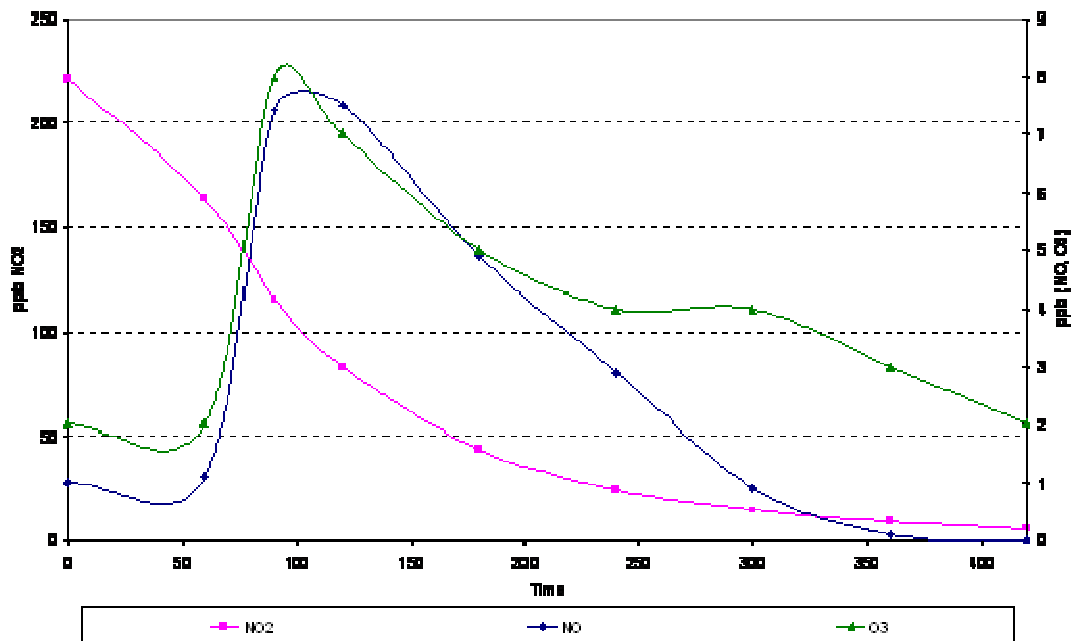


Ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός (8.2.3) απομάκρυνσης του NO₂ επιβεβαιώνεται από το αντίστοιχο πείραμα με το B1blk υλικό (σχήμα 8.2.8). Όπως φαίνεται υπήρξε ελάττωση του NO₂ και σε αυτήν την περίπτωση λόγω της αντίδρασης 8.2.4 και της προσρόφησης του NO₂ στο υλικό, αλλά με μικρότερο ρυθμό και ταχύτητα γεγονός που επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό της φωτοοξειδωσής του NO₂ από το υλικό B1 λόγω παρουσίας TiO₂.

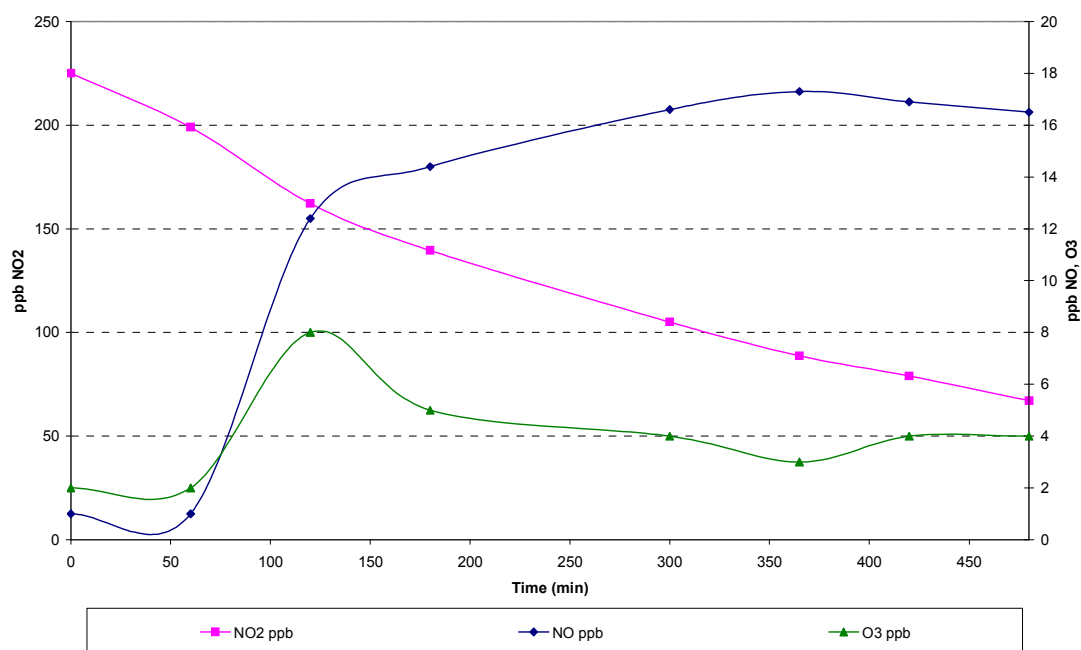
Από τα σχήματα 8.2.7 και 8.2.8 είναι εμφανές ότι με την ενεργοποίηση της UV αυξάνει στον ίδιο βαθμό η συγκέντρωση του NO και του O₃ και στα δυο πειράματα (με και χωρίς TiO₂). Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι δυο αυτές ανόργανες ενώσεις δεν αποτελούν προϊόν φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού αλλά προέρχονται από την αντίδραση (8.2.4) και εν συνεχεία τις αντιδράσεις (φωτολυτικός κύκλος):



Η ελάττωση του NO στην περίπτωση του υλικού B1 (TiO₂) οφείλεται στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση του από το υλικό και αυτό πιστοποιείται από την αύξηση και εν συνεχεία σταθεροποίηση της συγκέντρωσής του που παρατηρείται στο αντίστοιχο πείραμα με το B1blk (σχήμα 8.2.8). Η συγκέντρωση του όζοντος (σχηματισμός, καταστροφή) φαίνεται να ακολουθεί παρόμοια πορεία και στα δυο πειράματα γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι δεν επηρεάζεται από την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, αλλά περισσότερο από αντιδράσεις φωτόλυσης που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα (αντιδράσεις 8.2.5 και 8.2.6).



Σχήμα 8.2.7 B1 (Renocolor): Σχηματισμός NO, O₃ κατά τη διάρκεια του πειράματος NO₂+UV



Σχήμα 8.2.8 B1blk (0% TiO₂): Σχηματισμός NO, O₃ κατά τη διάρκεια του πειράματος NO₂+UV

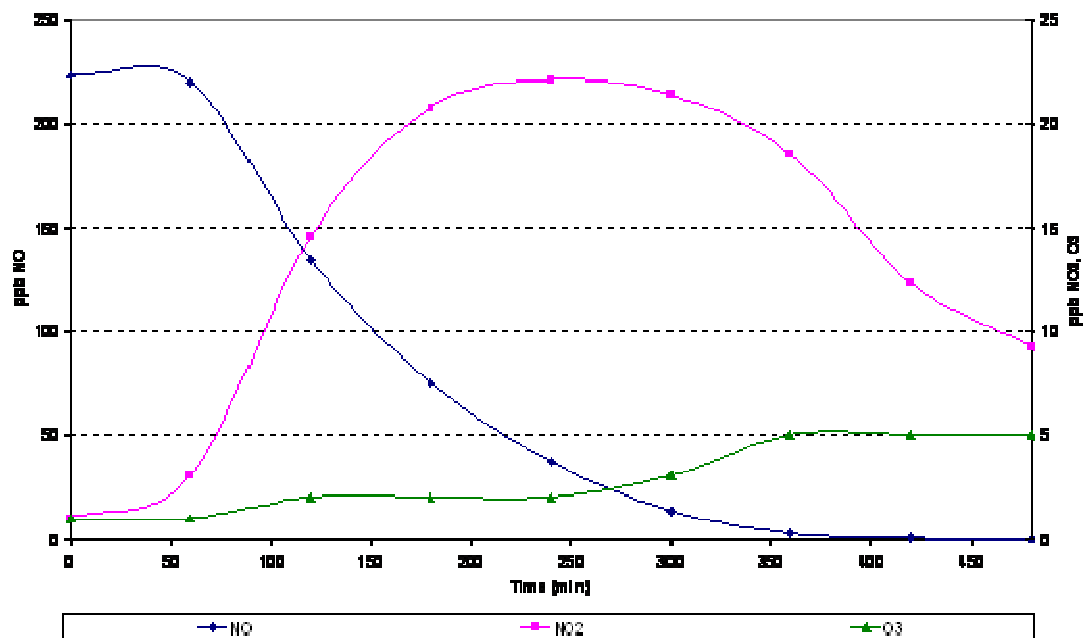
- Πείραμα με υλικό B2 και NO ή NO₂

Παρατηρώντας το σχήμα 8.2.9 και 8.2.10 γίνεται αντιληπτό ότι η πορεία των NO, NO₂ και O₃ στην αέρια φάση του συστήματος B2 + NO και B2 + NO₂ είναι αντίστοιχες με το B1 + NO (σχήμα 8.2.5) και B1 + NO₂ (σχήμα 8.2.7). Τα δυο αυτά υλικά δηλαδή (B1 και B2) παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στο σχηματισμό των ανόργανων παραπροϊόντων NO, NO₂ και O₃ κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής τους δράσης.

Συνοψίζοντας τα συμπεράσματα από την μελέτη των παραπάνω υλικών τύπου A στον σχηματισμό ανόργανων παραπροϊόντων μπορεί να αναφερθεί ότι:

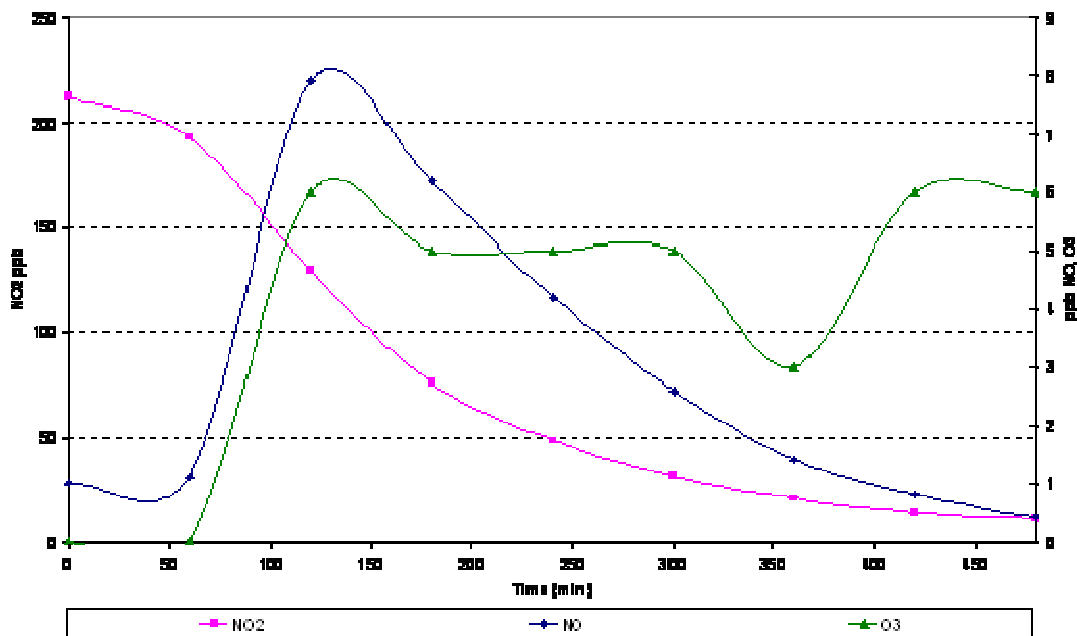
- Το NO₂ που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO αποτελεί κατά κύριο λόγο προϊόν της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, αλλά και προϊόν της απευθείας οξείδωσης του NO στην αέρια φάση από το O₂. Εν συνεχεία το NO₂ φωτοκαταλύεται από το σύστημα

- Το NO που σχηματίζεται κατά την διάρκεια της φωτοαποδόμησης του NO₂ δεν αποτελεί προϊόν της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, αλλά φωτόλυσης του NO₂ από το hν. Εν συνεχεία το παραγόμενο NO φωτοκαταλύεται από το υλικό.
- Ο σχηματισμός O₃ κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO είναι αμελητέος, ενώ στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO₂ παρουσιάζεται ελαφρά πιο αυξημένος. Και με τα δυο υλικά δε φαίνεται η παρουσία του O₃ να σχετίζεται με την φωτοκαταλυτική διεργασία αποδόμησης, είτε του NO είτε του NO₂.



Σχήμα 8.2.9 B2 (Rasante): Σχηματισμός NO₂, O₃ κατά τη διάρκεια του πειράματος NO+UV

- Πείραμα με υλικό B2 και NO_2



Σχήμα 8.2.10 B2 (Rasante): Σχηματισμός NO , O_3 κατά τη διάρκεια του πειράματος $\text{NO}_2 + \text{UV}$

8.2.3 Σχηματισμός οργανικών παραπροϊόντων

Κατά τη μελέτη των υλικών τύπου A για τον προσδιορισμό της ικανότητάς τους να αποικοδομούν οργανικές ενώσεις (βενζόλιο, τολουόλιο), πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στην αέρια φάση του φωτοκαταλυτικού συστήματος για τον προσδιορισμό φορμαλδεΰδης, ακεταλδεΰδης και ακετόνης.

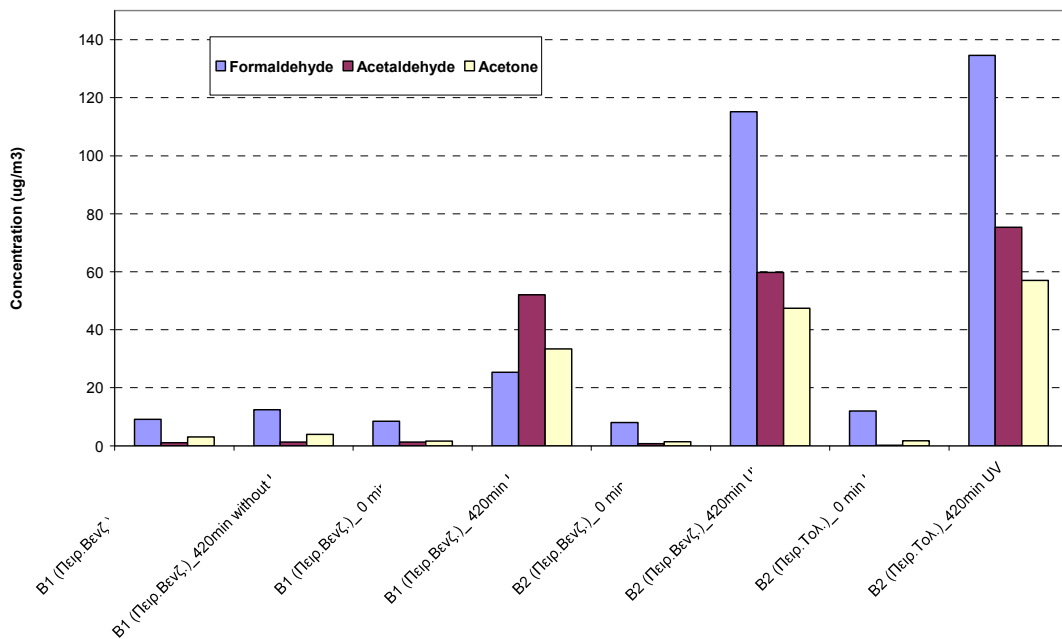
Στο σχήμα 8.2.11 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των υπό μελέτη καρβονυλικών ενώσεων κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων. Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδης, ακεταλδεΰδης και ακετόνης παρέμειναν σταθερές και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις καθόλη την διάρκεια (t : 0 - 420 min) του πειράματος του B1 με το βενζόλιο χωρίς την ενεργοποίηση της ακτινοβολίας UV. Όμως στο αντίστοιχο πείραμα (B1 + βενζόλιο) έπειτα από 7 ώρες (t = 420 min) με ακτινοβολία UV, παρατηρείται σημαντική αύξηση των καρβονυλικών ενώσεων και ιδιαίτερα της ακεταλδεΰδης όπου έφτασε τα $52 \mu\text{g m}^{-3}$ από $1,3 \mu\text{g m}^{-3}$ που μετρήθηκε στο πείραμα χωρίς

UV. Το γεγονός ότι κατά την διάρκεια του “σκοτεινού” πειράματος δεν αυξήθηκαν οι συγκεντρώσεις τους ενώ αντίθετα με την επίδραση του UV παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι ενώσεις αυτές δεν εκλύονται από τα υλικά (physical desorption), αλλά η παρουσία τους είναι αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων στο υλικό με TiO₂.

Το αντίστοιχο πείραμα με το υλικό B2 έδειξε ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των καρβονυλικών ενώσεων με κυρίαρχη ένωση τη φορμαλδεΰδη. Όπως φαίνεται από το σχήμα 8.2.11, ενώ στην αρχή του πειράματος (B2 + βενζόλιο) οι τιμές των καρβονυλικών είναι πολύ χαμηλές, 8 μg m⁻³ φορμαλδεΰδη, 0.7 μg m⁻³ ακεταλδεΰδης, 1.4 μg m⁻³ ακετόνη έπειτα από 7 ώρες ακτινοβολίας UV οι συγκεντρώσεις είναι πολλαπλάσιες, με τις τιμές τους να φτάνουν τα 115 μg m⁻³, 60 μg m⁻³, 47 μg m⁻³ αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα καταγράφηκαν και στο πείραμα του B2 με το τολουόλιο. Στην αρχή του πειράματος οι τιμές των καρβονυλικών κυμάνθηκαν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, 12 μg m⁻³ φορμαλδεΰδη, 0.1 μg m⁻³ ακεταλδεΰδης και 1.8 μg m⁻³ ακετόνη ενώ έπειτα από 7 ώρες ακτινοβολίας UV οι συγκεντρώσεις έφτασαν τα 135 μg m⁻³, 75 μg m⁻³ και 57 μg m⁻³ αντίστοιχα (σχήμα 8.2.11). Από τα παραπάνω αποτελέσματα γίνεται αντιληπτό ότι η παρουσία των καρβονυλικών ενώσεων στο σύστημα δεν επηρεάζεται σημαντικά από το είδος του υπό μελέτη ρύπου (βενζόλιο ή τολουόλιο) αλλά περισσότερο από την χημική σύσταση του υλικού. Έτσι, στο υλικό B2 το οποίο περιέχει οργανικά πρόσθετα, οι συγκεντρώσεις των εκπεμπόμενων καρβονυλικών είναι κατά πολύ υψηλότερες από τις αντίστοιχες από το υλικό B1 το οποίο κατά κύριο λόγο αποτελείται από ανόργανα υλικά.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων των καρβονυλικών ενώσεων συμπεραίνουμε ότι:

- Με την επίδραση της ακτινοβολίας UV στα υλικά B1 και B2 εκλύονται στην αέρια φάση του συστήματος ποσότητες φορμαλδεΰδης, ακεταλδεΰδης και ακετόνης ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂ στα οργανικά συνθετικά των υλικών (B2>B1)
- Η έκλυση των καρβονυλικών δε φαίνεται να σχετίζεται με την χημική σύνθεση της αέριας φάσης



Σχήμα 8.2.11 Συγκεντρώσεις καρβονυλικών ενώσεων κατά την διάρκεια πειραμάτων των υλικών τύπου A (B1 και B2) με βενζόλιο ή τολουόλιο.

Στον πίνακα 8.2.7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα ανόργανα και οργανικά παραπροϊόντα τα οποία ανιχνεύθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων των υλικών τύπου A με το NO, NO₂, βενζόλιο και τολουόλιο

Πίνακας 8.2.7 Ανόργανα και οργανικά παραπροϊόντα που ανιχνεύθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων των υλικών τύπου A

Ανόργανα παραπροϊόντα									
Πειράμα	NO (ppb) (1 ^η h ακτινοβολίας → 7 ^η h ακτινοβ.)			NO ₂ (ppb) (1 ^η h ακτινοβολίας → 7 ^η h ακτινοβ.)			O ₃ (ppb) (1 ^η h ακτινοβολίας → 7 ^η h ακτινοβ.)		
	B1 (Renocolor)	B2 (Rasante)	B1blk (Rasante 0% TiO ₂)	B1 (Renocolor)	B2 (Rasante)	B1blk (Rasante 0% TiO ₂)	B1 (Renocolor)	B2 (Rasante)	B1blk (Rasante 0% TiO ₂)
NO	233→0	223→0	229→196	10→15→6	15→22→9	3→8	2	2→5	2
NO ₂	7 → 0	8→0	12→16	221→6	212→10	225→67	8→2	6	8→4
Βενζόλιο	0.2	0.2	-	2.2	3.1	-	1.0	1.0	-
Τολουόλιο	0.3	0.2	-	3.0	3.4	-	2.0	2.0	-
Οργανικά παραπροϊόντα									
Πείραμα	Φορμαλδεΰδη (HCHO) (μg/m ³)			Ακεταλδεΰδη (CH ₃ CHO) (μg/m ³)			Ακετόνη (CH ₃ COCH ₃) (μg/m ³)		
	B1 (Renocolor)	B2 (Rasante)	B1blk (Rasante 0% TiO ₂)	B1 (Renocolor)	B2 (Rasante)	B1blk (Rasante 0% TiO ₂)	B1 (Renocolor)	B2 (Rasante)	B1blk (Rasante 0% TiO ₂)
Βενζόλιο	8.5 →25	8.0→115		1.3 → 51	0.7→60		1.6 →33	1.4→47	
Τολουόλιο		12→135			0.1→75			1.8→57	

8.2.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων μικρής (0.45 m³) και μεγαλύτερης (30 m³) εργαστηριακής κλίμακας μελέτης των υλικών τύπου A

Από τα υλικά τύπου A, τα B1 και B2 μελετήθηκαν και στις δυο εργαστηριακές κλίμακες (περιβαλλοντικοί θάλαμοι 0.45 m³ και 30 m³). Στους πίνακες 8.2.8 και 8.2.9 επιχειρείται μια συγκριτική αναφορά των δυο θαλάμων καθώς και των συνθηκών των πειραμάτων που έλαβαν χώρα σε αυτούς (Maggos et al. 2005).

Πίνακας 8.2.8 Χαρακτηριστικά των δυο περιβαλλοντικών θαλάμων

	Συμπετηρωτικό θαλάμων	
	0.45 m ³	Indocontrol (30m ³)
Υλικοί κατασκευαστές θαλάμου	Γναλί	Ανοξείδωτο ατσάλι
Όγκος (m ³)	0.45	30
T° στην επιφάνεια του δείγματος (°C)	23-30 °C	23
RH (%)	47-56	50
Ροή αέρα στην επιφάνεια του δείγματος (m/s)	0.2	0.13-0.20
Επιφάνεια δείγματος (cm ²)	628	40000
Δύο φορές επιφάνειας δείγματος προς όγκο θαλάμου (m ² /m ³)	0.14	0.13

Πίνακας 8.2.9 Συνθήκες εκτέλεσης των πειραμάτων στους δυο περιβαλλοντικούς θαλάμους

	Συνθήκες πειράματος	
	0.45 m ³	Indocontrol (30m ³)
NOx (ppb)	220-250	220-250
Τύπος και αριθμός U.V λαμπτήρων	300W	4 x 300W
Απόσταση λαμπτήρα-δείγματος (cm)	50	150
Διάκεση αερανοβολίας (μικροί)	6	7
Έκθεση αερανοβολίας στην επιφάνεια του δείγματος (W/m ²)	6.6	5.3 (κέντρο) 1.9 (γυμναστήρι)

Στους πίνακες 8.2.10 και 8.2.11 δίνεται μια συγκριτική παρουσίαση των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων (ρυθμός και ταχύτητα φωτοκατάλυσης) των δυο υλικών B1 και B2 όπως αυτές υπολογίστηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων στις μικρής και μεγαλύτερης κλίμακας περιβαλλοντικό θάλαμο

Πίνακας 8.2.10 Σύγκριση ρυθμού φωτοκατάλυσης NO και NO₂ στους δυο περιβαλλοντικούς θαλάμους

	NO Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}$) (30 m³ / 0.45 m³)	NO₂ Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}$) (30 m³ / 0.45 m³)
B1	0.22 / 0.17	0.01 / 0.03
B2	0.21 / 0.29	0.13 / 0.17

Πίνακας 8.2.11 Σύγκριση της ταχύτητας φωτοκατάλυσης NO και NO₂ στους δυο περιβαλλοντικούς θαλάμους

	NO Vd (cm/s) (30 m³ / 0.45 m³)	NO₂ Vd (cm/s) (30 m³ / 0.45 m³)
B1	0.13 / 0.07	0.04 / 0.01
B2	0.17 / 0.16	0.05 / 0.09

Από τον πίνακα 8.2.10 παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις δυο κλίμακες πειραμάτων. Λίγο υψηλότερες τιμές παρατηρούνται στο ρυθμό φωτοαποδόμησης του NO₂ στο μικρότερο θάλαμο καθώς και στον ρυθμό φωτοαποδόμησης του NO με το υλικό B2. Όμως, όπως αναφέρθηκε, οι διαφορές αυτές δεν είναι μεγάλες, αλλά αναμενόμενες λόγω των αλλαγών στις πειραματικές συνθήκες.

Οι ταχύτητες φωτοκατάλυσης (πίνακας 8.2.11) του NO και NO₂ στο υλικό B1 παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές κατά τη μελέτη στο Indoortron. Για το υλικό B2 δε φαίνεται να υπάρχουν σημαντικές μεταβολές ανάμεσα στις δυο κλίμακες για το NO, ενώ το Vd για το NO₂ υπολογίστηκε υψηλότερη στον μικρό θάλαμο.

Γενικά, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι οι διαφορές ανάμεσα στη μικρή και μεγαλύτερη κλίμακα δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλες. Έτσι τα αποτελέσματα της μεγαλύτερης και περισσότερο ελεγχόμενης κλίμακας (Indoortron) επικυρώνουν με αυτόν τον τρόπο τα αποτελέσματα της μικρής εργαστηριακής κλίμακας.

8.2.5 Συμπεράσματα της μεγαλύτερης (30 m³) εργαστηριακής κλίμακας μελέτης των υλικών τύπου A

Συνοψίζοντας τα συμπεράσματα των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στην μεγαλύτερης εργαστηριακή κλίμακα μελέτη των υλικών τύπου A, μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- Τα B1 και B2 αποτελούν ισχυρά φωτοκαταλυτικά υλικά για την αποδόμηση του NO
- Η δραστηριότητα τους ως προς το NO₂ περιορίζεται λόγω ισχυρής φυσικής προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του υλικού
- Κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες τα δυο αυτά υλικά δεν παρουσιάζουν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ως προς την απομάκρυνση βενζολίου και τολουολίου.
- Το NO₂ που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO αποτελεί κατά κύριο λόγο προϊόν της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας και σε μικρότερο βαθμό προϊόν της απευθείας οξείδωσης του NO στην αέρια φάση από το O₂. Εν συνεχεία το NO₂ φωτοκαταλύεται από το σύστημα.
- Το NO που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της φωτοαποδόμησης του NO₂ δεν αποτελεί προϊόν της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αλλά φωτόλυσης του NO₂ από το hν. Εν συνεχεία το παραγόμενο NO φωτοκαταλύεται από το υλικό.
- Ο σχηματισμός O₃ κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO είναι μηδενικός ενώ στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO₂ παρουσιάζεται ελαφρά αυξημένος. Και με τα δυο υλικά δε φαίνεται η παρουσία του O₃ να σχετίζεται με τη φωτοκαταλυτική διεργασία αποδόμησης, είτε του NO είτε του NO₂, αλλά να αποτελεί προϊόν των αντιδράσεων φωτόλυσης του NO₂.

- Με την επίδραση της ακτινοβολίας UV στα υλικά B1 και B2 εκλύονται στην αέρια φάση του συστήματος ποσότητες φορμαλδεΐδης, ακεταλδεΐδης και ακετόνης ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 στα οργανικά συνθετικά των υλικών (B2>B1)
- Η έκλυση των καρβονυλικών δε φαίνεται να σχετίζεται με τη χημική σύνθεση της αέριας φάσης (παρόμοια αποτελέσματα παρουσία βενζολίου ή τολουολίου)
- Οι ταχύτητες φωτοκατάλυσης του NO και NO₂ στο υλικό B1 παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές κατά τη μελέτη στο Indoortron συγκριτικά με τη μελέτη στον μικρότερο θάλαμο (0.45 m³). Για το υλικό B2 δε φαίνεται να υπάρχουν σημαντικές μεταβολές ανάμεσα στις δυο κλίμακες για το NO ενώ το Vd για το NO₂ υπολογίστηκε υψηλότερη τιμή στο μικρό θάλαμο.

Γενικότερα, μελετώντας τις διαφορές ανάμεσα στην μικρή και μεγαλύτερη κλίμακα παρατηρούμε ότι δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλες. Κατά αυτόν τον τρόπο τα αποτελέσματα της μεγαλύτερης και περισσότερο ελεγχόμενης κλίμακας (Indoortron) αποτελούν επικύρωση των αποτελεσμάτων της μικρής εργαστηριακής κλίμακας

8.3 Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικής δράσης υλικών τύπου B (ημιδιαφανές επίχρισμα)

8.3.1 Φωτοκαταλυτική οξειδωση NOx, VOCs

Τα ακόλουθα υλικά τύπου B μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να φωτοαποδομούν το NO, NO₂, βενζόλιο και τολουόλιο.

1) A: Wacker BS45, 5% sol-gel TiO_2

2) Ablk: 0% TiO_2 . Πρόκειται για το A χωρίς όμως να έχει επεξεργαστεί με TiO_2 .

3) T: 100% sol-gel TiO_2

Στην προκειμένη περίπτωση δηλαδή μελετήθηκε η διαφορά στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του υλικού A (Wacker BS45, 5% sol-gel TiO_2) με το αντίστοιχο υλικό χωρίς TiO_2 αλλά και με υλικό με 100% TiO_2 . Στον πίνακα 8.3.1 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των παράπλευρων απωλειών (A1 και A2) των προαναφερθέντων ρύπων και οι οποίες οφείλονται στην επικάλυψη τους στα τοιχώματα του θαλάμου και στη φωτοδιάσπασή τους

από την επίδραση του UV. Οι απώλειες αυτές είναι χαρακτηριστικές του συστήματος (υλικό κατασκευής θαλάμου, λαμπτήρες UV κ.α) και δε μεταβάλλονται με την αλλαγή του υλικού μελέτης, για σταθερή διάρκεια πειράματος (7h). Στον πίνακα 8.3.2 παρουσιάζονται οι απώλειες λόγω προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του υλικού (A3) και οι οποίες μεταβάλλονται ανάλογα με το υλικό.

Πίνακας 8.3.1 A1 και A2 παράπλευρες απώλειες NOx, VOCs

	Παράπλευρες απώλειες NO, NO₂, βενζολίου, τολουολίου	
<i>Ενωση</i>	A1 (% ελάττωση λόγω προσρόφησης στα τοιχώματα του θαλάμου)	A2 (% ελάττωση λόγω φωτοδιάσπασης από την ακτινοβολία UV)
NO	6.2	7.1
NO ₂	8.9	24
Βενζόλιο	8.7	0.0
Τολουόλιο	0.0	6.0

Πίνακας 8.3.2 A3 παράπλευρη απώλεια NOx, VOCs

ΥΛΙΚΟ Β	A3 % ελάττωση λόγω προσρόφησης στην επιφάνεια του υλικού			
	NO	NO₂	Βενζόλιο	Τολουόλιο
A	0.0	12.4	0.0	2.5
T	1.7	10.1	8.6	1.9
Ablk	1.2	8.1	-	-

Όπως και στη μελέτη των τσιμεντοειδών υλικών τύπου Α (§8.2.1), παρατηρούμε και σε αυτήν την περίπτωση των υλικών Β ότι οι παράπλευρες απώλειες του NO₂, τόσο από το σύστημα (τοιχώματα θαλάμου, ακτινοβολία UV), όσο και από τα υλικά (προσρόφηση στην επιφάνεια) είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με το NO. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα σημαντικό μέρος του NO₂ να απομακρύνεται από παράπλευρους μηχανισμούς, περιορίζοντας τόσο το ποσοστό, όσο και το ρυθμό και την ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του ρύπου. Αν και οι παράπλευρες απώλειες του NO₂ είναι παρόμοιες και για τα τρία (3) υλικά, στην περίπτωση του Τ (100% TiO₂) φαίνεται να υπάρχει ισχυρότερη φωτοκαταλυτική δράση (πίνακας 8.3.4). Οι παράπλευροι μηχανισμοί απομάκρυνσης του NO είναι μικρότεροι για όλα τα υλικά καθιστώντας τη φωτοκαταλυτική δράση τους τον κύριο παράγοντα απομάκρυνσης από το σύστημα (πίνακας 8.3.3). Αναφορικά με τα VOCs παρατηρείται ότι οι παράπλευροι μηχανισμοί απομάκρυνσής τους από το σύστημα είναι ελάχιστοι (πίνακες 8.3.1, 8.3.2), αλλά παράλληλα από τους πίνακες 8.3.5 και 8.3.6 γίνεται αντιληπτό ότι μόνο το υλικό Τ (100% TiO₂) φάνηκε να έχει φωτοκαταλυτική δράση έναντι του βενζολίου και τολουολίου. Καθώς το υλικό Α δεν εμφάνισε φωτοκαταλυτική δράση έναντι των VOCs, δεν έγινε μελέτη για το αντίστοιχο "blank" υλικό Ablk (0% TiO₂). Στους πίνακες 8.3.3 και 8.3.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων (A4) των υλικών ως προς το NO και το NO₂ αντίστοιχα. Η μέτρηση των φωτοκαταλυτικών ικανοτήτων του υλικού εκφράζεται από το ποσοστό της φωτοαποδόμησης (ΦΑ), τον ρυθμό (Fd) και την ταχύτητα φωτοκατάλυσης (Vd) του ρύπου.

Πίνακας 8.3.3 Φωτοαποδόμησης NO στα υλικά τύπου Β, όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους ΦΑ (%), Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) και Vd (cm s^{-1})

ΥΛΙΚΟ Β	% NO φωτοκαταλυτική οξειδωση λόγω TiO ₂ (ΦΑ)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd) NO ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd) NO (cm s^{-1})
A	84.9	0.06	0.16
T	84.9	0.32	0.23
Ablk	-	-	-

Πίνακας 8.3.4 Φωτοαποδόμησης NO_2 στα υλικά τύπου B, όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους ΦΑ (%), Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) και Vd (cm s^{-1})

ΥΛΙΚΟ B	% NO_2 φωτοκαταλυτική οξείδωση λόγω TiO_2 (ΦΑ)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd) NO_2 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd) NO_2 (cm s^{-1})
A	9.30	0.06	0.01
Tα	55.8	0.41	0.15
Ablk	-	-	-

Πίνακας 8.3.5 Φωτοαποδόμησης Βενζολίου στα υλικά τύπου B, όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους ΦΑ (%), Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) και Vd (cm s^{-1})

ΥΛΙΚΟ B	% Βενζολίου φωτοκαταλυτική οξείδωση λόγω TiO_2 (ΦΑ)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd) Βενζολίου ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd) Βενζολίου (cm s^{-1})
A	0.00	0.00	0.00
T	34.9	0.01	0.02
Ablk	-	-	-

Πίνακας 8.3.6 Φωτοαποδόμησης Τολουολίου στα υλικά τύπου B, όπως αυτή εκφράζεται από τις παραμέτρους ΦΑ (%), Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) και Vd (cm s^{-1})

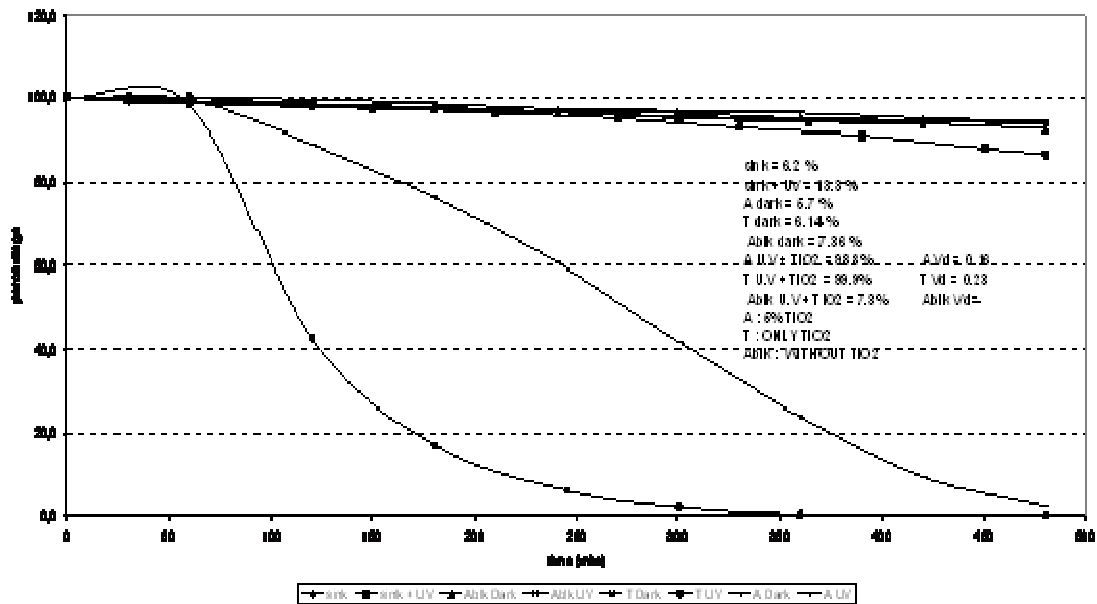
ΥΛΙΚΟ B	% Τολουολίου φωτοκαταλυτική οξείδωση λόγω TiO_2 (ΦΑ)	Ρυθμός φωτοαποδόμησης (Fd) Τολουολίου ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Ταχύτητα φωτοαποδόμησης (Vd) Τολουολίου (cm s^{-1})
A	0.00	0.00	0.00
T	29.2	0.02	0.02
Ablk	-	-	-

Στα σχήματα 8.3.1 και 8.3.2 παρουσιάζεται η πορεία αποδόμησης των ρύπων NO και NO₂ αντίστοιχα κατά την διάρκεια των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για τα υλικά A, T και Ablk, προκειμένου να υπολογιστεί η φωτοδραστικότητα τους. Η έντονη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του υλικού A και ιδιαίτερα του T στην αποδόμηση του NO είναι εμφανής στο σχήμα 8.3.1 όπου με την έναρξη της ακτινοβολίας (στα 60 min) η συγκέντρωση του ρύπου παρουσίασε αισθητή μείωση. Στην περίπτωση μάλιστα του υλικού T σχεδόν όλη η ποσότητα του NO είχε απομακρυνθεί από το σύστημα έπειτα από 3 ώρες επίδρασης της ακτινοβολίας UV. Ιδιαίτερα περιορισμένο ήταν το αντίστοιχο φαινόμενο για το NO₂ στο υλικό A (σχήμα 8.3.2). Όμως και σε αυτήν την περίπτωση η επίδραση του υλικού T είναι ισχυρότερη καθώς ένα σημαντικό ποσοστό του ρύπου (55%) απομακρύνεται φωτοκαταλυτικά από το σύστημα με ρυθμό και ταχύτητα σημαντικά υψηλότερη από το υλικό A.

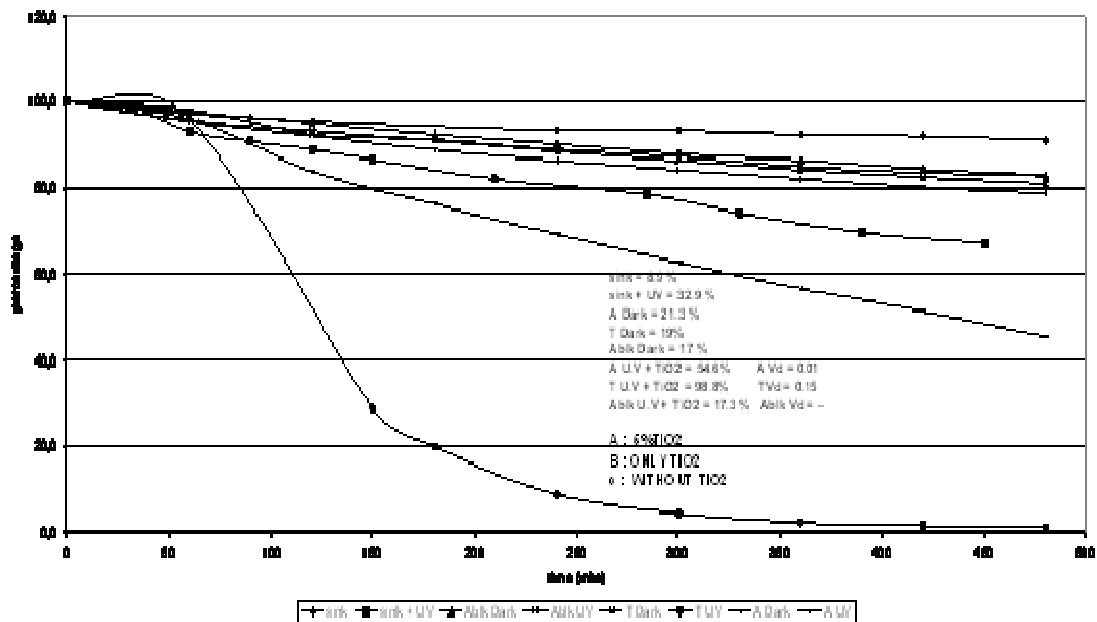
Από τα σχήματα 8.3.3 και 8.3.4 είναι φανερό ότι δεν υπάρχει μεταβολή στη συγκέντρωση των VOCs λόγω παρουσίας του υλικού A, ενώ και πάλι το υλικό T είναι αυτό που δρα φωτοκαταλυτικά, τόσο στο βενζόλιο όσο και στο τολουόλιο, αλλά με σημαντικά χαμηλότερους ρυθμούς συγκριτικά με τα NOx.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών τύπου B ως προς τα NOx και VOCs συμπεραίνουμε:

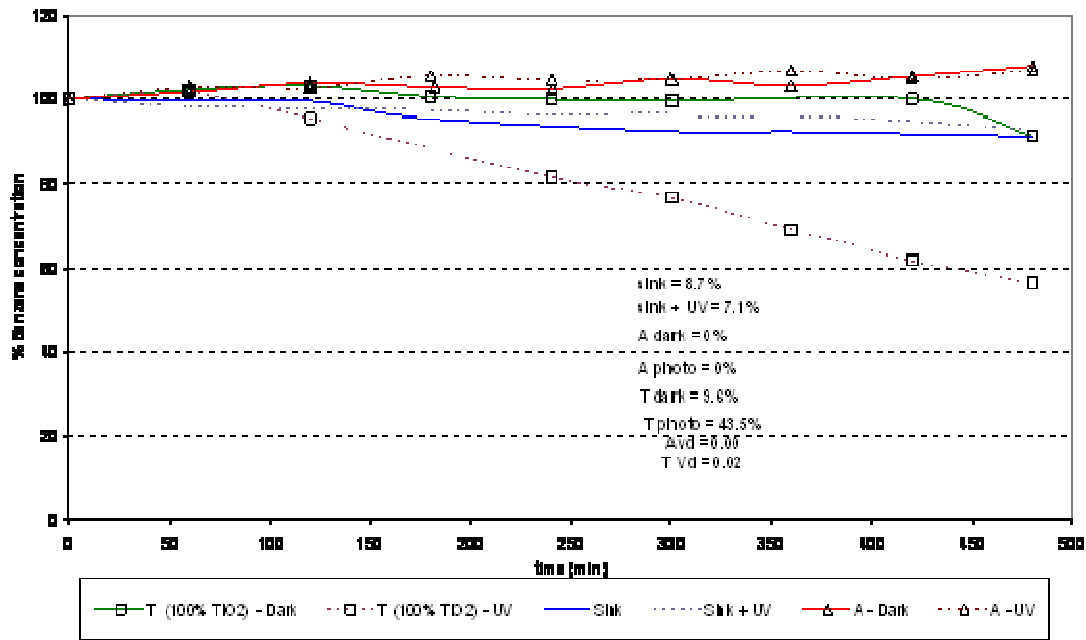
- Το υλικό T αποτέλεσε, όπως ήταν αναμενόμενο, το πιο ισχυρά φωτοκαταλυτικό υλικό για την αποδόμηση όλων των υπό μελέτη ρύπων.
- Το υλικό A έδειξε ισχυρή δράση στην φωτοξείδωση του NO, ασθενέστερη στο NO₂ ενώ δε φάνηκε να επηρεάζει την συγκέντρωση των VOCs
- Με βάση το ποσοστό TiO₂ που περιέχει το κάθε υλικό μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το A (Wacker BS45) διαθέτει ικανοποιητικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες ως προς την αποδόμηση των NOx. Ενώ παρατηρώντας τη χαμηλή φωτοκαταλυτική δράση ακόμη και του υλικού του T (100% TiO₂) έναντι των VOCs, γίνεται αντιληπτό ότι πολύ δύσκολα θα παρατηρούνταν υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες επίδραση του A στο βενζόλιο και το τολουόλιο.



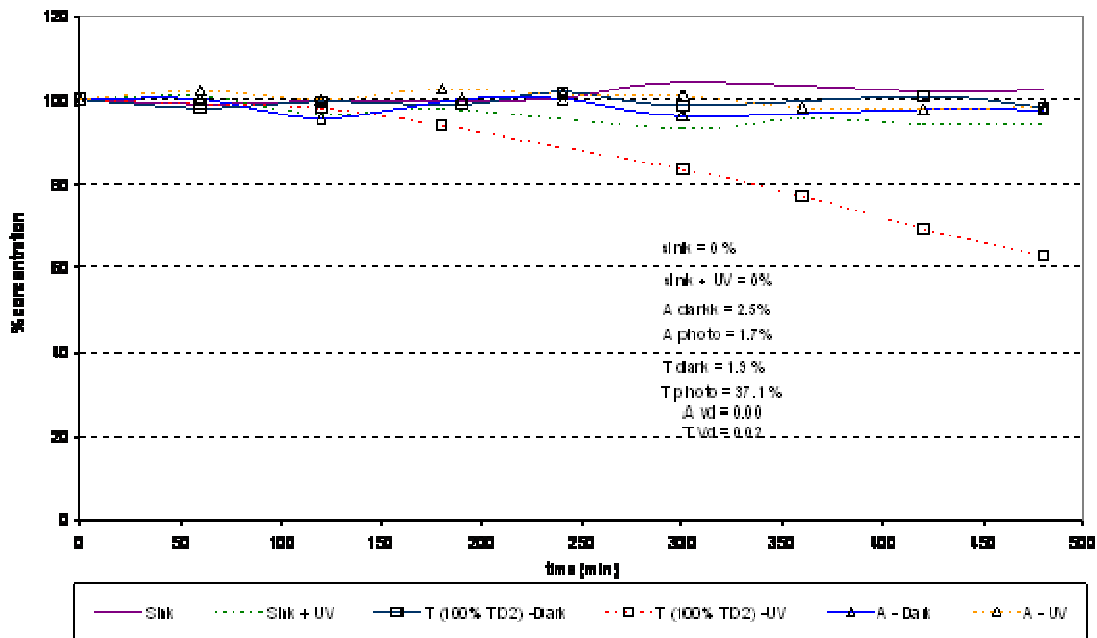
Σχήμα 8.3.1 Πορεία αποδόμησης NO κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσδιορισμού των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων στα υλικά τύπου B (A, T).



Σχήμα 8.3.2 Πορεία αποδόμησης NO₂ κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσδιορισμού των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων στα υλικά τύπου B (A, T).



Σχήμα 8.3.3 Πορεία αποδόμησης βενζολίου κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσδιορισμού των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων στα υλικά τύπου B (A, T).



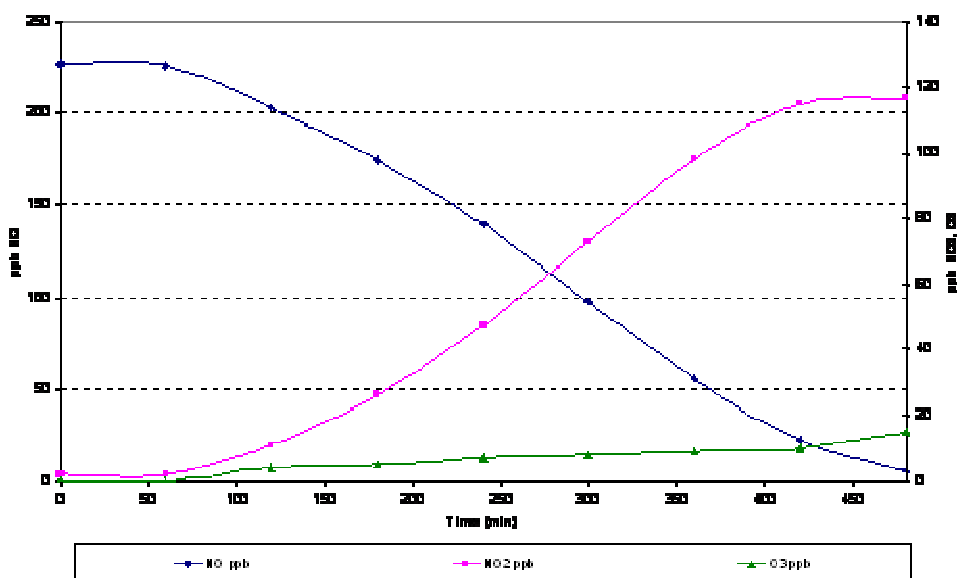
Σχήμα 8.3.4 Πορεία αποδόμησης τολουολίου κατά την διάρκεια των πειραμάτων προσδιορισμού των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων στα υλικά τύπου B (A, T)

8.3.2 Σχηματισμός ανόργανων παραπροϊόντων

Κατά τη μελέτη των υλικών τύπου Β για τον προσδιορισμό της ικανότητας τους να αποδομούν το NO, κατεγράφησαν οι συγκεντρώσεις των παραγόμενων NO₂ και O₃. Αντίστοιχα κατά τη μελέτη των υλικών στην αποδόμηση του NO₂ καταγράφηκαν οι συγκεντρώσεις των παραγόμενων NO και O₃.

- Πείραμα υλικών τύπου Β με NO

Από το σχήμα 8.3.5 παρατηρείται ότι με την ενεργοποίηση των λαμπτήρων ακτινοβολίας UV, στα 60 min, ελαττώνεται η συγκέντρωση του NO με παράλληλη αύξηση της συγκέντρωσεως του NO₂. Όταν η συγκέντρωση του NO έχει περιοριστεί σε χαμηλά επίπεδα ο ρυθμός αύξησης του NO₂ αρχίζει να ελαττώνεται και σταθεροποιείται στο τέλος του πειράματος όπου η συγκέντρωση του έχει φτάσει τα 120 ppb ενώ του NO έχει σχεδόν μηδενιστεί.



Σχήμα 8.3.5 Α (Wacker BS45): Σχηματισμός NO₂, O₃ κατά τη διάρκεια του πειράματος NO+U.V

Με την ενεργοποίηση της ακτινοβολίας UV το NO φωτοαποδομείται στην επιφάνεια του υλικού σύμφωνα με την αντίδραση 8.2.1 ($\text{NO} + \text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2$).

Το γεγονός ότι η ελάττωση του NO οφείλεται στη φωτοκαταλυτική δράση του υλικού επιβεβαιώνεται από το αντίστοιχο πείραμα με το Ablk υλικό (0% TiO₂) (σχ.8.3.6) καθώς και από το πείραμα με το υλικό T (100% TiO₂) (σχ. 8.3.7). Στην περίπτωση του Ablk η ελάττωση του NO ήταν πολύ μικρή όπως και η αντίστοιχη αύξηση της συγκεντρώσεως του NO₂, η οποία δε ξεπέρασε τα 17 ppbv. Αντίθετα στο υλικό T η ελάττωση του NO από το σύστημα ήταν ταχεία με την συγκέντρωσή του σχεδόν να μηδενίζεται έπειτα από 3 ώρες ακτινοβολίας. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τον ισχυρισμό της φωτοοξειδωσης του NO από το υλικό A.

Και στα τρία πειράματα καταγράφηκε αύξηση του NO₂ αλλά η πορεία του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν διαφορετική:

α) Όπως έχει ήδη περιγραφεί στην §8.2.2 το NO οξειδώνεται στην επιφάνεια του υλικού σε NO₂ και αυτό με τη σειρά του σε NO₃⁻. Μέρος του σχηματιζόμενου στην επιφάνεια του υλικού NO₂ περνάει στην αέρια φάση αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τη συγκέντρωση του NO₂ στο θάλαμο (Kaneko et al., 2002). Καθώς ελαττώνεται η συγκέντρωση του NO στην αέρια φάση αρχίζει να ελαττώνεται και ο ρυθμός σχηματισμού του NO₂. Φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή το NO₂ και αφού πλέον έχει σταματήσει ο σχηματισμός του, καθώς το NO έχει εξαντληθεί από το σύστημα, αρχίζει η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του από το υλικό (σχήμα 8.3.7). Το παραπάνω συμπέρασμα επικυρώνεται από το αντίστοιχο πείραμα (σχήμα 8.3.6) με το υλικό χωρίς το TiO₂ (Ablk), όπου παρατηρούμε ότι το σχηματιζόμενο NO₂ δεν ελαττώνεται με το πέρασμα του χρόνου καθώς δεν υφίσταται ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσής του.

β) Στην περίπτωση του υλικού A (5% TiO₂) το σχηματιζόμενο NO₂ δεν ελαττώνεται με το πέρασμα του χρόνου όπως είχε συμβεί στην περίπτωση των τσιμεντοειδών υλικών (§8.2.2). Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό οργανικών ενώσεων στην αέρια φάση τα οποία αντιδρούν με το NO προς σχηματισμό NO₂.



Επίσης στο σύστημα αυτό ευνοείται ο σχηματισμός ενδιάμεσων οργανικών προϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη, λόγω της οργανικής σύνθεσης του υλικού, τα οποία καταλαμβάνουν ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του με αποτέλεσμα να μην έχει την δυνατότητα φωτοαποδόμησης του σχηματιζόμενου ρύπου.

γ) το NO₂ προέρχεται από την απευθείας οξείδωση του NO από το O₂ αντίδραση 8.2.2 (§8.2.2)

Στο πείραμα με το A + NO το σχηματιζόμενο NO₂ προέρχεται και από τους τρεις προαναφερθέντες μηχανισμούς, ενώ στο πείραμα Ablk + NO το NO₂ προέρχεται μόνο από τον τρίτο μηχανισμό και για το λόγο αυτό είναι χαμηλότερη η συγκέντρωσή του.

Η συγκέντρωση του O₃ στην διάρκεια του πειράματος με το υλικό A έφτασε τα 18ppbv ενώ κατά την διάρκεια των δυο άλλων πειραμάτων (0% και 100%) παρέμεινε σε πολύ χαμηλά επίπεδα καθώς δεν αυξήθηκε πάνω από 4 ppbv γεγονός που δεν συνδέει την παρουσία του στο σύστημα με τη φωτοκαταλυτική δράση του υλικού.

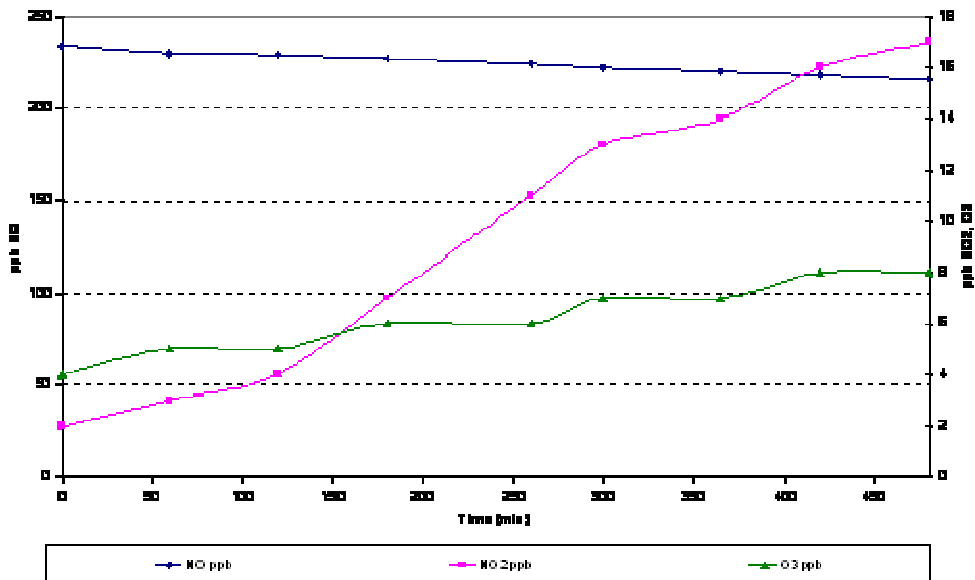
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα συνοψίζονται ως εξής:



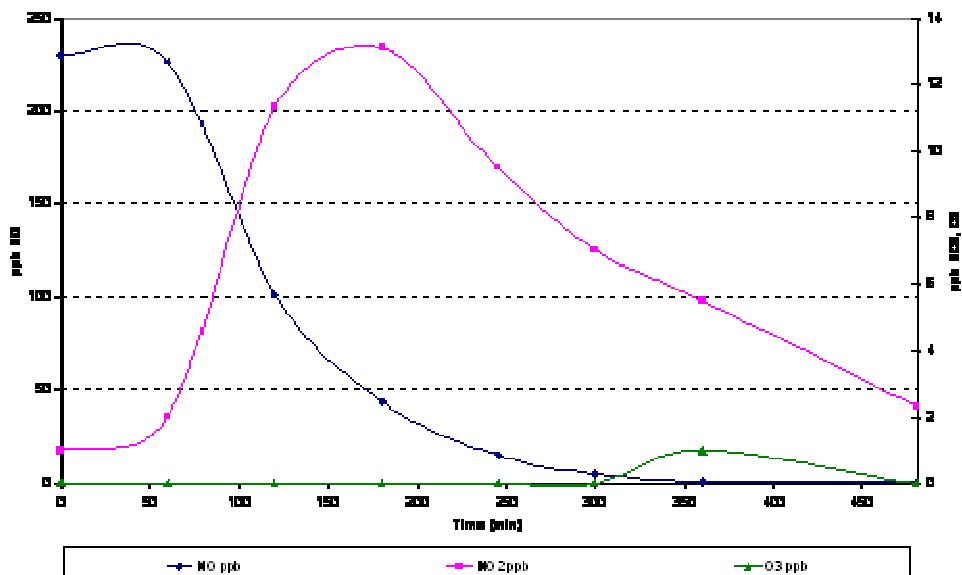
(Atkinson 1998)

Στην περίπτωση του υλικού A (5% TiO₂), η συγκέντρωση του NO₂ στο σύστημα προς το τέλος του πειράματος είναι υψηλή ενώ η αντίστοιχη του NO δεν ξεπερνάει τα μερικά ppbv. Άρα σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις ευνοείται ο σχηματισμός του O₃. Αντίθετα στην περίπτωση του Ablk (0% TiO₂) η συγκέντρωση του NO είναι σε υψηλά επίπεδα γεγονός που αποτρέπει τον σχηματισμό O₃. Σχεδόν μηδενική είναι η παρουσία του O₃ στο πείραμα με το υλικό T (100% TiO₂) λόγω του πολύ ισχυρού φωτοκαταλυτικού συστήματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διατηρούνται σε χαμηλές

συγκεντρώσεις τα NOx, αλλά παράλληλα πιθανόν να δρα και φωτοκαταλυτικά στην αποδόμηση του O₃.



Σχήμα 8.3.6 Ablk (A 0% TiO₂): Σχηματισμός NO₂, O₃ κατά τη διάρκεια του πειράματος NO+UV

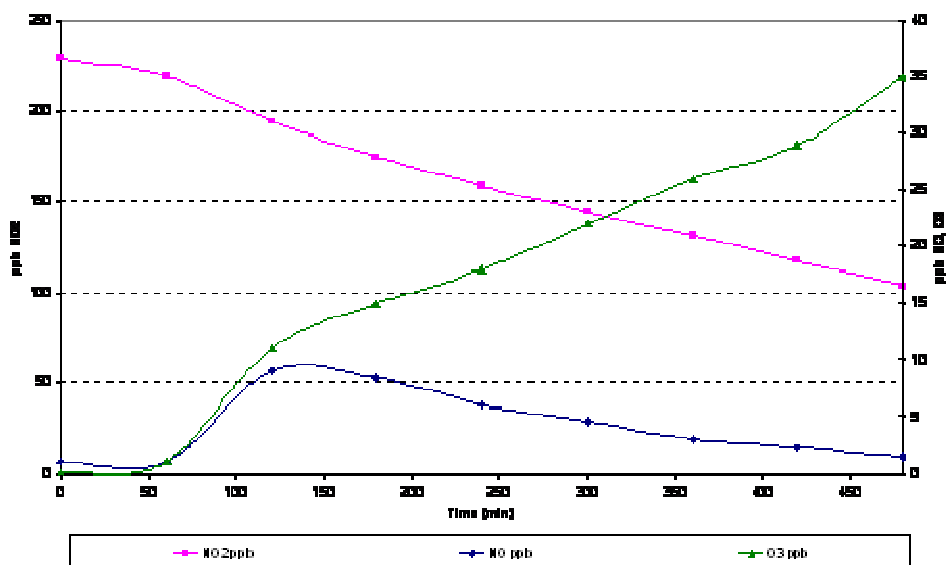


Σχήμα 8.3.7 T (100% TiO₂): Σχηματισμός NO₂, O₃ κατά τη διάρκεια του πειράματος NO+UV

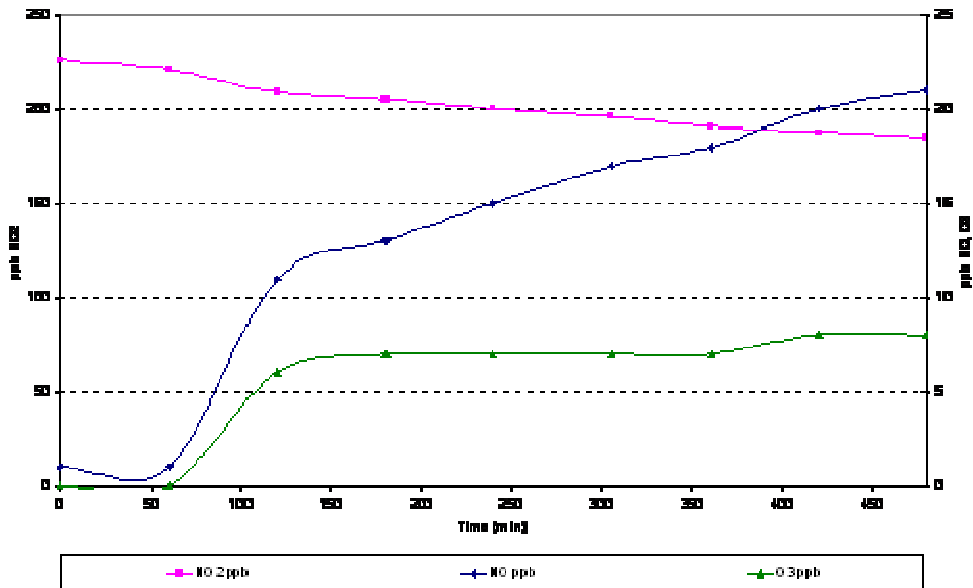
- Πείραμα υλικών τύπου B με NO_2

Από το σχήμα 8.3.8 παρατηρείται ότι με την ενεργοποίηση των λαμπτήρων ακτινοβολίας UV, στα 60 min, ξεκινάει ελάττωση της συγκεντρώσεως του NO_2 με παράλληλη αύξηση της συγκεντρώσεως του NO και O_3 . Το NO φτάνοντας μια μέγιστη τιμή 10 ppb την πρώτη ώρα ακτινοβολίας στη συνέχεια αρχίζει η ελάττωση της συγκεντρωσής του. Συγκρίνοντας την πορεία του με την αντίστοιχη των δυο άλλων πειραμάτων (0% και 100% TiO_2) συμπεραίνουμε ότι ο σχηματισμός του NO δεν είναι αποτέλεσμα φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αλλά φωτόλυσης του NO_2 ($\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$) καθώς την μέγιστη συγκέντρωσή του την εμφανίζει στο μη καταλυτικό υλικό Ablk και την ελάχιστη στο ισχυρά καταλυτικό υλικό (T).

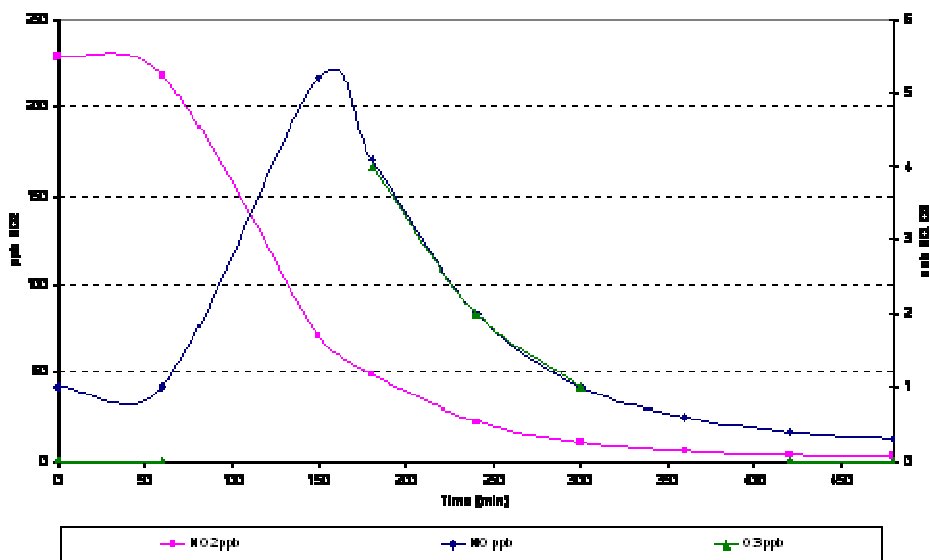
Με την ενεργοποίηση της ακτινοβολίας UV το NO_2 φωτοαποδομείται στην επιφάνεια του υλικού προς σχηματισμό νιτρικών αλάτων ($\text{NO}_2 + \text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO}_3^-$).



Σχήμα 8.3.8 A (Wacker BS45): Σχηματισμός NO , O_3 κατά τη διάρκεια του πειράματος $\text{NO}_2 + \text{UV}$



Σχήμα 8.3.9 Ablk (A 0% TiO₂): Σχηματισμός NO, O₃ κατά τη διάρκεια του πειράματος NO₂+UV



Σχήμα 8.3.10 T (100% TiO₂): Σχηματισμός NO, O₃ κατά τη διάρκεια του πειράματος NO₂+UV

Το γεγονός ότι ένα μέρος της ελάττωσης της συγκέντρωσης του NO₂ οφείλεται στην φωτοκαταλυτική δράση του υλικού επιβεβαιώνεται από το αντίστοιχο πείραμα με το υλικό Ablk (σχήμα 8.3.10). Όπως φαίνεται υπήρξε ελάττωση της συγκέντρωσης του NO₂ και σε αυτήν την περίπτωση, αλλά με μικρότερο ρυθμό και ταχύτητα γεγονός που επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό της φωτοοξειδωσης του NO₂ από το υλικό A. Η επίδραση

του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού στην απομάκρυνση του NO₂ είναι ακόμη εντονότερη στο υλικό Γ όπου η συγκέντρωσή του έχει ελαττωθεί σε μερικά ppbv τις 2 πρώτες ώρες της ακτινοβολίας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του NO₂ από την αέρια φάση έχει παίξει η προσρόφησή του στο υλικό. Από τα σχήματα 8.3.8, 8.3.9 και 8.3.10 είναι εμφανές ότι μόνο στην περίπτωση του υλικού Α (5% TiO₂) η συγκέντρωση του O₃ αυξάνει σε όλη την διάρκεια του πειράματος αγγίζοντας στο τέλος μέγιστη τιμή της τάξεως των 35 ppbv. Στις άλλες περιπτώσεις παρατηρείται μια αύξηση η οποία όμως δεν ξεπερνάει τα 6 ppbv. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι στην περίπτωση του πειράματος με το υλικό Α η παρουσία οργανικών παραπροϊόντων στην αέρια φάση καθώς και η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του NO να αποτρέπουν την αντίδρασή του με το O₃ αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τη συγκέντρωσή του. (αντιδράσεις 8.3.3 - 8.3.8).

8.3.3 Σχηματισμός οργανικών παραπροϊόντων

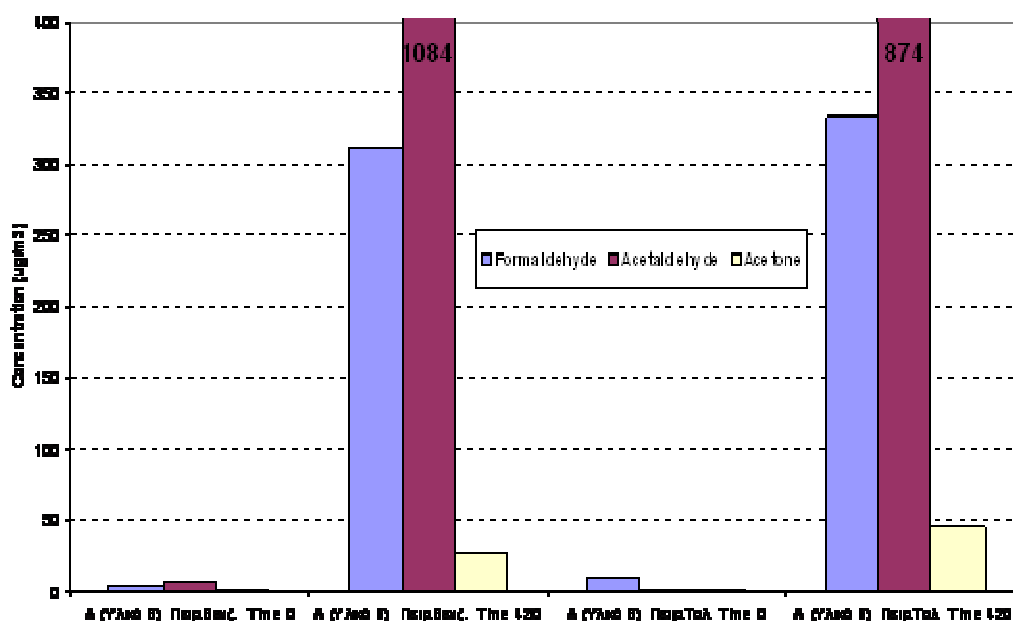
Κατά τη μελέτη των υλικών τύπου Β για τον προσδιορισμό της ικανότητάς τους να αποδομούν οργανικές ενώσεις (βενζόλιο, τολουόλιο), πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στην αέρια φάση του φωτοκαταλυτικού συστήματος για τον προσδιορισμό φορμαλδεΐδης, ακεταλδεΐδης και ακετόνης.

Στο σχήμα 8.3.11 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των υπό μελέτη καρβονυλικών ενώσεων κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων. Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης, ακεταλδεΐδης και ακετόνης παρέμειναν σταθερές και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στην αρχή ($t = 0 \text{ min}$) του πειράματος του υλικού Α με το βενζόλιο καθώς και με το τολουόλιο. Όμως έπειτα από 7 ώρες ($t = 420 \text{ min}$) με ακτινοβολία UV, παρατηρείται σημαντική αύξηση των καρβονυλικών ενώσεων και ιδιαίτερα της ακεταλδεΐδης όπου φτάνει τα $1084 \mu\text{g m}^{-3}$ από $7.51 \mu\text{g m}^{-3}$ που μετρήθηκε στην αρχή του πειράματος με το βενζόλιο και τα $874 \mu\text{g m}^{-3}$ από $1.25 \mu\text{g m}^{-3}$ που μετρήθηκε στην αρχή του πειράματος με το τολουόλιο.

Σημαντική ήταν επίσης η αύξηση της συγκεντρώσεως της φορμαλδεΐδης η οποία στα πειράματα βενζολίου και τολουολίου ξεπέρασε τα $310 \mu\text{g m}^{-3}$ και $333 \mu\text{g m}^{-3}$ αντίστοιχα. έπειτα από 7 ώρες ακτινοβολίας UV. Από τα παραπάνω αποτελέσματα γίνεται αντιληπτό ότι η παρουσία των καρβονυλικών ενώσεων στο σύστημα δεν

επηρεάζεται σημαντικά από το είδος του υπό μελέτη ρύπου (βενζόλιο ή τολουόλιο) καθώς μόνο στην περίπτωση της ακεταλδεΐδης υπήρξε διαφορά στη συγκέντρωση. Τόσο η φορμαλδεΐδη, όσο και η ακετόνη κυμάνθηκαν σε αντίστοιχα επίπεδα και για τα δυο πειράματα. Άλλωστε η συγκέντρωση της ακεταλδεΐδης είναι τόσο υψηλή και στα δυο πειράματα που δεν θα μπορούσαμε να αποδώσουμε τη διαφορά στην παρουσία βενζολίου ή τολουολίου στο σύστημα. Πιθανή αιτία της υψηλής παρουσίας καρβονυλικών ενώσεων στην αέρια φάση του συστήματος είναι η παρουσία οργανικών πρόσθετων στη σύνθεση του υλικού. Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων των καρβονυλικών ενώσεων συμπεραίνουμε ότι:

- Με την επίδραση της ακτινοβολίας UV το υλικό A (Wacker BS45 5% TiO₂) εκλύονται στην αέρια φάση του συστήματος υψηλές ποσότητες φορμαλδεΐδης και ακεταλδεΐδης ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂ στα οργανικά συνθετικά των υλικών
- Η έκλυση των καρβονυλικών ενώσεων δεν φαίνεται να σχετίζεται με τη χημική σύνθεση της αέριας φάσης. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσία βενζολίου ή τολουολίου



Σχήμα 8.3.11 Συγκεντρώσεις καρβονυλικών ενώσεων κατά την διάρκεια πειραμάτων των υλικών τύπου B (A:Wacker BS45) με βενζόλιο ή τολουόλιο.

Στον πίνακα 8.3.7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα ανόργανα και οργανικά παραπροϊόντα τα οποία ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια πειραμάτων των υλικών τύπου A με το NO, NO₂, βενζόλιο και τολουόλιο.

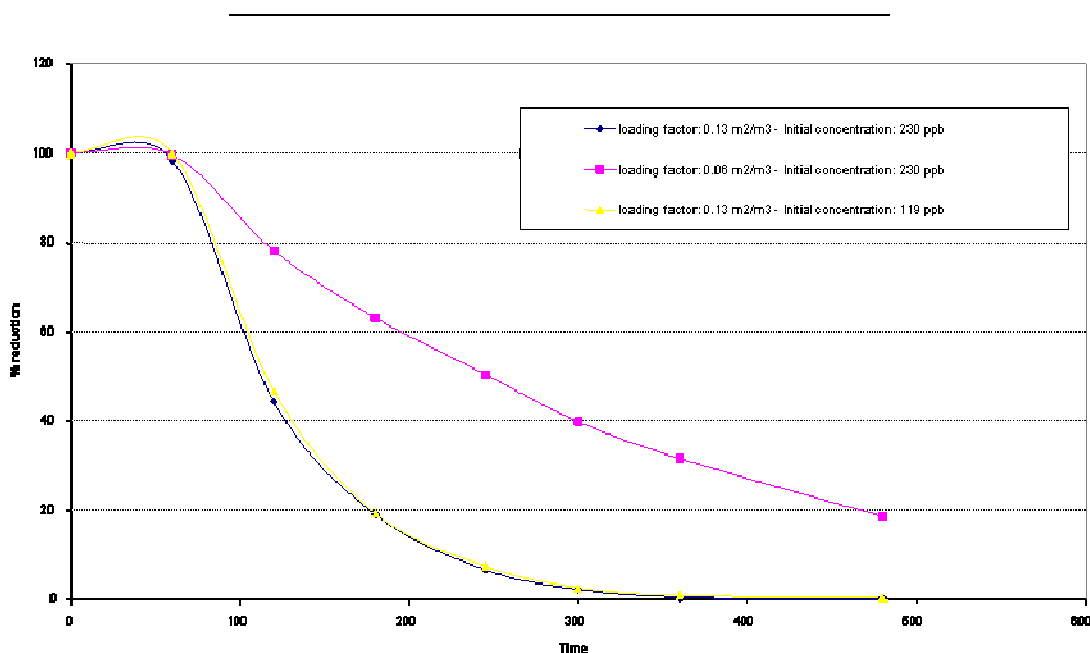
Πίνακας 8.3.7 Ανόργανα και οργανικά παραπροϊόντα που ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων των υλικών τύπου B

Ανόργανα παραπροϊόντα									
Πείραμα	NO (ppb) (1 ^η h ακτινοβολίας → 7 ^η h ακτινοβ.)			NO ₂ (ppb) (1 ^η h ακτινοβολίας → 7 ^η h ακτινοβ.)			O ₃ (ppb) (1 ^η h ακτινοβολίας → 7 ^η h ακτινοβ.)		
	A (Wacker BS45 5% TiO ₂)	T (100% TiO ₂)	Ablk (Wacker BS45 0% TiO ₂)	A (Wacker BS45 5% TiO ₂)	T (100% TiO ₂)	Ablk (Wacker BS45 0% TiO ₂)	A (Wacker BS45 5% TiO ₂)	T (100% TiO ₂)	Ablk (Wacker BS45 0% TiO ₂)
NO	228→5	230→0	233→216	11→118	11→13→ 2	6→17	4→15	1	5→8
NO ₂	9→2	5→0	11→21	230→105	229→3	226→187	11→35	4→0	6→8
Βενζόλιο	0.0	1.6	-	2.3	3.8	-	2.0	0.0	-
Τολουόλιο	0.0	2.9	-	4.0	3.4	-	12	1.0	-
Οργανικά παραπροϊόντα									
Πείραμα	Φορμαλδεΐδη (HCHO) (μg/m ³)			Ακεταλδεΐδη (CH ₃ CHO) (μg/m ³)			Ακετόνη (CH ₃ COCH ₃) (μg/m ³)		
	A (Wacker BS45 5% TiO ₂)	T (100% TiO ₂)	Ablk (Wacker BS45 0% TiO ₂)	A (Wacker BS45 5% TiO ₂)	T (100% TiO ₂)	Ablk (Wacker BS45 0% TiO ₂)	A (Wacker BS45 5% TiO ₂)	T (100% TiO ₂)	Ablk (Wacker BS45 0% TiO ₂)
Βενζόλιο	4.6→312			7.5→1084			1.0→27		
Τολουόλιο	10→333			1.2→874			1.0→45		

8.3.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ρύπου και επιφάνειας υλικού στον ρυθμό φωτοκατάλυσης του NO

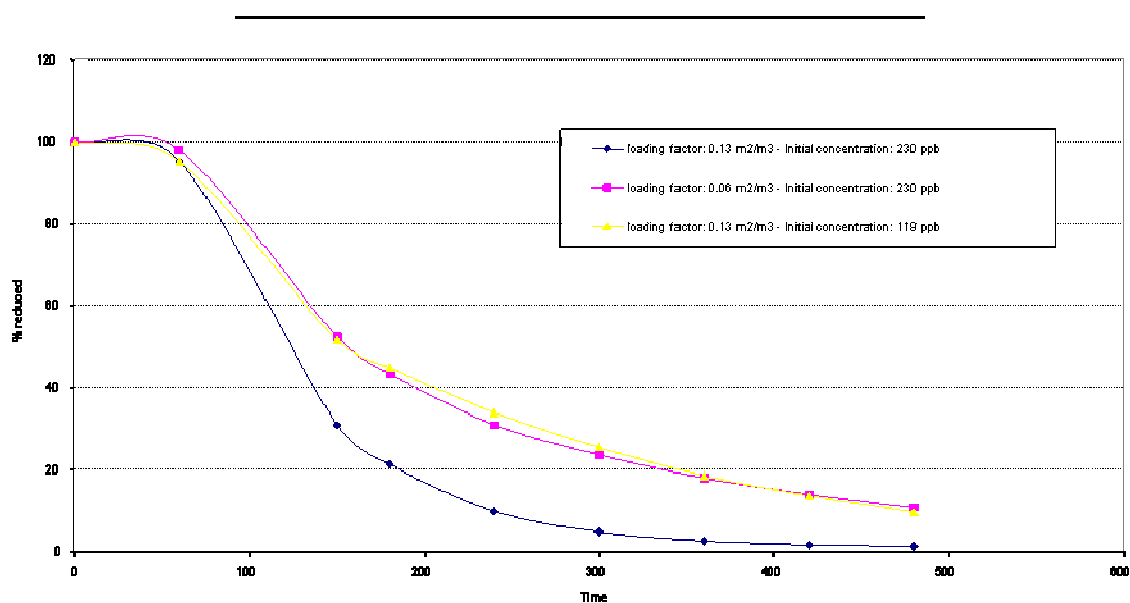
Πειράματα με χρήση του υλικού T (100% TiO_2) έλαβαν χώρα με σκοπό τη μελέτη επίδρασης παραγόντων όπως η αρχική συγκέντρωση του ρύπου καθώς και η επιφάνεια του υπό μελέτη υλικού στη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 .

Στο σχήμα 8.3.12 φαίνεται η επίδραση των παραπάνω παραγόντων στον ρυθμό αποδόμησης του NO. Πλέον του αρχικού πειράματος με συγκέντρωση NO 230 ppbv και λόγο επιφάνειας προς όγκο θαλάμου (If: loading factor) $0.13 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (§3.1.2), πραγματοποιήθηκαν άλλα δυο πειράματα. Στο ένα διατηρήθηκε σταθερός ο λόγος If ενώ η αρχική συγκέντρωση του NO ελαττώθηκε στα 119 ppbv ενώ στο άλλο πείραμα διατηρήθηκε σταθερή η αρχική συγκέντρωση (230ppbv) και μειώθηκε στο μισό η επιφάνεια του υλικού (If = $0.06 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$).



Σχήμα 8.3.12 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης και επιφάνειας υλικού στο ρυθμό φωτοκατάλυσης του NO από το TiO_2 .

Σύμφωνα με μελέτες σε αντίστοιχα ετερογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα (Strini et al. 2005, Pengyi et al. 2002, Wang et al. 2000, Hager et al. 1999, Hermann et al. 1995) η ελάττωση της αρχικής συγκέντρωσης μπορεί να έχει τόσο ανασταλτική, όσο και συνεργική επίδραση στο ρυθμό φωτοκατάλυσης του ρύπου. Ο τρόπος με τον οποίο θα επηρεάσει η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης στην αποδόμηση εξαρτάται από τον ίδιο τον ρύπο (χημική δομή), αλλά και τις πειραματικές συνθήκες και κυρίως αυτή της υγρασίας. Επίσης, στις περισσότερες από αυτές τις μελέτες η συγκέντρωση του ρύπου που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές διατάξεις ήταν της τάξεως των εκατοντάδων ppm. Η μη μεταβολή του ρυθμού αποδόμησης του NO με την ελάττωση της αρχικής συγκέντρωσης, πιθανόν να οφείλεται στην πολύ ισχυρή φωτοκαταλυτική δράση του υλικού έναντι του συγκεκριμένου ρύπου καθώς και στην ιδιαίτερα χαμηλή συγκέντρωση του NO που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πειραματική διάταξη. Αντιθέτως, από το σχήμα 8.3.13 γίνεται αντιληπτό ότι η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στο ρυθμό φωτοκατάλυσης είναι διαφορετική για το NO₂ από την αντίστοιχη του NO.



Σχήμα 8.3.13 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης και επιφάνειας υλικού στο ρυθμό φωτοκατάλυσης του NO από το TiO₂.

Παρατηρείται ελάττωση του ρυθμού φωτοαποδόμησης του NO₂ με τη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης από 230 σε 119 ppbv Στην περίπτωση λοιπόν του συγκεκριμένου ρύπου, παρά τη χαμηλή συγκέντρωση που χρησιμοποιείται στα πειράματα και τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας οι μεταβολές της συγκέντρωσης επηρεάζουν τη φωτοδραστικότητα.

Η μείωση της επιφάνειας του υλικού από 4 m² στα 2 m² μέσα στον ίδιο θάλαμο των 30 m³ φαίνεται να έχει ισχυρή επίδραση στον ρυθμό φωτοαποδόμησης του NO, γεγονός που είναι αναμενόμενο, καθώς μειώθηκαν οι ενεργές θέσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα η φωτοαποδόμηση του NO στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και για το NO₂ όπου όπως φαίνεται από το σχήμα 8.3.13 η επίδραση που είχαν οι μεταβολές της συγκέντρωσης και της επιφάνειας στο ρυθμό φωτοαποδόμησης του ρύπου ήταν παρόμοιες.

8.3.5 Επίδραση μείγματος χημικών ενώσεων στο ρυθμό φωτοκατάλυσής τους

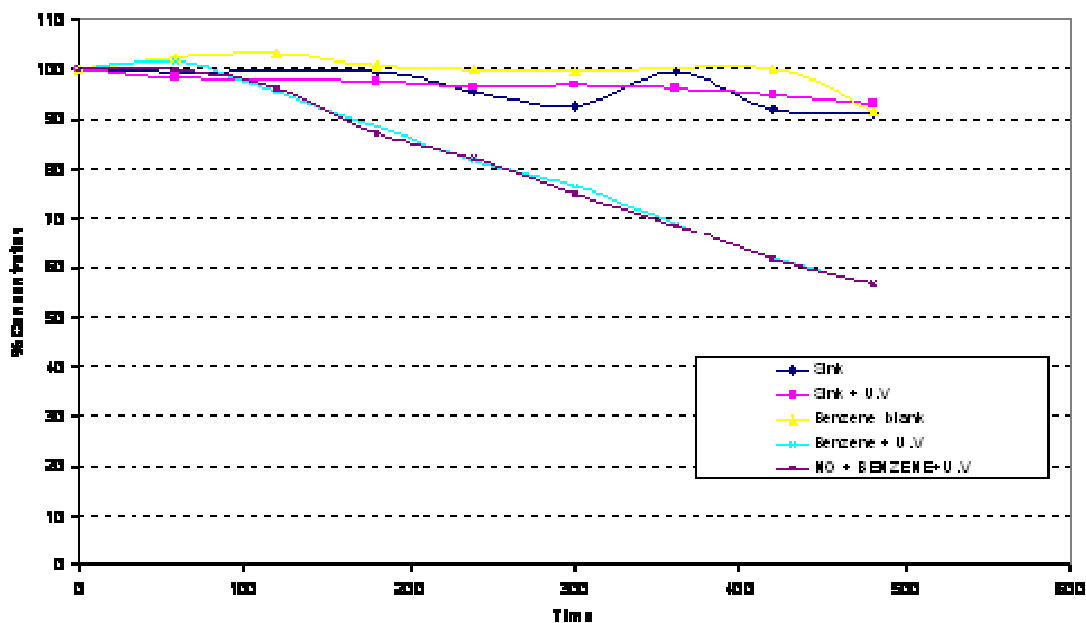
Τα πειράματα που περιγράφηκαν μέχρι τώρα αφορούσαν τη μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών ως προς ένα συγκεκριμένο ρύπο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η φωτοαποδόμηση μείγματος αέριων ρύπων καθώς μπορεί να εκτιμηθεί καλύτερα η φωτοκαταλυτική δράση των υλικών σε συνθήκες πλησιέστερες των πραγματικών. Για τη μελέτη αυτή επελέγη μείγμα αέριων ρύπων που συνήθως επικρατούν σε ένα αστικό περιβάλλον, με συγκεντρώσεις χαρακτηριστικές αστικών περιοχών. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν ρύποι οι οποίοι είχαν ήδη μελετηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα μεμονωμένα προκειμένου να υπάρχει η δυνατότητα σύγκρισης της επίδρασης του μείγματος στην φωτοαποδόμηση τους. Η συνεργική ή παρεμποδιστική δράση του NO, βενζολίου και τολουολίου στο ρυθμό αποδόμησης τους μελετήθηκε με τη χρήση του υλικού T (100% TiO₂). Οι αρχικές συγκεντρώσεις των παραπάνω ενώσεων σε κάθε πείραμα καθώς και τα είδη των πειραμάτων που εκπονήθηκαν δίνονται στον πίνακα 8.3.9

Πίνακας 8.3.9 Είδος και πειραματικές συνθήκες πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για την εκτίμηση επίδρασης μείγματος χημικών ενώσεων στην φωτοαποδόμηση τους.

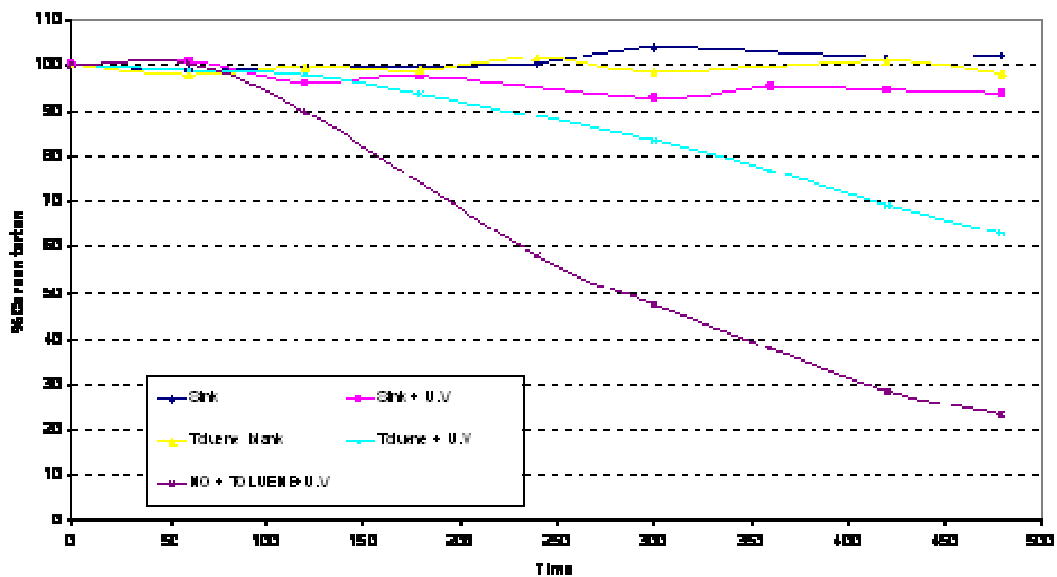
ΕΙΔΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	ΕΙΔΟΣ ΡΥΠΟΥ	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΙΩΣΗ ΡΥΠΟΥ
ΜΕΙΓΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	NO	337 ppb
	ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ	108 µg m-3
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΑ Ο ΡΥΠΟΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΜΟ	NO	227 ppb
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΑ Ο ΡΥΠΟΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΜΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Τ	NO	230 ppb
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΑ Ο ΡΥΠΟΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΜΟ	ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ	101 µg m-3
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΑ Ο ΡΥΠΟΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΜΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Τ	ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ	116 µg m-3
ΜΕΙΓΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	NO	329 ppb
	BENZOΛΙΟ	134 µg m-3
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΑ Ο ΡΥΠΟΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΜΟ	BENZOΛΙΟ	179 µg m-3
ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΑ Ο ΡΥΠΟΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΜΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ Τ	BENZOΛΙΟ	95.4 µg m-3

8.3.5.1 Επίδραση παρουσίας NO στη φωτοαποδόμηση οργανικών ενώσεων (βενζολίου, τολουολίου)

Στην παράγραφο 8.3.1 μελετήθηκε η φωτοδραστικότητα του υλικού T ως προς την αποδόμηση του βενζολίου και του τολουολίου. Υπό τις ίδιες εργαστηριακές συνθήκες πραγματοποιήθηκαν δυο αντίστοιχα πειράματα με παράλληλη εισαγωγή στο σύστημα NO. Στο σχήμα 8.3.14 και 8.3.15 παρουσιάζεται η πορεία των πειραμάτων του βενζολίου και του τολουολίου αντίστοιχα όταν αυτά μελετώνται μεμονωμένα, αλλά και με παρουσία του NO.



Σχήμα 8.3.14 Επίδραση παρουσίας NO στο ρυθμό φωτοκατάλυσης του βενζολίου από το υλικό T.



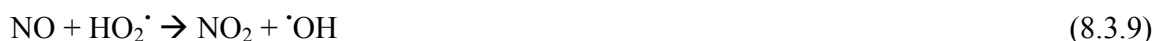
Σχήμα 8.3.15 Επίδραση παρουσίας NO στο ρυθμό φωτοκατάλυσης του τολουολίου από το υλικό T.

Από το σχήμα 8.3.14 γίνεται αντιληπτό ότι η παρουσία του NO δε φαίνεται να έχει επίδραση στο ρυθμό φωτοαποδόμησης του βενζολίου. Αντίθετα, έντονη είναι η επίδρασή

του στην φωτοκατάλυση του τολουολίου. Ο ρυθμός φωτοαποδόμησης του αυξήθηκε από $0.012 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ όταν μελετήθηκε μεμονωμένα στον περιβαλλοντικό θάλαμο σε $0.024 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (διπλασιάστηκε) παρουσία του NO (σχήμα 8.3.15). Σε παρόμοια συμπεράσματα έχουν καταλήξει μελέτες ετερογενούς φωτοκατάλυσης με μείγματα των παραπάνω ενώσεων (Ao et al. 2003, Ao et al. 2004, Limousy et al. 2003). Πιθανή αιτία της συνεργικής δράσης του NO στην ταχύτητα φωτοκατάλυσης των VOC αποτελεί ο σχηματισμός ριζών OH από το NO σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:

Η αύξηση του ρυθμού φωτοξείδωσης των οργανικών (BTEX) παρουσία NO οφείλεται στο σχηματισμό OH σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:

α) κατά την διάρκεια της φωτοαποδόμησης του NO



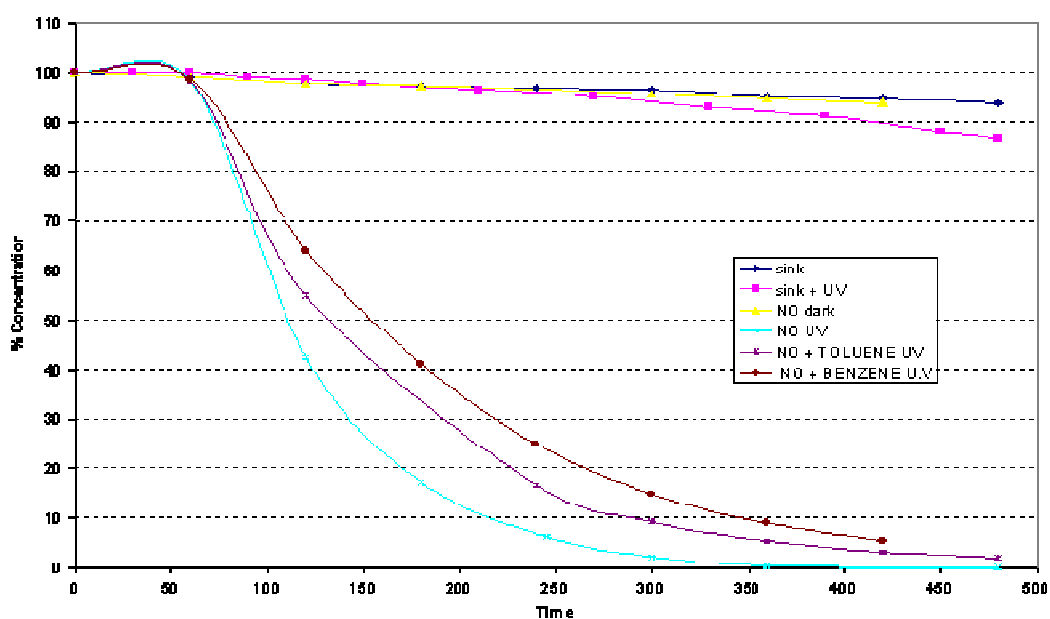
και β) το δευτερογενώς παραγόμενο NO_2 αντιδρά με το NO ως εξής:



Οι ρίζες OH εν συνεχεία αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις αυξάνοντας το ρυθμό αποδόμησής τους. Η διαφορά που εμφανίστηκε στο βαθμό επίδρασης του NO ανάμεσα στις οργανικές ενώσεις (βενζόλιο-τολουόλιο) οφείλεται στον διαφορετικό ρυθμό αντίδρασης των ριζών OH με αυτές. Η σταθερά αντίδρασης k του βενζολίου με τις ρίζες OH ($1.23 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) είναι μικρότερη από του τολουολίου ($5.78 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Atkinson 1998). Επομένως, οι ρίζες OH αντιδρούν γρηγορότερα με το τολουόλιο συγκριτικά με το βενζόλιο, άρα είναι αναμενόμενη η μεγαλύτερη επίδραση του NO στο τολουόλιο. Το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στο ρυθμό φωτοκατάλυσης του βενζολίου οφείλεται στον συνδυασμό του χαμηλού ρυθμού αντίδρασής του με τις OH και της χαμηλής συγκέντρωσης του NO στο σύστημα.

3.3.5.2 Επίδραση παρουσίας βενζολίου, τολουολίου στη φωτοαποδόμηση του NO

Στην προηγούμενη παράγραφο (§8.3.3.1) μελετήθηκε η συνεργική επίδραση της παρουσίας NO στην φωτοδιάσπαση των οργανικών ενώσεων σ' ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα. Στο σχήμα 8.3.16 παρουσιάζεται η επίδραση των οργανικών (βενζολίου, τολουολίου) στην φωτοαποδόμηση του NO.



Σχήμα 8.3.16 Επίδραση παρουσίας οργανικών ενώσεων στον ρυθμό φωτοκατάλυσης του NO από το υλικό T.

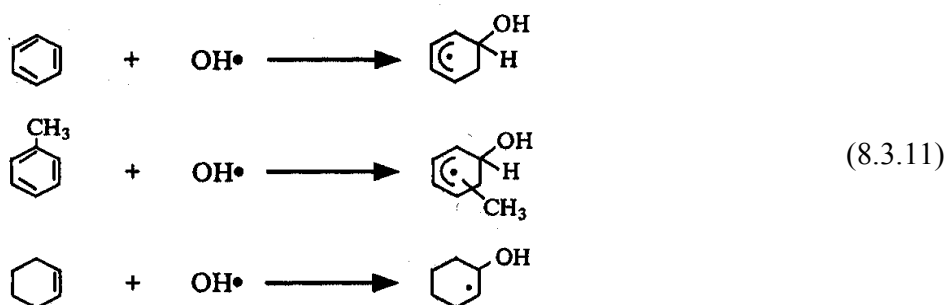
Μελετώντας τις καμπύλες απομάκρυνσης του NO από το σύστημα γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η παρουσία βενζολίου ή τολουολίου στην αέρια φάση έχει παρεμποδιστική δράση στην φωτοκατάλυση του NO. Στον πίνακα 8.3.10 παρουσιάζεται η μείωση στην ταχύτητα φωτοκατάλυσης του NO παρουσία βενζολίου και παρουσία τολουολίου. Παρατηρείται ότι το βενζόλιο έχει ισχυρότερη παρεμποδιστική δράση συγκριτικά με το τολουόλιο. Η ταχύτητα φωτοκατάλυσης του NO (V_d) μειώνεται από 0.225 cm s^{-1} , όταν δρα μεμονωμένα, σε 0.086 cm s^{-1} και 0.112 cm s^{-1} παρουσία βενζολίου και τολουολίου αντίστοιχα.

Πίνακας 8.3.10 Ταχύτητα αποδόμησης NO ($cm\ s^{-1}$) μεμονωμένα και παρουσία οργανικών ενώσεων

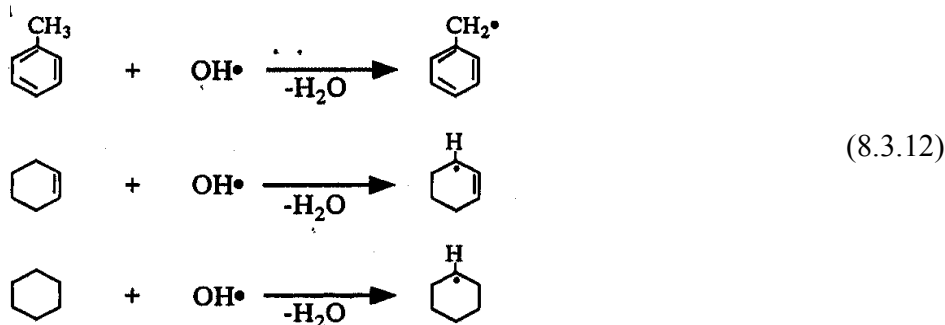
Συνθήκες πειράματος	NO Vel ($cm\ /s$)
NO + UV	0.225
Βενζόλιο + NO + UV	0,086
Τολουόλιο + NO + UV	0,112

Πιθανή αιτία ελάττωσης της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO αποτελεί ο σχηματισμός ενδιάμεσων οργανικών ενώσεων κατά τη φωτοκατάλυση των VOC τα οποία δρουν ανταγωνιστικά στην προσρόφηση του NO στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνοντας τον ρυθμό κατάλυσής του (Einaga et al. 2002, Ao et al. 2003). Επίσης, η αντίδραση των ελεύθερων ριζών $\cdot OH$ με τα οργανικά δρα ανταγωνιστικά ως προς την αντίδρασή τους με το NO. Δηλαδή μέρος των ισχυρών οξειδωτικών τα οποία θα συμμετείχαν στις αντιδράσεις φωτοοξείδωσης του NO, καταναλώνονται στις αντιδράσεις οξείδωσης των οργανικών (8.3.11, 8.3.12, 8.3.13) μειώνοντας το ρυθμό απομάκρυνσης του NO από το φωτοκαταλυτικό σύστημα

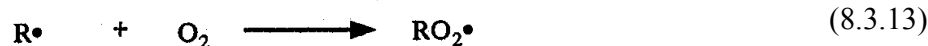
A) Προσθήκη



B) Απόσπαση

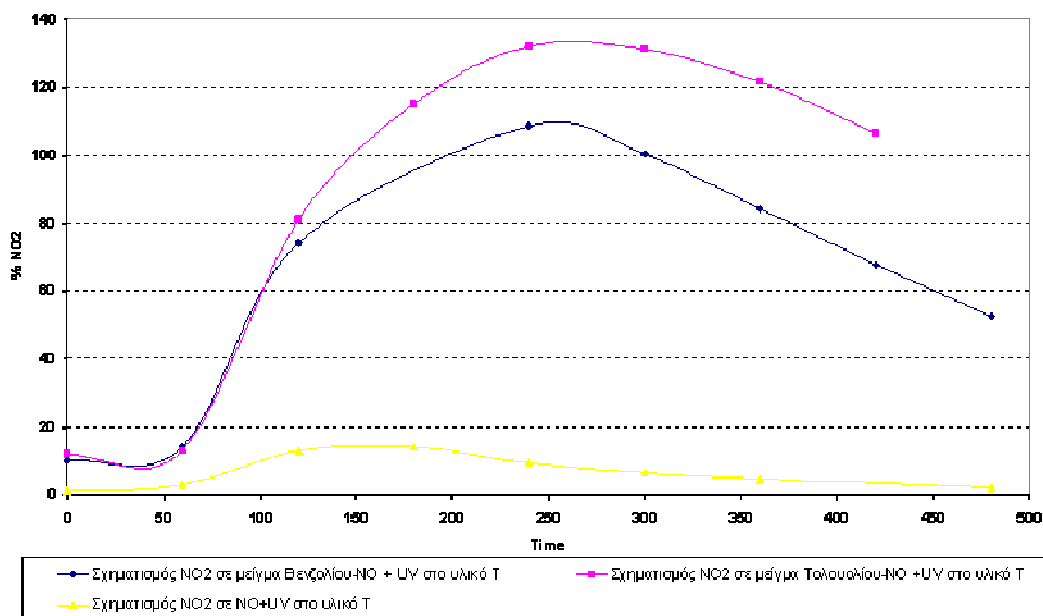


Γ) Οξείδωση



R \cdot Ενδιάμεσες ρίζες

Η παρουσία του βενζολίου ή του τολουολίου στην αέρια φάση δεν επιδρά μόνο στην φωτοαποδόμηση του NO αλλά και στον ρυθμό σχηματισμού του NO₂. Από το σχήμα 8.3.17 παρατηρείται η συγκέντρωση του NO₂ είναι υψηλότερη στο σύστημα NO - υλικού T παρουσία βενζολίου και τολουολίου συγκριτικά με το σχηματισμό του απουσία των οργανικών ενώσεων.



Σχήμα 8.3.17 Επίδραση παρουσίας οργανικών στον σχηματισμό NO₂ κατά την αντίδραση φωτοκατάλυσης του NO από το υλικό T.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην §8.3.2 (σχ.8.3.7) κατά την φωτοκατάλυση του NO από το υλικό T, σχηματίζεται NO₂ (αντίδραση 8.3.3) το οποίο στη συνέχεια φωτοκαταλύεται με τη σειρά του από το υλικό, με αποτέλεσμα να μην αυξάνεται σημαντικά η συγκέντρωσή του στην αέρια φάση (< 12 ppbv). Στην περίπτωση όμως που το σύστημα εμπλουτίζεται με οργανικούς ρύπους (βενζόλιο ή τολουόλιο) ο ρυθμός φωτοκατάλυσης του NO₂ μειώνεται (όμοια με NO) με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωσή του στο σύστημα ξεπερνώντας τα 100 ppbv.

Επίσης όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις 8.3.11 και 8.3.12 υπάρχουν 2 μηχανισμοί επίδρασης των ·OH στο βενζόλιο και τολουόλιο: απόσπαση H από το δακτύλιο ή προσθήκη στο διπλό δεσμό του αρωματικού δακτυλίου. Και στις δυο περιπτώσεις

σχηματίζονται ενδιάμεσες ρίζες R· οι οποίες οξειδώνονται από μοριακό οξυγόνο σε RO₂· (8.3.13). Έναν ακόμη σημαντικό παράγοντα αύξησης της συγκέντρωσης του NO₂, σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα με οργανικές ενώσεις συγκριτικά με ένα σύστημα όπου υπάρχει μόνο NO, αποτελεί η αντίδραση των παραπάνω σχηματιζόμενων RO₂· με το NO (αντίδραση 8.3.14)



Από το σχήμα 8.3.17 παρατηρείται επίσης ότι παρουσία τολουολίου το παραγόμενο NO₂ παρουσιάζει υψηλότερη συγκέντρωση και μικρότερο ρυθμό αποδόμησης συγκριτικά με το αντίστοιχο πείραμα παρουσία βενζολίου. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η σταθερά αντίδρασης του τολουολίου με τις ρίζες ·OH είναι μεγαλύτερη από του βενζολίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερη ανταγωνιστικότητα του NO₂ με το τολουόλιο ως προς τις ρίζες ·OH συγκριτικά με το βενζόλιο.

8.3.6 Συμπεράσματα της μεγαλύτερης (30 m³) εργαστηριακής κλίμακας μελέτης των υλικών τύπου B

Συνοψίζοντας τα συμπεράσματα των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στη μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας μελέτη των υλικών τύπου B, μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- Το υλικό T αποτέλεσε, όπως ήταν αναμενόμενο, το πιο ισχυρά φωτοκαταλυτικό υλικό για την αποδόμηση όλων των υπό μελέτη ρύπων. Το υλικό A (Wacker BS45) διαθέτει ικανοποιητικές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες ως προς την αποδόμηση των NO_x, ενώ παρατηρώντας την χαμηλή φωτοκαταλυτική δράση ακόμη και του υλικού του T (100% TiO₂) έναντι των VOCs, γίνεται αντιληπτό ότι πολύ δύσκολα θα παρατηρούνταν υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες επίδραση του A στο βενζόλιο και το τολουόλιο.
- Όπως και στην περίπτωση των τσιμεντοειδών υλικών A έτσι και στα υλικά B το NO₂ που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αποτελεί κατά κύριο λόγο

προϊόν της φωτοδραστικότητας του υλικού στο NO και σε μικρότερο ποσοστό στις αντιδράσεις του NO με το O₂ και τα RO₂.

- Ο σχηματισμός του NO κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με το NO₂ αποτελεί προϊόν φωτόλυσης του NO₂ και όχι της φωτοαποδόμησης του.
- Σχηματισμός O₃ παρατηρήθηκε μόνο κατά τη διάρκεια του πειράματος του υλικού A με το NO₂ καθώς και σε μικρότερο βαθμό με το NO. Η οργανική σύνθεση του υλικού έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία οργανικών παραπροϊόντων στην αέρια φάση του συστήματος τα οποία ευνοούν τις αντιδράσεις σχηματισμού O₃.
- Με την επίδραση της ακτινοβολίας UV από το υλικό A (Wacker BS45 5% TiO₂) εκλύονται στην αέρια φάση του συστήματος υψηλές ποσότητες φορμαλδεΐδης και ακεταλδεΐδης ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂ στα οργανικά συνθετικά των υλικών. Η έκλυση των καρβονυλικών ενώσεων δεν φαίνεται να σχετίζεται με τη χημική σύσταση της αέριας φάσης
- Με την ελάττωση της αρχικής συγκέντρωσης NO δεν παρατηρήθηκε μεταβολή του ρυθμού αποδόμησης, κάτι το οποίο πιθανό να οφείλεται στην πολύ ισχυρή φωτοκαταλυτική δράση του υλικού έναντι του συγκεκριμένου ρύπου, καθώς και στην ιδιαίτερα χαμηλή συγκέντρωση του NO που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πειραματική διάταξη. Αντιθέτως, παρατηρείται ελάττωση του ρυθμού φωτοαποδόμησης του NO₂ με μείωση της αρχικής συγκέντρωσης.
- Η μείωση της επιφάνειας του υλικού από 4 m² στα 2 m² μέσα στον ίδιο θάλαμο των 30 m³ φαίνεται να έχει ισχυρή επίδραση στο ρυθμό φωτοαποδόμησης του NO και του NO₂, λόγω μείωσης των ενεργών θέσεων στις οποίες λαμβάνει χώρα η φωτοαποδόμηση του NO_x στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.
- Η παρουσία του NO δεν φαίνεται να έχει επίδραση στο ρυθμό φωτοαποδόμησης του βενζολίου, ενώ αντίθετα είναι έντονη η συνεργική του δράση του στη φωτοκατάλυση του τολουολίου. Ο σχηματισμός ριζών [•]OH από το NO αποτελούν την ισχυρότερη εξήγηση της συνεργικής δράσης του NO στη φωτοκατάλυση του τολουολίου
- Η παρουσία βενζολίου ή τολουολίου στην αέρια φάση έχει παρεμποδιστική δράση στη φωτοκατάλυση του NO. Πιθανή αιτία ελάττωσής της αποτελεί ο σχηματισμός ενδιάμεσων οργανικών ενώσεων κατά τη φωτοκατάλυση των VOC τα οποία δρουν

ανταγωνιστικά στην προσρόφηση του NO στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνοντας το ρυθμό κατάλυσής του. Επίσης, η αντίδραση των ριζών OH με τις οργανικές ενώσεις δρα ανταγωνιστικά ως προς την αντίδρασή τους με το NO.

- Η παρουσία βενζολίου ή τολουολίου στην αέρια φάση αυξάνει το ρυθμό σχηματισμού του NO₂ στην αέρια φάση συγκριτικά με την παρουσία μόνο του NO στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Η κάλυψη ενεργών θέσεων από τις οργανικές ενώσεις καθώς και ο ανταγωνισμός ως προς τις ρίζες OH δρουν ανασταλτικά στην φωτοαποδόμηση του σχηματιζόμενου NO₂.

8.4 Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικής δράσης υλικών τύπου Γ (Υλικά βαφής)

Στη μελέτη των υλικών Γ υπήρχαν διαθέσιμα τα αντίστοιχα δείγματα αναφοράς (χωρίς TiO₂) των υπό μελέτη δειγμάτων. Για τον λόγο αυτό ο προσδιορισμός των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων τους δεν έγινε με τον τρόπο που περιγράφεται στην §7.1.3 δηλαδή με τον υπολογισμό πρώτα των παράπλευρων απωλειών.

Υπολογίζοντας την απομάκρυνση του ρύπου σε πείραμα με ακτινοβολία UV και το υλικό-TiO₂ (1) καθώς και την αντίστοιχη ελάττωση στο πείραμα με το ίδιο υλικό, τις ίδιες συνθήκες αλλά χωρίς TiO₂ (2), μπορεί να προσδιοριστεί η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση (%ΦΑ) του ρύπου λόγω παρουσίας του TiO₂.

$$\Phi A = \text{Πειρ.1} - \text{Πειρ.2} \quad (8.4.1)$$

Το ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου για το πείραμα x, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{NO}_x \% \text{ απομάκρυνση, πειρ.x} = 100 \times \frac{([\text{NO}_x]_{\text{αρχ,x}} - [\text{NO}_x]_{\text{τελ,x}})}{[\text{NO}_x]_{\text{αρχ,x}}} \quad (8.4.2)$$

Όπου: $[\text{NO}_x]_{\text{αρχ}}$ η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο θάλαμο,

$[\text{NO}_x]_{\text{τελ}}$ η τελική συγκέντρωση του ρύπου η οποία μετράται έπειτα από 7h πειράματος όπου το σύστημα έχει έρθει σε κατάσταση ισορροπίας

x = πείραμα [1, 2]

Παράδειγμα υπολογισμού %ΦΑ της ένωσης NO στο υλικό P1:

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων έχουν ως εξής:

Πειρ. 1: $[\text{NO}]_{\text{αρχ},1} = 217 \text{ppbv}$ και $[\text{NO}]_{\text{τελ},1} = 38.3 \text{ppbv}$

Πειρ. 2: $[\text{NO}]_{\text{αρχ},2} = 210 \text{ppbv}$ και $[\text{NO}]_{\text{τελ},2} = 193 \text{ppbv}$

Από (1) και (2) →

$\Phi_{\text{A}_{\text{NO}}} = \text{Πειρ.1} - \text{Πειρ.2} =$

$$\left\{ \frac{([\text{NO}]_{\text{αρχ},1} - [\text{NO}]_{\text{τελ},1})}{[\text{NO}]_{\text{αρχ},1}} - \frac{([\text{NO}]_{\text{αρχ},2} - [\text{NO}]_{\text{τελ},2})}{[\text{NO}]_{\text{αρχ},2}} \right\} \times 100 = \left[\frac{(217 - 38,3)}{217} \right] - \left[\frac{(210 - 193)}{210} \right] \times 100 =$$
$$= \mathbf{73.9\%}$$

Παρόμοια υπολογίστηκαν ο ρυθμός καθώς και η ταχύτητα φωτοαποδόμησης των ρύπων σύμφωνα με τις ακόλουθες σχέσεις:

- Ρυθμός φωτοκατάλυσης (F_d : $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$):

$$F_d = \frac{[\text{NO}_{x,\phi}] \times V}{A \times t} = \frac{\text{Πειρ.1}_{\text{ελ}} - \text{Πειρ.2}_{\text{ελ}} \times V}{A \times t} \quad (8.4.3)$$

Όπου:

$[\text{NO}_{x,\phi}]$ είναι η συγκέντρωση του NO_x το οποίο έχει απομακρυνθεί από το σύστημα φωτοκαταλυτικά έπειτα από 1h ακτινοβολίας.

Πειρ.x_{ελ}: είναι η απόλυτη τιμή της ελάττωσης του ρύπου κατά τη διάρκεια 1h πειράματος.

Π.χ $[\text{NO}_x]_{\text{αρχ},x} - [\text{NO}_x]_{1\text{h},x}$ (ppbv) όπου x = [1, 2]

V: Όγκος του πειραματικού θαλάμου (m^3)

A: Επιφάνεια δείγματος (m^2)

t: Χρονική διάρκεια πειράματος

- Ταχύτητα φωτοκατάλυσης (V_d : cm s^{-1})

$$Vd = \frac{Fd}{([\text{NO}_{x,apχ,1}] + [\text{NO}_{x,1h,1}]) / 2} \quad (8.4.4)$$

Όπου:

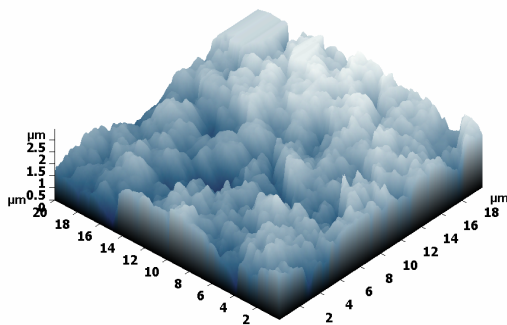
$[\text{NO}_{x,apχ,1}]$ = Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου στο πείραμα 1

$[\text{NO}_{x,1h,1}]$ = Η συγκέντρωση του ρύπου στο πείραμα 1 έπειτα από 1h ακτινοβολίας

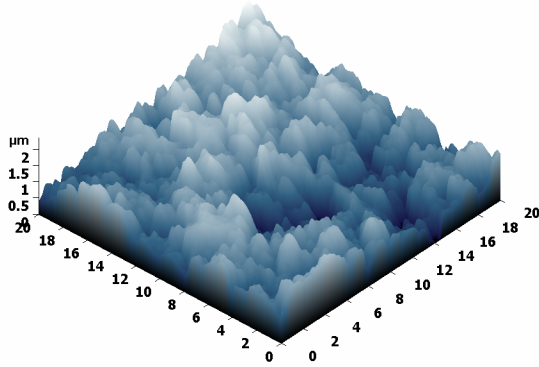
Από την κατηγορία αυτή μελετήθηκαν τρία διαφορετικά είδη υλικών βαφής. Οι διαφορές τους εστιάζονταν κυρίως στο συνδετικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε καθώς και στην ποσότητα του TiO_2 που περιέχουν στην σύνθεσή τους. Μελετήθηκε υλικό με συνδετικό άλας πυριτικού οξέος, σιλοζάνιο και στυρόλιο. Το πρώτο μελετήθηκε σε δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις TiO_2 . Για τα τρία διαφορετικά είδη υλικών βαφής μελετήθηκαν και τα αντίστοιχα δείγματα αναφοράς τους, δηλαδή τα ίδια ακριβώς υλικά χωρίς την προσθήκη TiO_2 .

Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκαν ως προς τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες στην αποδόμηση του NO , NO_2 , βενζολίου και τολουολίου, τα υλικά τα οποία περιγράφονται παρακάτω, ενώ παράλληλα παρουσιάζονται και οι απεικονίσεις της επιφάνειάς τους όπως αυτή αποτυπώθηκε με την χρήση μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (AFS: Atomic Force Microscopy).

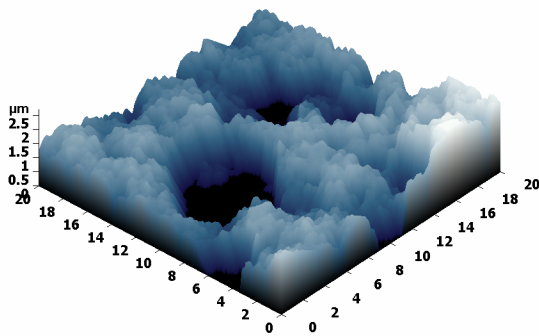
1. P1, συνδετικό υλικό άλας πυριτικού οξέος (10% TiO_2)



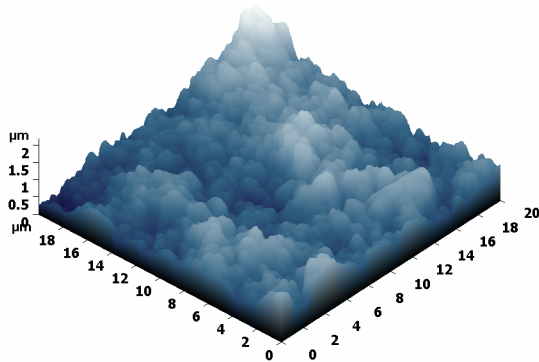
2. P2, συνδετικό υλικό άλας πυριτικού οξέος (P1 με 5% TiO_2)



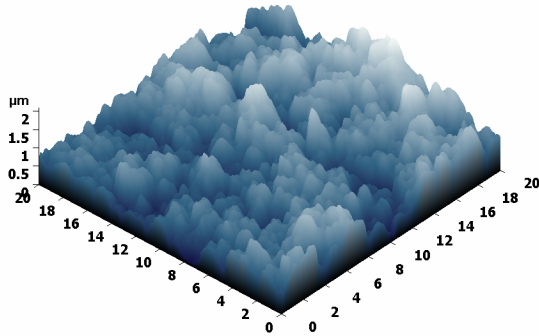
3. P3, συνδετικό υλικό σιλοξάνιο (10% TiO_2)



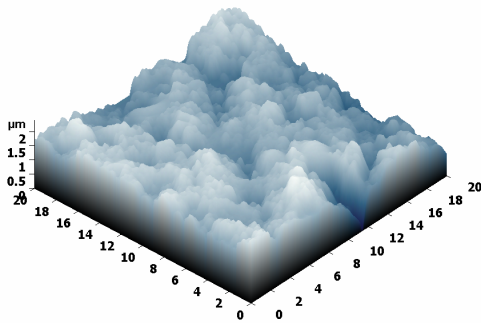
4. P4, συνδετικό υλικό στυρένιο (10% TiO_2)



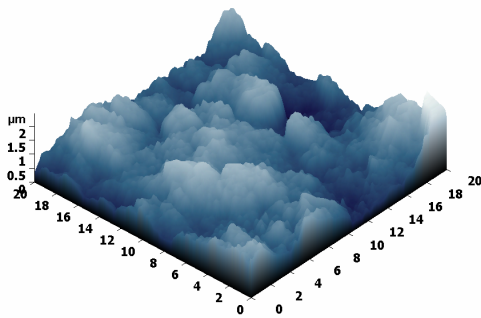
5. P5, το P1 χωρίς TiO_2 (P1blank)



6. P6, το P3 χωρίς TiO_2 (P3blank)



7. P7, το P4 χωρίς TiO_2 (P4blank)



Επίσης σε ορισμένα από τα παραπάνω υλικά μελετήθηκε η επίδραση παραγόντων όπως η υγρασία, η ένταση της ακτινοβολίας και του μείγματος χημικών ενώσεων στη φωτοαποδόμηση των ρύπων. Ακόμη έλαβαν χώρα μετρήσεις των σχηματιζόμενων νιτρικών ιόντων (NO_3^-) στην επιφάνεια του υλικού. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραμάτων σε επιλεγμένα υλικά τύπου Γ, με χρήση των τεχνικών ToF-SIMS (Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry). Πρόκειται για τεχνική ανάλυσης της επιφάνειας προκειμένου να μελετηθούν οι χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των υλικών κατά την διάρκεια μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Στον πίνακα 8.4.1 παρατίθενται τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα υλικά τύπου Γ.

Πίνακας 8.4.1 Μεγάλης εργαστηριακής κλίμακας πειράματα σε υλικά τύπου Γ.

ΥΛΙΚΑ Γ	N O	NO ₂	Benzene	Toluene	Έλεγχος σχηματισμού οργανικών παραπροϊόντων (Καρβονολικές ενώσεις)	Έλεγχος σχηματισμ. ανόργανων παραπροϊόντων (NOx, O ₃)	Έλεγχος σχηματισμ. νιτρικών (NO ₃ ⁻) στην επιφάνεια	Επίδραση έντασης UV ακτινοβολία	Επίδραση μεταβολής αρχικής συγκέντρωσης	Επίδραση μεταβολής RH	Μείγμα NO-Benzene NO-Toluene	Μελέτη υλικού στην ToF-SIMS/XPS
P1	x	x	x	x	x (T), x(T+NO 20%), x(T20%), x(T 20%, 40oC)	x	x			x (T)	X(NO + T)	
P2 (P1 5%)	x	x	x	x		x						
P3	x	x	x	x	x (B)	x	x					
P4	x	x	x	x (4UV) x (5UV)	x (4, 5UV), x(T+NO 20%) x (NO+NO2), x(T 50%)	x	x	X (4,2,1 UV)	x	x (T) x(NO)	X(NO, +T)	x (NO)RH0 x (NO)RH20
P6 P5:P1blk	x	x				x						
P6:P3blk	x	x				x						
P7:P4blk	x	x		x	x (T, NO, 20%)	x	x					x (NO)RH0 x (NO)RH20

8.4.1 Φωτοκαταλυτική οξείδωση NOx, VOCs

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 8.4.1 όλα τα φωτοκαταλυτικά υλικά μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να αποικοδομούν το NO, NO₂, βενζόλιο και τολουόλιο κάτω από πειραματικές συνθήκες που έχουν περιγραφεί στην §8.1.2. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων ως προς την επί της εκατό (%) φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του NO και NO₂ από το σύστημα παρουσιάζονται στον πίνακα 8.4.2 και 8.4.3 αντίστοιχα

Πίνακας 8.4.2 % NO φωτοκαταλυτική ελάττωση στα υλικά τύπου Γ

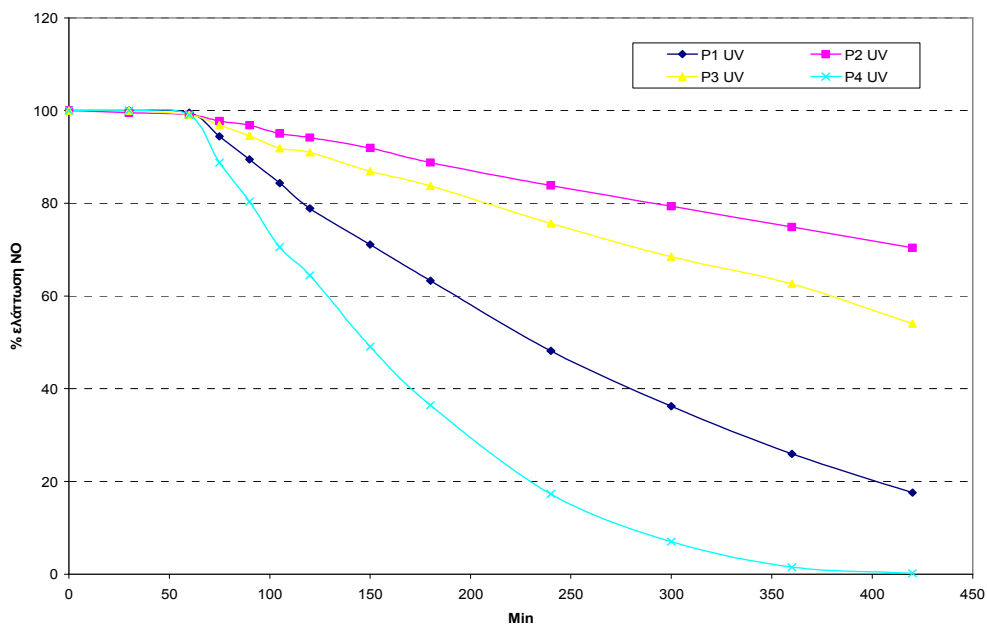
ΥΛΙΚΟ ΤΥΠΟΥ Γ	% NO ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΣΥΝΘΑΙΚΑ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 6h ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	% NO ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΛΟΓΩ ΤΙΟ ₂
P1	82.4	73.9
P1blk	8.5	0.0
P2	29.6	21.1
P2blk	8.5	0.0
P3	45.9	40.5
P3blk	5.4	0.0
P4	99.8	91.3
P4blk	8.5	0.0

Πίνακας 8.4.3 % NO₂ φωτοκαταλυτική ελάττωση στα υλικά τύπου Γ

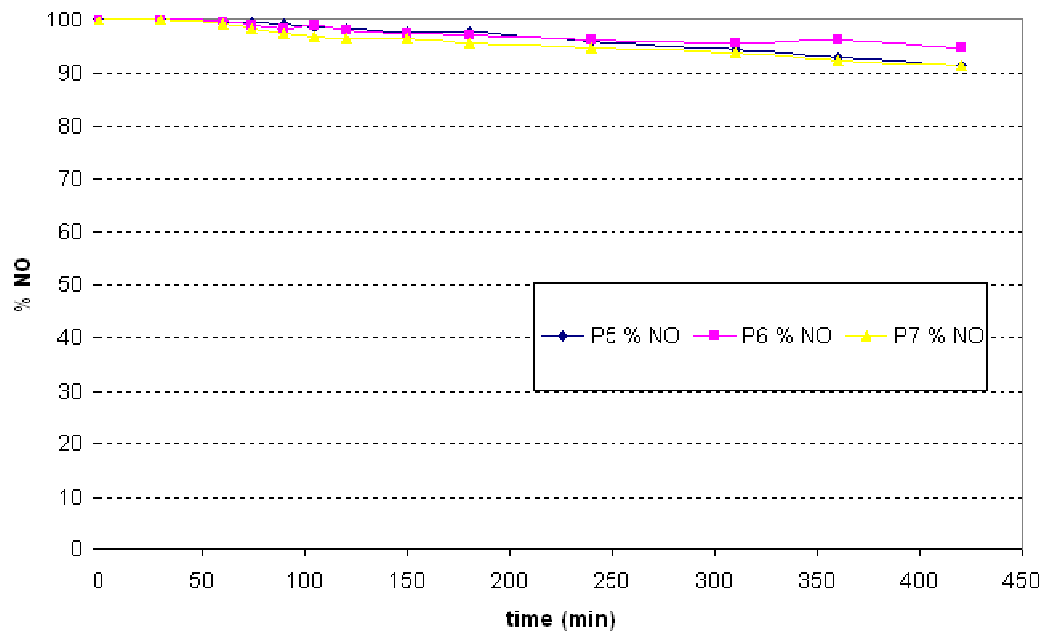
ΥΛΙΚΟ ΤΥΠΟΥ Γ	% NO ₂ ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΣΥΝΘΑΙΚΑ ΜΕΤΑ ΑΠΟ 6h ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	% NO ₂ ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΛΟΓΩ ΤΙΟ ₂
P1	60.5	27.6
P1blk	32.9	0.0
P2	33.6	0.7
P2blk	32.9	0.0
P3	40.6	23.3
P3blk	12.3	0.0
P4	87.5	71.2
P4blk	16.3	0.0

Από τους παραπάνω πίνακες καθώς και από το διάγραμμα της πορείας της φωτοαποδόμησης του NO και NO₂ (σχήμα 8.4.1, 8.4.2) είναι φανερό ότι το υλικό P4 παρουσιάζει την ισχυρότερη φωτοκαταλυτική δράση από όλα τα υπό μελέτη υλικά, ενώ έπεται το υλικό P1 και ακολούθως το P3 (P4>P1>P3>P2). Το P2 παρουσίασε την χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας του σε TiO₂. Η επίδραση της ελάττωσης της περιεκτικότητας του TiO₂ στην αποδόμηση των NO_x είναι σημαντική καθώς μειώνοντας κατά το ήμισυ την περιεκτικότητα του στο υλικό μειώνεται περίπου στο 1/5 ο ρυθμός και η ταχύτητα φωτοκατάλυσης των παραπάνω ρύπων (πίνακες 8.4.4, 8.4.5).

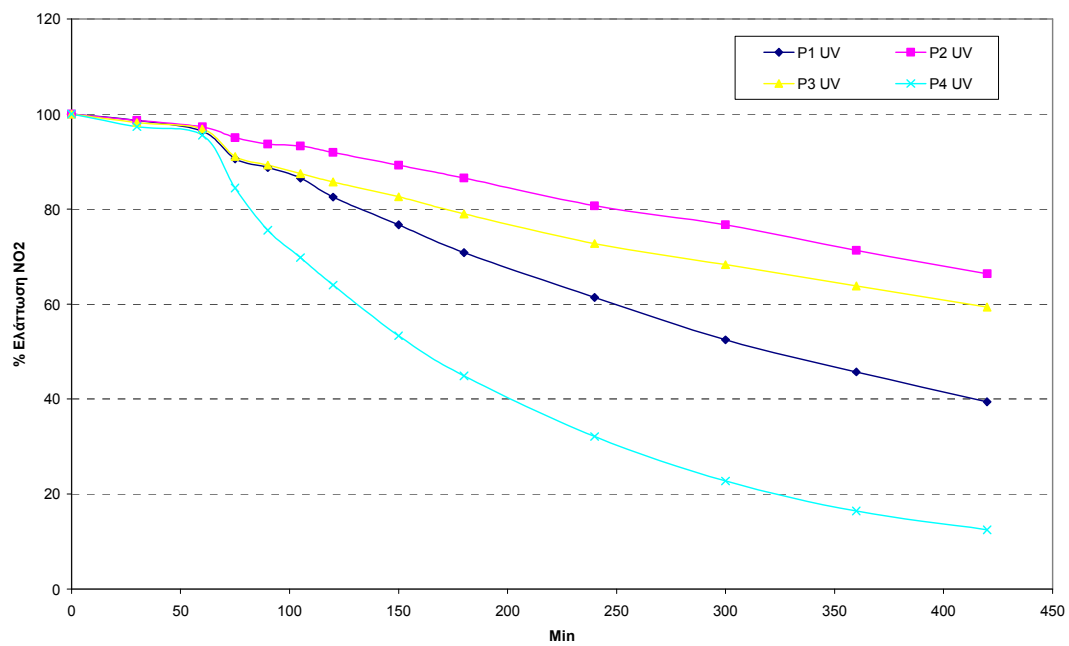
Από τα σχήματα 8.4.2 και 8.4.3 γίνεται άμεσα αντιληπτό ότι υλικά με την ίδια ακριβώς σύσταση, αλλά χωρίς να είναι επεξεργασμένα με TiO₂ δεν επηρεάζουν τη συγκέντρωση του NO, ενώ για το NO₂ δρουν απλά ως μέσω φυσικής προσρόφησης του ρύπου χωρίς να υφίσταται φωτοχημική αντίδραση. Το γεγονός ότι δεν υπάρχει επίδραση στη συγκέντρωση του NO₂ από την ακτινοβολία UV ενισχύεται από το πορεία του ρύπου κατά την διάρκεια πειράματος χωρίς την ενεργοποίηση των λαμπτήρων (σχήμα 8.4.5). Παρατηρούμε παρόμοια ελάττωση του NO₂ με το πείραμα με ακτινοβολία UV (σχήμα 8.4.4).



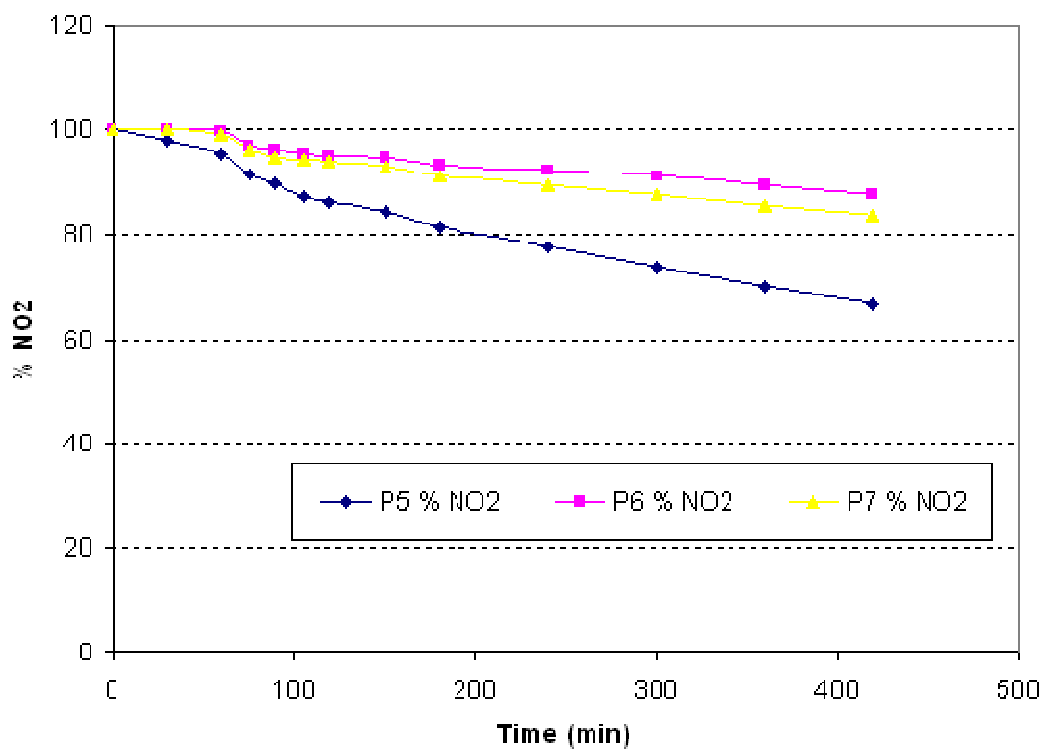
Σχήμα 8.4.1 Διάγραμμα πορείας φωτοκατάλυσης NO στα υλικά τύπου Γ που περιέχουν TiO₂ στην σύνθεσή τους.



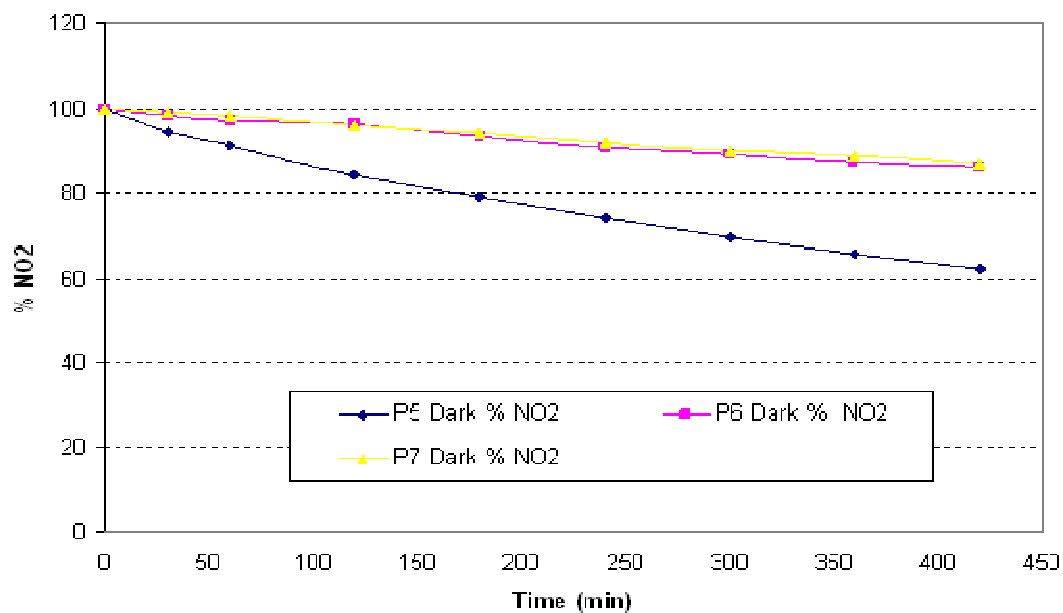
Σχήμα 8.4.2 Διάγραμμα πορείας NO στα υλικά τύπου Γ που δεν περιέχουν TiO_2 στην σύνθεσή τους.



Σχήμα 8.4.3 Διάγραμμα πορείας φωτοκατάλυσης NO_2 στα υλικά τύπου Γ που περιέχουν TiO_2 στην σύνθεσή τους.



Σχήμα 8.4.4 Διάγραμμα πορείας NO_2 στα υλικά τύπου Γ που δεν περιέχουν TiO_2 στην σύνθεσή τους.



Σχήμα 8.4.5 Διάγραμμα πορείας NO_2 στα υλικά τύπου Γ που δεν περιέχουν TiO_2 στην σύνθεσή τους χωρίς την επίδραση UV ακτινοβολίας

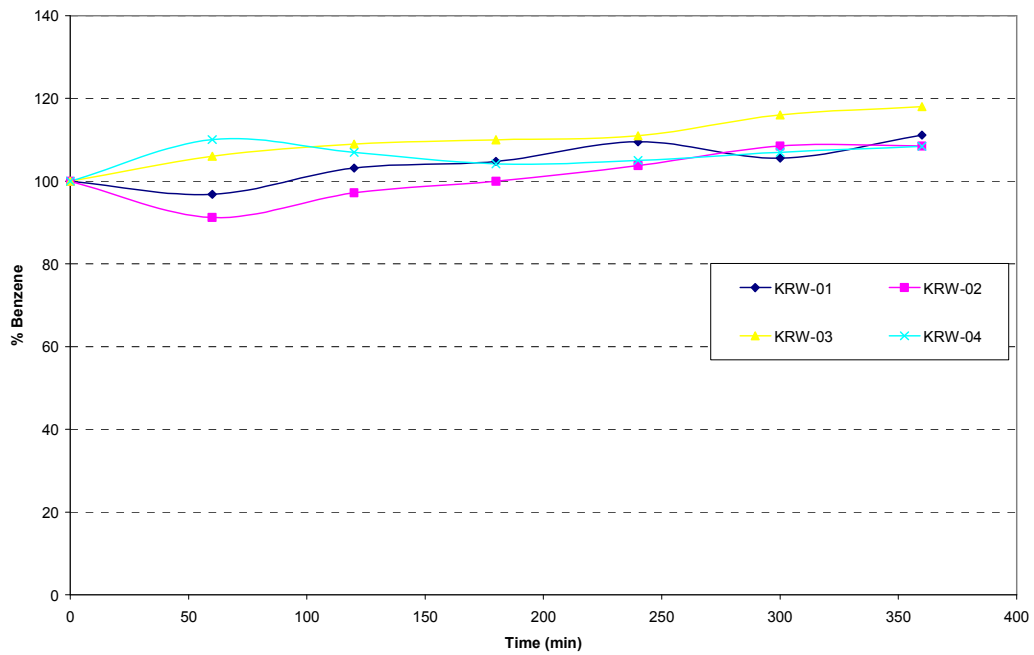
Πίνακας 8.4.4 Ρυθμός φωτοκατάλυσης (fd : $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) NO και NO₂ κατά την 1^η ώρα ακτινοβολήσης περίπου 220 ppbv του ρύπου

	NO ($\mu\text{g/m}^2\text{s}$)	NO₂ ($\mu\text{g/m}^2\text{s}$)
F1	0.11	0.05
F2	0.03	0.01
F3	0.04	0.04
F4	0.18	0.11

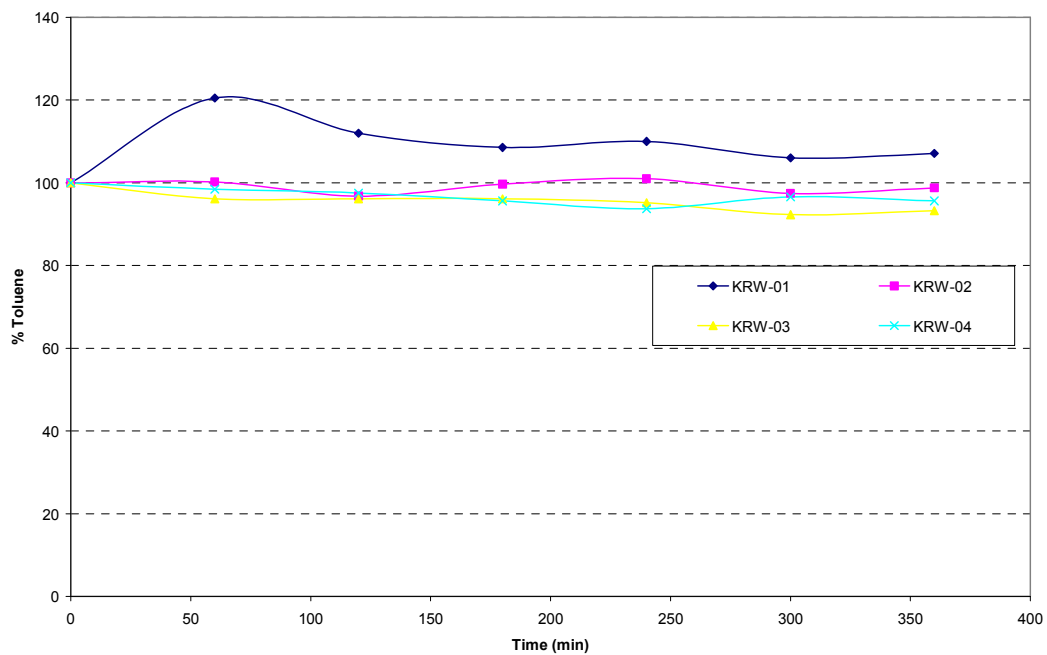
Πίνακας 8.4.5 Ταχύτητα φωτοκατάλυσης (Vd : cm s^{-1}) NO και NO₂ κατά την 1^η ώρα ακτινοβολήσης περίπου 220 ppbv του ρύπου (cm s^{-1})

	NO Vd (cm/s)	NO₂ Vd (cm/s)
P1	0.05	0.02
P2	0.01	0.004
P3	0.02	0.01
P4	0.08	0.03

Σε αντίθεση με την έντονη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών τύπου Γ ως προς τα NO_x, δε φαίνεται να υπάρχει φωτοκαταλυτική δράση, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες του πειράματος (§8.1.2), ως προς την απομάκρυνση του βενζολίου και τολουολίου (σχήματα 8.4.6, 8.4.7). Καθώς δεν παρουσιάστηκε ελάττωση στη συγκέντρωση των VOCs παρουσία των υλικών με TiO₂, δεν πραγματοποιήθηκαν τα αντίστοιχα πειράματα στα υλικά αναφοράς (χωρίς TiO₂) υλικά για τα VOCs.



Σχήμα 8.4.6 Διάγραμμα πορείας φωτοκατάλυσης Βενζολίου στα υλικά τύπου Γ



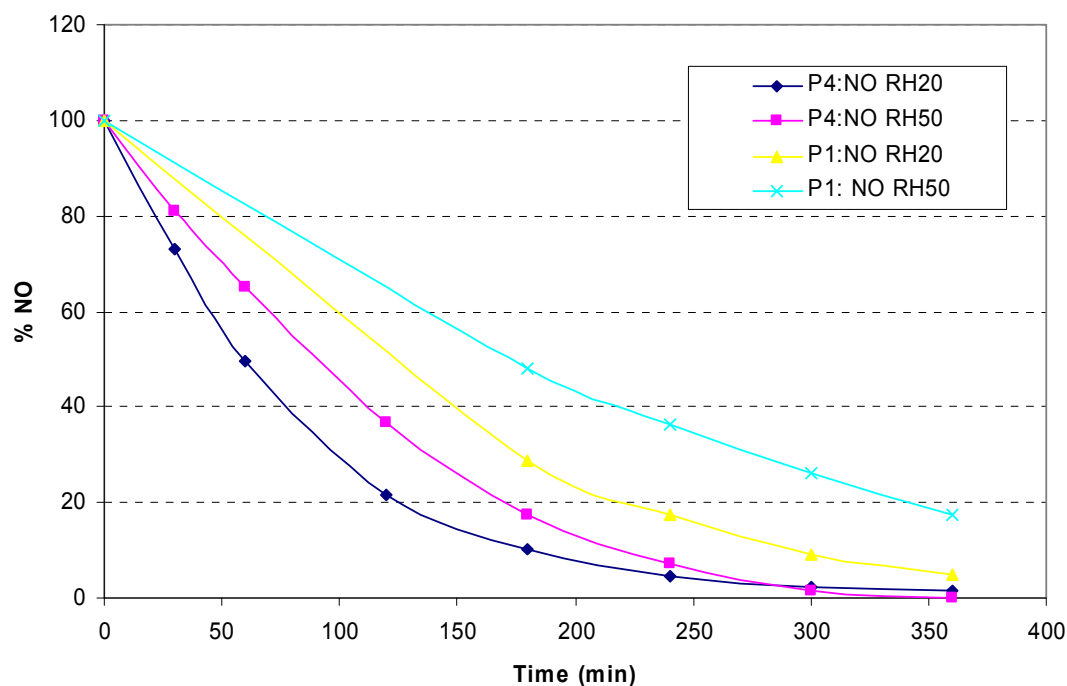
Σχήμα 8.4.7 Διάγραμμα πορείας φωτοκατάλυσης τολουολίου στα υλικά τύπου Γ

8.4.2 Επίδραση σχετικής υγρασίας (RH) στον ρυθμό φωτοκατάλυσης των ρύπων

Τα μόρια του νερού παίζουν σημαντικό ρόλο στη φωτοοξειδωση των ρύπων στην επιφάνεια του φωτοκαταλυτικού υλικού καθώς συμμετέχουν στο σχηματισμό των οξειδωτικών ριζών. Ο τρόπος με τον οποίο επιδρούν σχετίζεται με το επίπεδο της υγρασίας καθώς επίσης και από το είδος και τη συγκέντρωση της υπό μελέτη χημικής ένωσης. Υπάρχουν εργασίες στις οποίες έχει αναφερθεί τόσο η συνεργιστική όσο και η παρεμποδιστική δράση της υγρασίας στην φωτοοξειδωση των ρύπων (Ao et al. 2003, Einaga et al. 2002, Kim et al. 2002, Wang et al. 1998, Raupp et al. 1993).

Στην παρούσα εργασία προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της υγρασίας στην φωτοκατάλυση των υπό μελέτη ρύπων (NO, τολουόλιο, βενζόλιο), πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων για τα υλικά P1 και P4, με ελάττωση του επιπέδου υγρασίας από 50% σε 20%. Η ποσότητα H₂O που αντιστοιχεί στο ποσοστό υγρασίας 20%, στις συγκεκριμένες συνθήκες πειράματος, είναι 4.1 g m⁻³ ενώ στο 50% είναι 10.3 g m⁻³. Η επιλογή των υλικών έγινε με βάση την σειρά φωτοκαταλυτικής τους δραστηριότητας από τα προαναφερθέντα πειράματα καθώς και με βάση την χημική τους σύνθεση (ανόργανο και οργανικό).

Στο σχήμα 8.4.8 παρουσιάζεται η πορεία του NO κατά την διάρκεια των πειραμάτων φωτοκατάλυσης στα δυο υλικά (P1, P4), με επίπεδα σχετικής υγρασίας 20% και 50%.



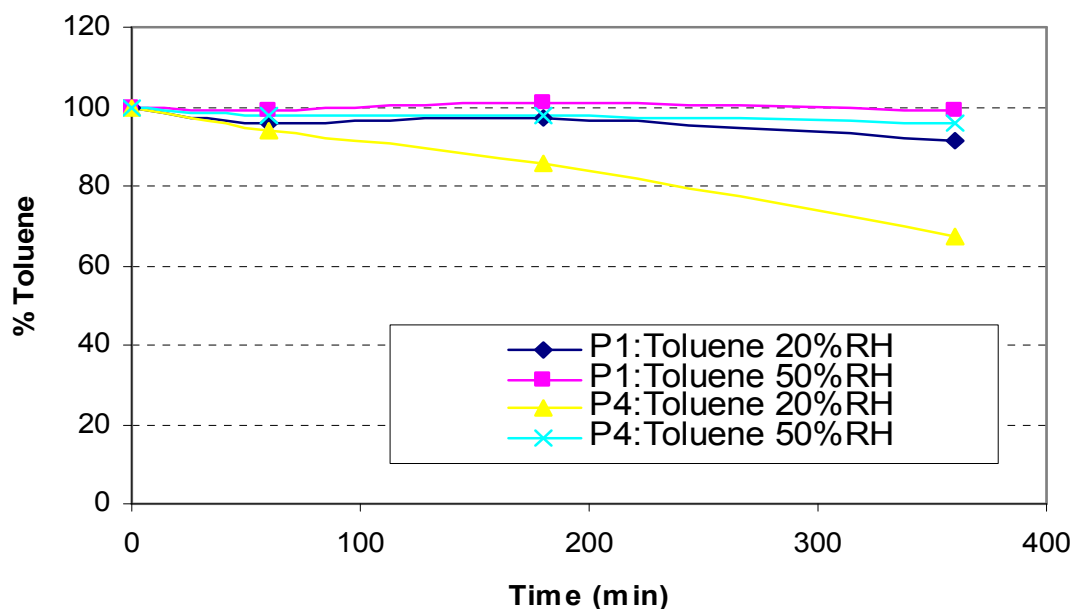
Σ

Σχήμα 8.4.8 Διάγραμμα πορείας φωτοκατάλυσης NO στα υλικά τύπου Γ (P1 και P4) υπό διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας (20% και 50%)

Από το σχήμα 8.4.8 γίνεται φανερό ότι η αύξηση των επιπέδων της υγρασίας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα δρα παρεμποδιστικά στη φωτοοξειδωση του NO. Η ταχύτητα φωτοκατάλυσης του NO στο υλικό P1 ελαττώθηκε από 0.10 cm s^{-1} σε 0.05 cm s^{-1} , ενώ για το υλικό P4 παρατηρήθηκε ελάττωση από 0.14 cm s^{-1} σε 0.08 cm s^{-1} (Maggos et al. 2007(a))

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η επίδραση της ελάττωσης της σχετικής υγρασίας στην αποδόμηση των οργανικών ενώσεων (βενζόλιο, τολουόλιο). Όπως διατυπώθηκε στην § 8.4.1 (σχήματα 8.4.6, 8.4.7), δεν παρατηρήθηκε φωτοκαταλυτική δράση των υλικών έναντι των οργανικών ενώσεων. Αλλάζοντας όμως τις πειραματικές συνθήκες και συγκεκριμένα ελαττώνοντας τη σχετική υγρασία στο 20%, παρατηρείται ενεργοποίηση της φωτοκαταλυτικής δράσης του P1 και P4, η οποία για το τολουόλιο φτάνει το 11% ($V_d: 0.008 \text{ cm s}^{-1}$) και 32% ($V_d: 0.013 \text{ cm s}^{-1}$) αντίστοιχα (σχήμα 8.4.9) (Maggos et al. 2007(b)). Για το βενζόλιο η επίδραση της ελάττωσης της σχετικής υγρασίας ήταν μικρότερη καθώς

παρατηρήθηκε αποδόμηση η οποία δεν ξεπέρασε το 7.5% στο P4 ενώ για το υλικό P1 ήταν σχεδόν μηδενική.



Σχήμα 8.4.9 Διάγραμμα πορείας φωτοκατάλυσης τολουολίου στα υλικά τύπου Γ (P1 και P4) υπό διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας (20% και 50%)

Η παρεμποδιστική δράση της υγρασίας οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνοντας τα επίπεδα της στο σύστημα, περισσότερα μόρια νερού προσροφώνται στην επιφάνεια του υλικού με αποτέλεσμα την αύξηση της ανταγωνιστικότητας με τα μόρια του ρύπου για τις ενεργές θέσεις στον καταλύτη. Παρόλα αυτά υπάρχουν αντίστοιχες μελέτες στις οποίες αναφέρεται ότι αύξηση της υγρασίας είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της φωτοαποδόμησης του τολουολίου και βενζολίου (Ibusuki et al. 1986). Όμως, στις μελέτες αυτές τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των ρύπων ήταν της τάξεως των ppmv. Εκτός, λοιπόν, από το επίπεδο της υγρασίας ένας πολύ σημαντικός παράγοντας στον τρόπο επίδρασής της αποτελεί το επίπεδο της συγκέντρωσης του υπό μελέτη ρύπου. Σε συγκεντρώσεις ρύπων της τάξεως των ppm (παρούσα εργασία), ο συναγωνισμός των μορίων νερού με τα μόρια του ρύπου για κατάληψη ενεργών θέσεων στον καταλύτη είναι χιλιάδες φορές μεγαλύτερος από ότι να διοχετεύαμε στο σύστημα επίπεδα ρύπων της τάξεως των ppmv. Κατά συνέπεια σε

αυτήν την περίπτωση η αύξηση της υγρασίας δρα ανασταλτικά στη φωτοοξειδωση του ρύπου.

Το γεγονός ότι η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του τολουολίου ήταν μεγαλύτερη από του βενζολίου μπορεί να αποδοθεί στην ισχυρότερη προσρόφηση του τολουολίου στο TiO_2 συγκριτικά με το βενζόλιο, σύμφωνα με την μελέτη των Larson and Falconer 1997. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του φωτοκαταλυτικού ρυθμού του τολουολίου έναντι του βενζολίου. Επίσης, η διαφορετική σταθερά αντίδρασης των δυο αυτών οργανικών ενώσεων με τις $\cdot\text{OH}$ αποτελεί έναν ακόμη σημαντικό παράγοντα. Όπως αναφέρθηκε και στην §8.3.5.1 οι $\cdot\text{OH}$ αντιδρούν γρηγορότερα με το τολουόλιο ($k = 5.78 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) και έπεται το βενζόλιο ($k = 1.23 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Atkinson 1997). Την ίδια σειρά φαίνεται να ακολουθούν οι οργανικές αυτές ενώσεις και στο φωτοκαταλυτικό τους ρυθμό στην παρούσα μελέτη.

8.4.2.1 Υπολογισμός ριζών OH

Με βάση τα αποτελέσματα του πειράματος μελέτης της φωτοαποδόμησης του τολουολίου από το υλικό P4, με συνθήκες σχετικής υγρασίας 20%, έγινε υπολογισμός της συγκέντρωσης των ριζών OH στον περιβαλλοντικό θάλαμο. Στους υπολογισμούς έγινε η θεώρηση ότι όλη η ποσότητα του τολουολίου που φωτοαποδομήθηκε αντέδρασε με τις $\cdot\text{OH}$. Η αρχική συγκέντρωση του τολουολίου ήταν $120 \mu\text{g m}^{-3}$ ενώ έπειτα από 6h (21,600s) ακτινοβολίας UV μετρήθηκαν στην αέρια φάση $81 \mu\text{g m}^{-3}$. Γνωρίζοντας ότι η σταθερά αντίδρασης τολουολίου, ριζών $\cdot\text{OH}$ είναι $k = 5.78 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, υπολογίστηκε η συγκέντρωσή τους ως εξής:

$$\ln C_0 / C = k' t \quad (8.4.5)$$

$$\ln 120 / 81 = k' 21,600\text{s}$$

$$0.39 = k' 21,600\text{s}$$

$$k' = 1.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k' = k [\text{OH}]$$

$$1.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 5.78 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{OH}]$$

$$[\text{OH}] = 3.1 \times 10^6 \text{ mol cm}^{-3}$$

Στην ατμόσφαιρα η συγκέντρωση των $\cdot\text{OH}$ κυμαίνεται από $\sim 10^5 - 10^7 \text{ mol cm}^{-3}$ ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή. Επομένως, το υπό μελέτη φωτοκαταλυτικό υλικό είναι ικανό να παράγει συγκέντρωση $\cdot\text{OH}$ σε επίπεδα αντίστοιχα με τα ατμοσφαιρικά, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στην οξειδωση οργανικών ρύπων και εν προκειμένου του τολουολίου. Αντίστοιχοι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν και για το μείγμα τολουολίου και οξειδίων του αζώτου υπό συνθήκες σχετικής υγρασίας 20%. Η αρχική συγκέντρωση του τολουολίου στο πείραμα παρουσία του υλικού P4 ήταν $129 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, ενώ στο αντίστοιχο πείραμα χωρίς το P4 και με τις πειραματικές συνθήκες παρόμοιες, ήταν $102 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. Έπειτα από 6h (21,600s) ακτινοβολίας UV μετρήθηκαν στην αέρια φάση 68.6 και $96.8 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ αντίστοιχα. Γνωρίζοντας ότι η σταθερά αντίδρασης τολουολίου - ριζών $\cdot\text{OH}$ είναι $k = 5.78 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, υπολογίστηκε η συγκέντρωσή τους στο σύστημα με την παρουσία του υλικού και χωρίς αυτό κάτω από τις ίδιες συνθήκες, ως εξής:

Παρουσία P4:

$$\ln C_0 / C = k' t$$

$$\ln 129 / 68.6 = k' 21,600\text{s}$$

$$0.63 = k' 21,600\text{s}$$

$$k' = 2.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k' = k [\text{OH}]$$

$$2.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 5.78 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{OH}]$$

$$[\text{OH}] = 5 \times 10^6 \text{ mol cm}^{-3}$$

Χωρίς το υλικό P4:

$$\ln C_0 / C = k' t$$

$$\ln 102 / 96.8 = k' 21,600\text{s}$$

$$0.05 = k' 21,600\text{s}$$

$$k' = 2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$k' = k [\text{OH}]$$

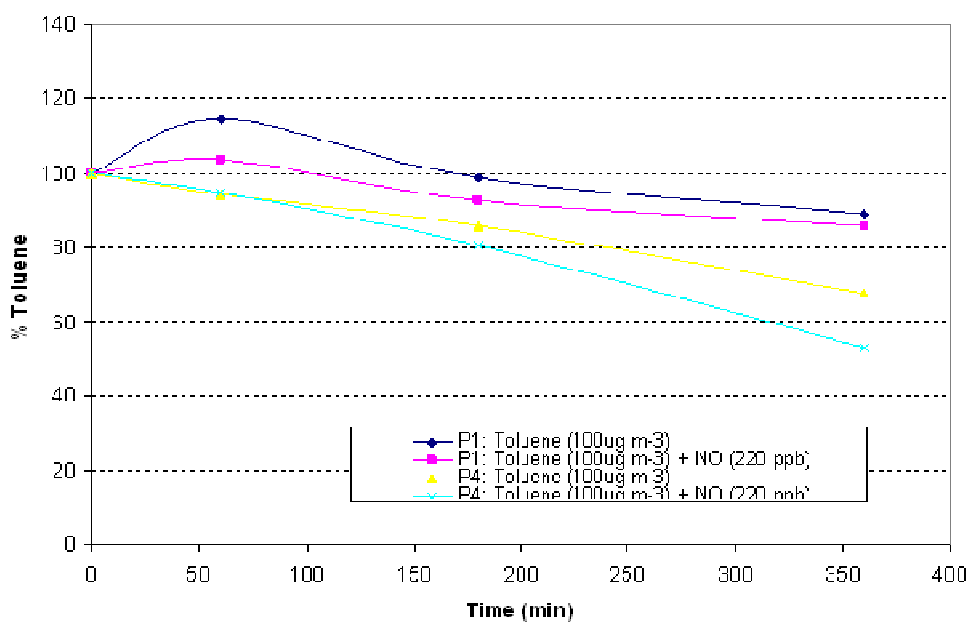
$$2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} = 5.78 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{OH}]$$

$$[\text{OH}] = 0.4 \times 10^6 \text{ mol cm}^{-3}$$

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε ότι η παρουσία του NO αυξάνει σημαντικά τη συγκέντρωση των ριζών OH στο σύστημα ($5 \times 10^6 \text{ mol cm}^{-3}$), όπως και είναι αναμενόμενο, συγκριτικά με την παρουσία μόνο τολουολίου ($3.1 \times 10^6 \text{ mol cm}^{-3}$). Η αύξηση αυτή οφείλεται στις αντιδράσεις φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του NO από το υλικό καθώς στην περίπτωση απουσίας φωτοκαταλύτη η συγκέντρωση των OH μειώνεται σημαντικά ($0.4 \times 10^6 \text{ mol cm}^{-3}$).

8.4.3 Επίδραση μείγματος χημικών ενώσεων στο ρυθμό φωτοκατάλυσης τους

Καθώς το NO_x και οι πτητικές οργανικές ενώσεις (π.χ τολουόλιο) συνυπάρχουν σε ένα αστικό περιβάλλον, πραγματοποιήθηκε μελέτη επίδρασης ενός μείγματος χημικών ενώσεων στη φωτοκαταλυτική τους δράση. Για το σκοπό μελετήθηκαν τα υλικά P1 και P4 ως προς την φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα έναντι μείγματος NO και τολουολίου με αρχικές συγκεντρώσεις 220ppbv και $100 \mu\text{g m}^{-3}$ αντίστοιχα. Στο σχήμα 8.4.10 παρουσιάζεται η πορεία αποδόμησης του τολουολίου όταν αυτό εξετάζεται μόνο και παρουσία NO.



Σχήμα 8.4.10 Διάγραμμα πορείας φωτοκατάλυσης τολουολίου στα υλικά τύπου Γ (P1 και P4) όταν εξετάζονται μόνα και παρουσία NO

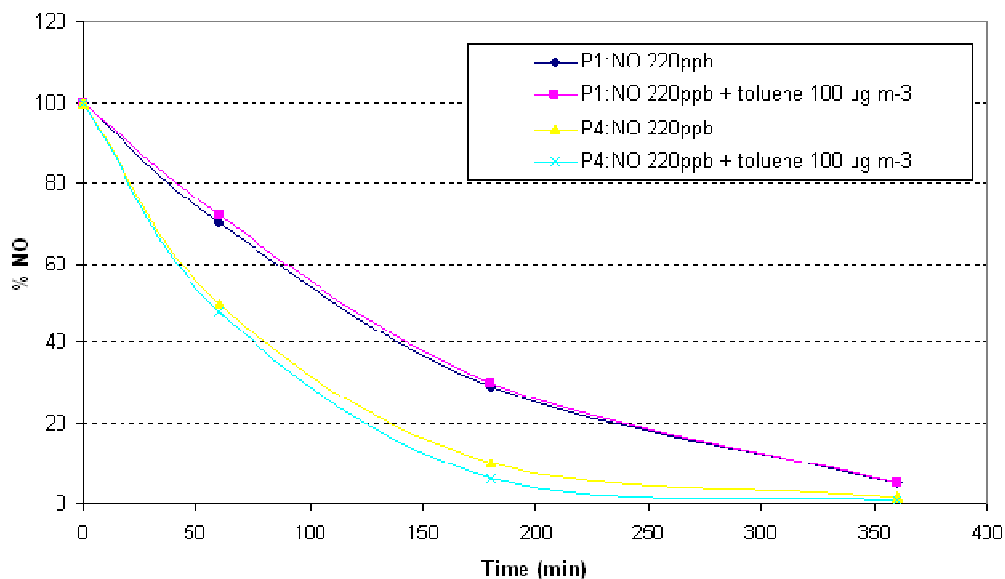
Είναι προφανές από το σχήμα 8.4.10 ότι η παρουσία του NO ενισχύει την φωτοαποδόμηση του τολουολίου στο υλικό P4, ενώ στο P1 η επίδρασή του ήταν ασθενέστερη (πίνακας 8.4.5)

Πίνακας 8.4.5 Ταχύτητες φωτοαποδόμησης τολουολίου (V_d : $cm\ s^{-1}$) υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες σε ποσοστό σχετικής υγρασίας 20%

Υλικό (Χημική σύσταση)	P1 (Τολουόλιο)	P1 (Τολ. + NO)	P4 (Τολουόλιο)	P4 (Τολ.+ NO)
Vd ($cm\ s^{-1}$) Τολουολίου	0.018	0.023	0.013	0.027

Η συνεργιστική δράση του NO στη φωτοοξειδωση του τολουολίου οφείλεται στο σχηματισμό $\cdot OH$ κατά τη φωτοοξειδωση του NO (§ 8.3.5.1).

Αντίθετα μελετώντας το σχήμα 8.4.11 παρατηρούμε ότι η παρουσία τολουολίου δεν έχει αισθητή επίδραση στον ρυθμό φωτοκατάλυσης του NO στα υλικά P1 και P4 (πίνακας 8.4.6). Όπως αναφέρθηκε και στην αντίστοιχη μελέτη των υλικών τύπου Β (§ 8.3.5.2) τα μόρια του τολουολίου δρουν ανταγωνιστικά με εκείνα του NO ως προς την κατάληψη ενεργών θέσεων στον καταλύτη με αποτέλεσμα να παρατηρείται αυτή η ελαφρά ελάττωση στη φωτοοξειδωτική αποδόμηση του NO.



Σχήμα 8.4.11 Διάγραμμα πορείας φωτοκατάλυσης NO στα υλικά τύπου Γ (P1 και P4) όταν εξετάζονται μόνα και παρουσία τολουολίου

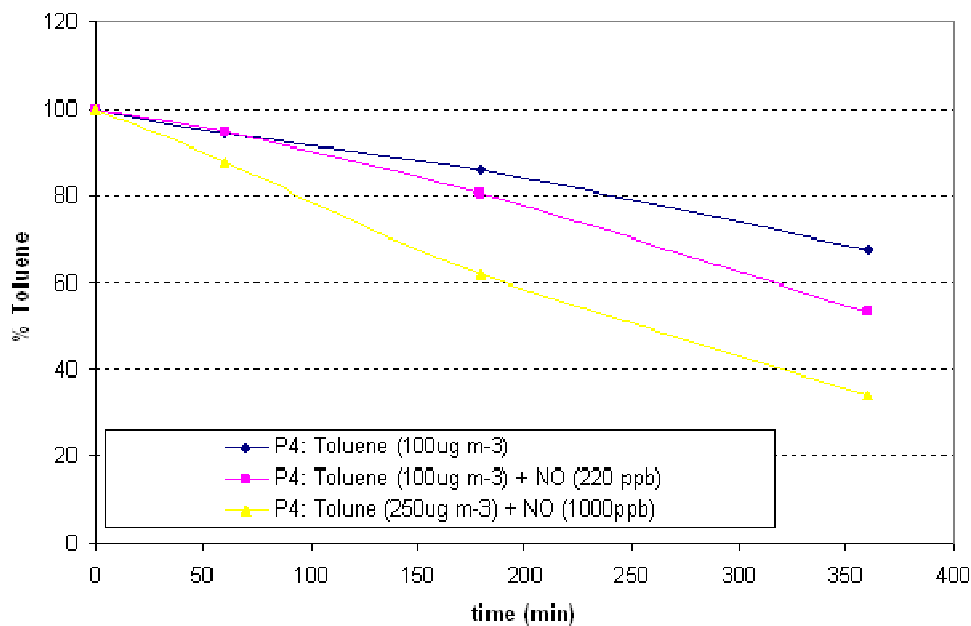
Πίνακας 8.4.6 Ταχύτητες φωτοαποδόμησης NO (V_d : cm s^{-1}) υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες σε ποσοστό σχετικής υγρασίας 20%

Υλικό (Χημική σύσταση)	P1 (NO)	P1 (Τολ. + NO)	P4 (NO)	P4 (Τολ.+ NO)
V_d (cm s^{-1}) NO	0.10	0.07	0.14	0.14

8.4.3.1 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης μείγματος ρύπων

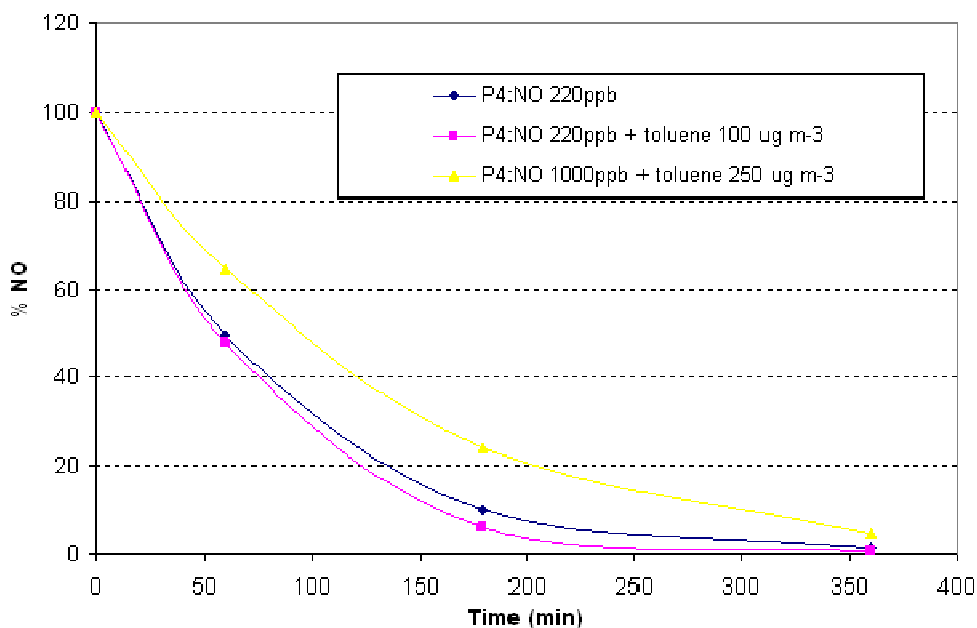
Ακόμη μεγαλύτερη αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού P4 ως προς τα οργανικά επετεύχθη, διοχετεύοντας στο σύστημα το μείγμα NO και τολουολίου σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις, 1000 ppbv και $250 \mu\text{g m}^{-3}$ αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις αυτές απέχουν πολύ από τις τυπικές συγκεντρώσεις που μπορούμε να συναντήσουμε σε ένα αστικό περιβάλλον. Όμως, μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες σχετικά με την

επίδραση της αρχικής συγκεντρώσεως των ρύπων στο φωτοκαταλυτικό ρυθμό αποδόμησής τους. Στο σχήμα 8.4.12 παρατηρούμε ότι με την παρουσία NO και υψηλών αρχικών συγκεντρώσεων επιτυγχάνεται η μέγιστη φωτοαποδόμηση του τολουολίου, αυξάνοντας σημαντικά την ταχύτητα φωτοκατάλυσης του από 0.03 cm s^{-1} σε 0.20 cm s^{-1} .



Σχήμα 8.4.12 Διάγραμμα πορείας φωτοκατάλυσης τολουολίου στο υλικό τύπου P4 παρουσία NO σε χαμηλή και υψηλή συγκέντρωση

Αντίθετα, στην περίπτωση της μελέτης φωτοοξειδωσης του NO παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων τολουολίου οδηγεί σε ελάττωση της ταχύτητας φωτοκατάλυσης του από 0.14 cm s^{-1} σε 0.09 cm s^{-1} (σχήμα 8.4.13). Αυτό οφείλεται όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο στον ανταγωνισμό των μορίων των δυο ρύπων για κατάληψη ενεργών θέσεων στον καταλύτη, γεγονός που οδηγεί στον περιορισμό της φωτοοξειδωσης του NO.



Σχήμα 8.4.13 Διάγραμμα πορείας φωτοκατάλυσης NO στο υλικά τύπου P4 παρουσία τολουολίου σε χαμηλή και υψηλή συγκέντρωση

8.4.4 Επίδραση έντασης U.V ακτινοβολίας στον ρυθμό φωτοκατάλυσης

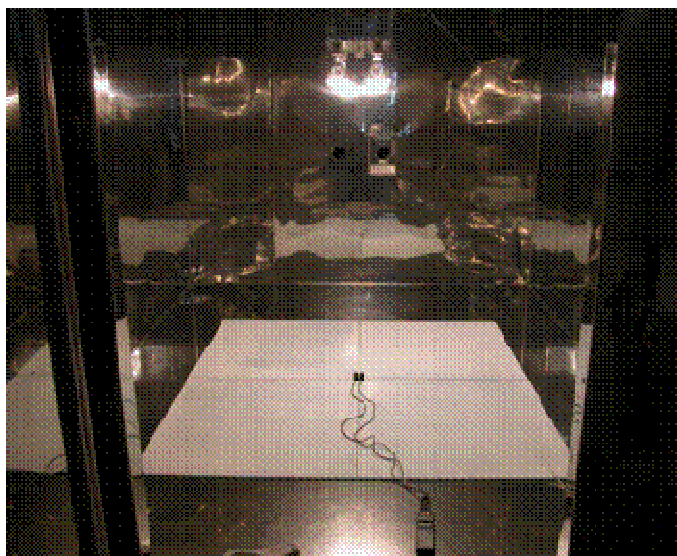
Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της ακτινοβολίας UV στην φωτοαποδόμηση του NO στο υλικό P4, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων σε διαφορετικά επίπεδα ακτινοβολίας UV (χρήση διαφορετικού αριθμού των λαμπτήρων UV). Στον πίνακα 8.4.7 παρουσιάζεται η ένταση της ακτινοβολίας UVA η οποία μετρήθηκε στην επιφάνεια του υλικού P4 με χρήση 1, 2 και 4 λαμπτήρων UV.

Πίνακας 8.4.7 Ένταση UVA ακτινοβολίας ($W m^{-2}$) στην επιλεγμένα σημεία στην επιφάνεια του υλικού P4 κατά την διάρκεια των πειραμάτων

Θέση μέτρησης	4 U.V lamps	2 U.V lamps	1 U.V lamps	Φυσικός φωτισμός (outdoor) Ηλιοφάνεια/Συννεφιά

Κέντρο	4.82	2.30	1.55	14.9/1.58
Διαγώνια	1.13	0.49	0.25	
Άκρη	0.12	0.06	0.04	

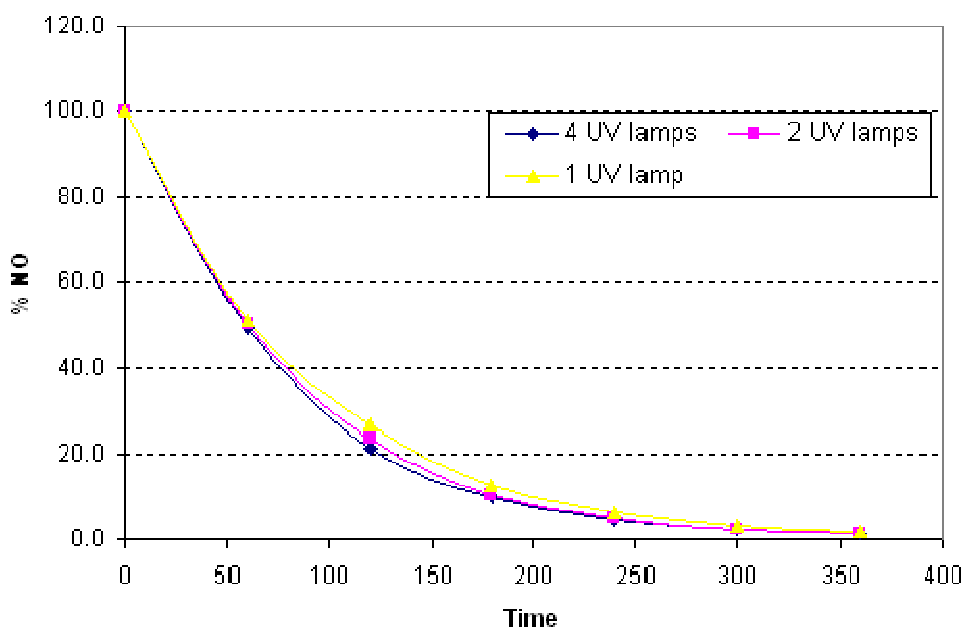
Επελέγησαν τρία διαφορετικά σημεία στην επιφάνεια των 4 m² του υλικού: α) στο κέντρο, ακριβώς κάτω από το σύστημα των λαμπτήρων, β) στη μέση της διαγωνίου και γ) στην άκρη (γωνία) των υαλοπινάκων που είναι εφαρμοσμένο το υλικό (εικόνα 8.4.1). Για την μέτρηση της ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ραδιόμετρο τύπου DELTA OHM HD 9021 το οποίο διαθέτει κλίμακα UVA φάσματος από 315 έως 400 nm και παρέχει μετρήσεις από 100 nanoWatt cm⁻² έως 200 mW cm⁻².



Εικόνα 8.4.1 Μέτρηση UVA, UVB ακτινοβολίας στο κέντρο της επιφάνειας του υλικού

Από το σχήμα 8.4.14 παρατηρούμε ότι η φωτοκαταλυτική οξείδωση του NO, στο συγκεκριμένο υλικό (P4) και υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες του πειράματος, δε φαίνεται να επηρεάζεται από τις μεταβολές της έντασης της ακτινοβολίας. Η ισχυρή φωτοοξείδωση του NO που επιτυγχάνεται με την επίδραση ακτινοβολίας 4.82 W m⁻², παρατηρείται και με συνολική ακτινοβολία μικρότερη 1.55 W m⁻². Όταν λοιπόν σε μια

συννεφιασμένη ημέρα η ένταση της ακτινοβολίας είναι 1.58 W m^{-2} γίνεται αντιληπτό ότι το υλικό μπορεί να ενεργοποιηθεί και να αποδώσει υψηλές ταχύτητες φωτοκατάλυσης ακόμα και σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού του φυσικού περιβάλλοντος. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στη μελέτη του Kaneko et al. 2002. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης ακτινοβολία εντάσεως 0.1 mW cm^{-2} ήταν αρκετή για να απομακρύνει τα οξείδια του αζώτου από το σύστημα. Όσο και αν αυξάνονταν η ένταση πάνω από αυτήν την τιμή, δεν υπήρχε επίδραση στο ρυθμό φωτοοξειδωσης του ρύπου. Σε άλλες όμως μελέτες (Pengyi et al. 2003, Zhao 2003, Shen et al.. 2002), έχει αναφερθεί ότι αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας συνεπάγεται και αντίστοιχη αύξηση του ρυθμού φωτοκατάλυσης. Τη σημαντικότερη διαφορά μεταξύ αυτών των πειραμάτων και του παρόντος αποτέλεσε η συγκέντρωση του ρύπου. Σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων η αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας οδηγεί σε αύξηση της φωτοκαταλυτικού ρυθμού (Devahasdin et al. 2003). Αντίθετα σε χαμηλά επίπεδα ρύπου η επίδραση της ακτινοβολίας UV δεν επιδρά σημαντικά στο ρυθμό φωτοκατάλυσης του.



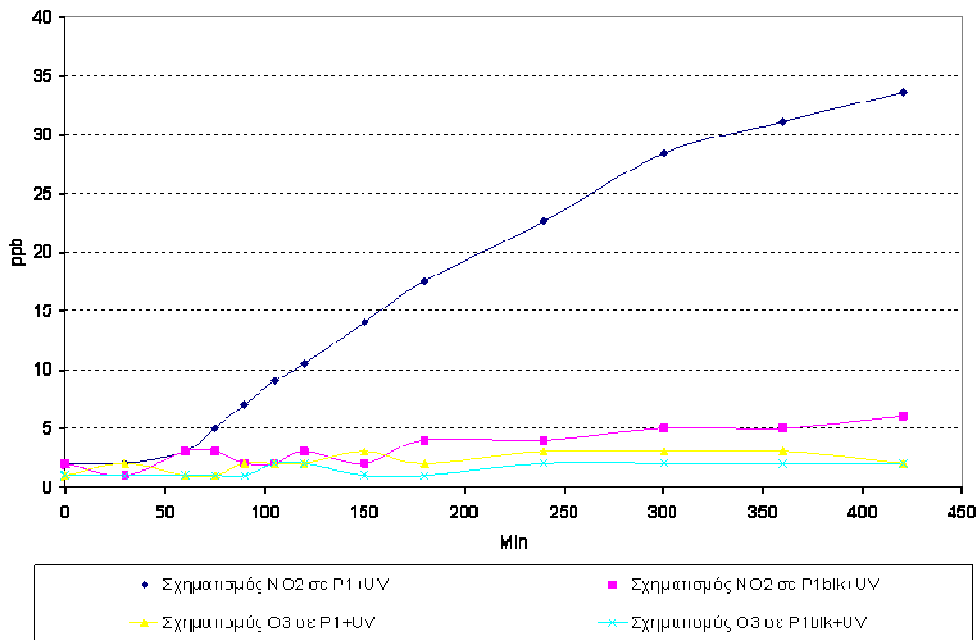
Σχήμα 8.4.14 Διάγραμμα πορείας φωτοκατάλυσης NO στο υλικό τύπου P4 με επίδραση διαφορετικής έντασης U.V ακτινοβολίας

8.4.5 Σχηματισμός ανόργανων παραπροϊόντων

Κατά την μελέτη των υλικών τύπου Γ για τον προσδιορισμό της ικανότητας τους να αποικοδομούν το NO, κατεγράφησαν οι συγκεντρώσεις των παραγόμενων NO₂ και O₃. Αντίστοιχα κατά τη μελέτη των υλικών στην αποδόμηση του NO₂ καταγράφηκαν οι συγκεντρώσεις των παραγόμενων NO και O₃. Η συμπεριφορά του κάθε φωτοκαταλυτικού υλικού (επεξεργασμένου με TiO₂) μελετήθηκε με το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς του υλικού (χωρίς TiO₂).

Στο σχήμα 8.4.15 παρουσιάζεται η πορεία του παραγόμενου NO₂ και του O₃ κατά την διάρκεια πειραμάτων φωτοοξειδωσης του NO στο υλικό P1 και P1blk αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι από την στιγμή ενεργοποίησης της ακτινοβολίας UV (60 min) αρχίζει η παραγωγή NO₂ στο σύστημα, η συγκέντρωση του οποίου ακολουθεί αυξητική πορεία σε όλη την διάρκεια του πειράματος φτάνοντας περίπου τα 35 ppbv στο τέλος των 360 min ακτινοβολίας. Το NO₂ αποτελεί προϊόν της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO από το TiO₂ ($\text{NO} + \text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2$). Η φωτοκαταλυτική προέλευση του NO₂, λόγω παρουσίας TiO₂, επιβεβαιώνεται από το αντίστοιχο πείραμα με χρήση του υλικού P1blk (χωρίς TiO₂), όπου η συγκέντρωση του NO₂ παραμένει σταθερή σε χαμηλά επίπεδα έπειτα από την ενεργοποίηση της ακτινοβολίας UV.

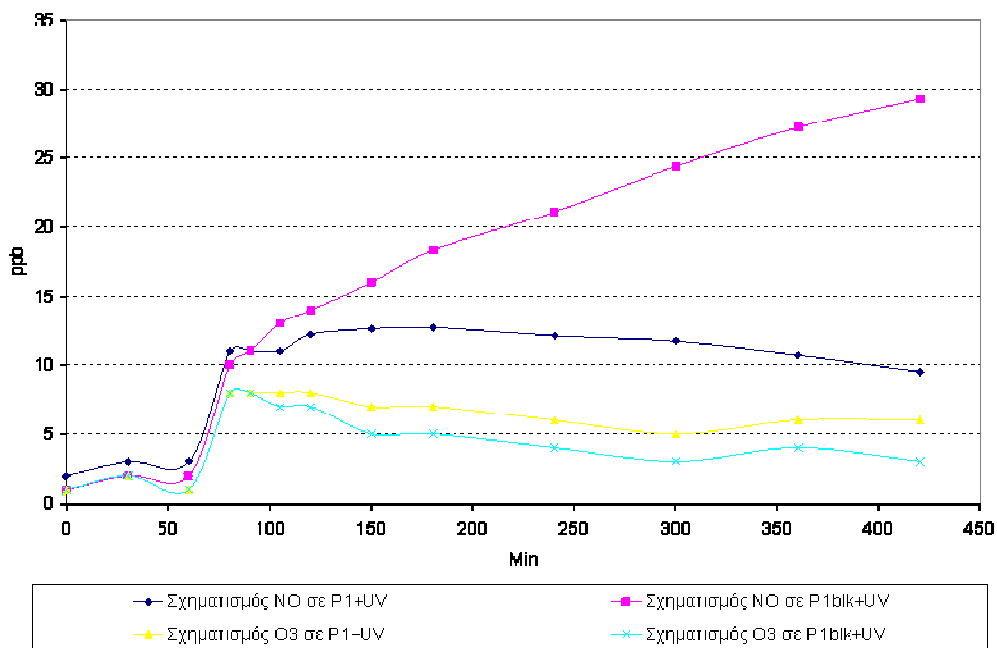
Τα επίπεδα του O₃ παρέμειναν πολύ χαμηλά κατά την διάρκεια και των δυο πειραμάτων γεγονός που αποκλείει το φωτοκαταλυτικό σχηματισμό του από το υλικό.



Σχήμα 8.4.15 Διάγραμμα πορείας σχηματισμού NO_2 και O_3 στο υλικά τύπου P1 και P1blk κατά την διάρκεια φωτοαποδόμησης του NO

Στο σχήμα 8.4.16 παρουσιάζεται η πορεία του NO και O_3 κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με NO_2 στα υλικά P1 και P1blk. Παρατηρείται ότι και στα δυο υλικά με την ενεργοποίηση της ακτινοβολίας ξεκινάει ο σχηματισμός NO και O_3 . Στο σύστημα με το υλικό αναφοράς η συγκέντρωση του NO αυξάνεται διαρκώς κατά τη διάρκεια του πειράματος φτάνοντας τελικά, έπειτα από 6h ακτινοβολίας, την τιμή των 30ppbv, ενώ στο σύστημα με το P1 υλικό σταθεροποιείται έπειτα από περίπου 1h ακτινοβολίας και στη συνέχεια παρατηρείται μια μικρή ελάττωση της συγκεντρώσεως του. Το γεγονός ότι το NO και O_3 αρχίζει να σχηματίζεται με την ενεργοποίηση της ακτινοβολίας και στα δυο υλικά (με ή χωρίς TiO_2) μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός του NO και O_3 δεν αποτελεί προϊόν φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αλλά σχηματίζεται από τη φωτόλυση του NO_2 στην αέρια φάση ($\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}^{\cdot}$) (§3.2.2)

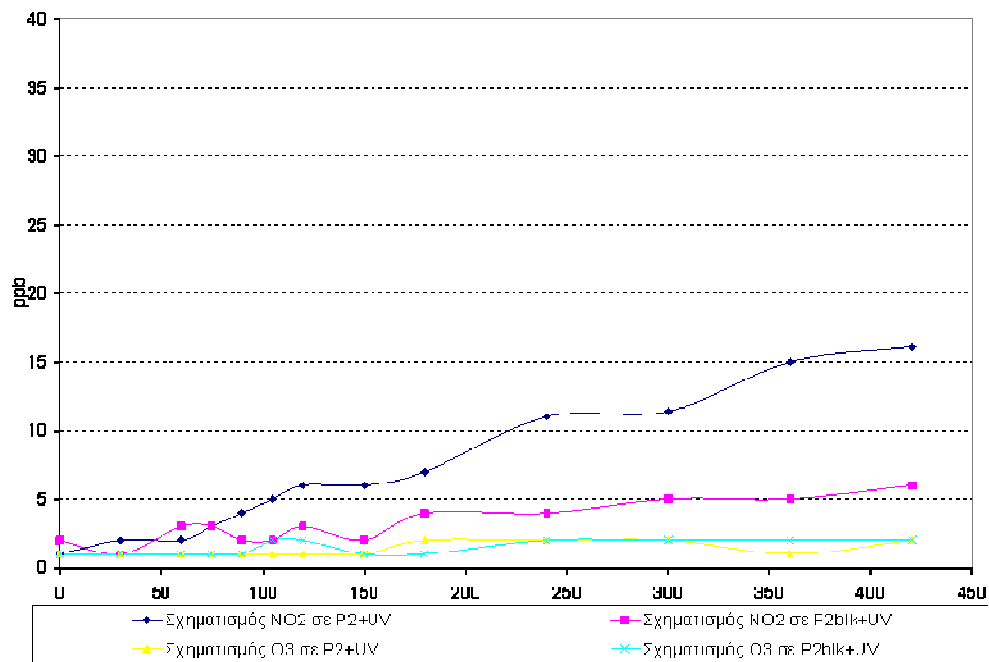
Η σταθεροποίηση και εν συνεχεία ελάττωση της συγκέντρωσης του σχηματιζόμενου NO στο TiO_2 υλικό (P1), σε αντίθεση με την αυξητική του πορεία στο υλικό αναφοράς (P1blk), οφείλεται στην φωτοαποδόμηση του NO από το φωτοκαταλυτικό υλικό (P1).



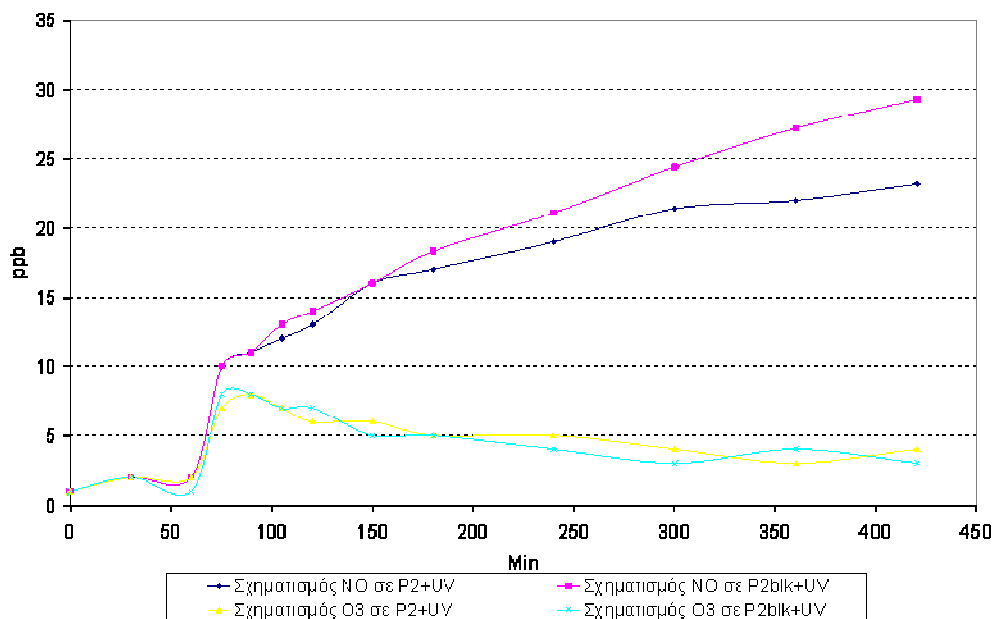
Σχήμα 8.4.16 Διάγραμμα πορείας σχηματισμού NO και O₃ στο υλικό τύπου P1 και P1blk κατά τη διάρκεια φωτοαποδόμησης του NO₂

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συγκριτική μελέτη του σχηματισμού ανόργανων παραπροϊόντων κατά την διάρκεια πειραμάτων στα υλικά P1 και P2. Όπως έχει ήδη αναφερθεί για το P2 πρόκειται για ίδιο υλικό με το P1, με την διαφορά ότι το τελευταίο έχει διπλάσια περιεκτικότητα (10%) σε TiO₂.

Ο σχηματισμός NO₂ και O₃ κατά τη διάρκεια της φωτοοξειδωσης του NO στα υλικά P2 (σχήμα 8.4.17) φαίνεται να ακολουθεί την ίδια πορεία με το αντίστοιχο του P1 (σχήμα 8.4.15), με τη διαφορά ότι ο ρυθμός σχηματισμού του NO₂ και η τελική του συγκέντρωση είναι μικρότερη. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη ποσότητα του TiO₂ στο υλικό P2 που οδηγεί σε ασθενέστερη φωτοκαταλυτική δράση. Το πείραμα αυτό αποτελεί μια ακόμη επιβεβαίωση του προηγούμενου συμπεράσματος ότι το NO₂ αποτελεί προϊόν φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO από το υλικό. Η πορεία του NO₂ και του O₃ στο υλικό P2blk (σχήμα 8.4.17) είναι ακριβώς ίδια με την αντίστοιχη στο P1blk (σχήμα 8.4.15) διότι πρόκειται για το ίδιο ακριβώς υλικό.



Σχήμα 8.4.17 Διάγραμμα πορείας σχηματισμού NO₂ και O₃ στο υλικά τύπου P2 και P2blk κατά την διάρκεια φωτοαποδόμησης του NO

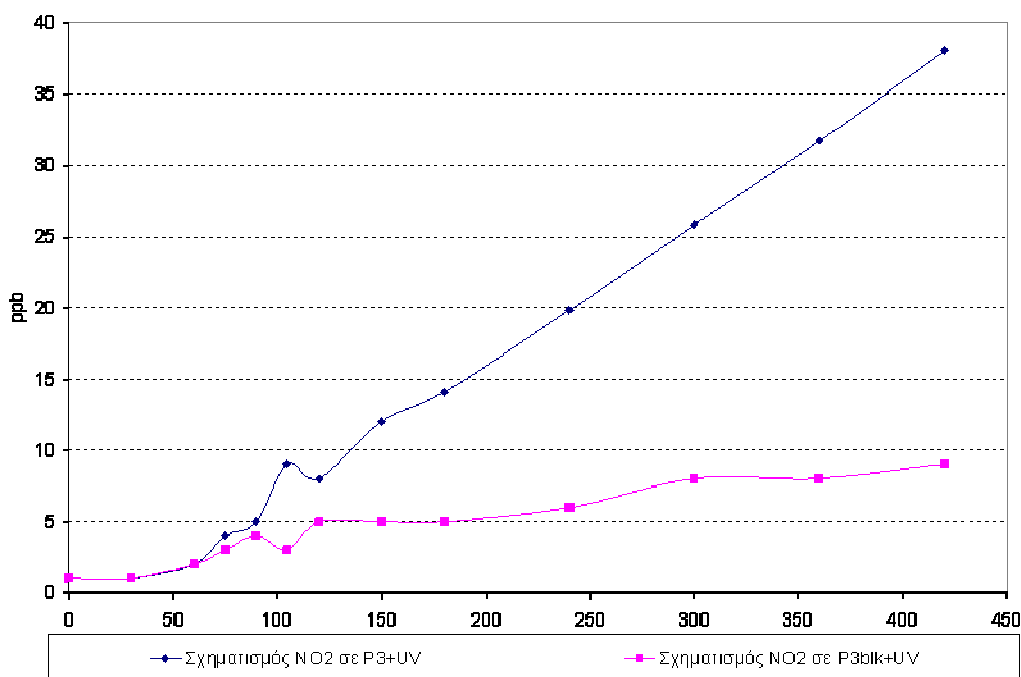


Σχήμα 8.4.18 Διάγραμμα πορείας σχηματισμού NO και O₃ στο υλικά τύπου P2 και P2blk κατά την διάρκεια φωτοαποδόμησης του NO₂

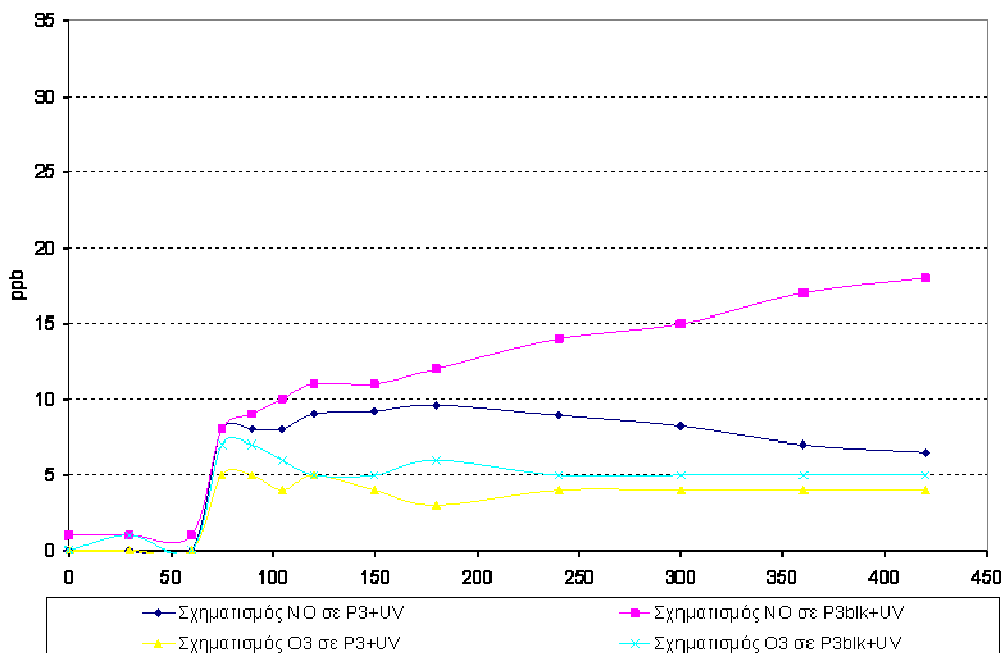
Μελετώντας την πορεία που ακολουθεί ο σχηματισμός του NO και του O₃ στο πείραμα του NO₂ με το υλικό P2 (σχήμα 8.4.18) παρατηρούμε ότι είναι παρόμοια με την αντίστοιχη στο υλικό P1 (σχήμα 8.4.16) με τη διαφορά ότι το παραγόμενο NO δε σταθεροποιείται, αλλά ακολουθεί αυξητική πορεία. Αυτό οφείλεται στις λιγότερες ενεργές θέσεις που διαθέτει το P2 που οδηγεί σε περιορισμένη φωτοκαταλυτική δράση του υλικού, άρα και μικρότερο ποσοστό φωτοξείδωσης του σχηματιζόμενου NO.

Μικρότερη περιεκτικότητα σε TiO₂ έχει ως αποτέλεσμα μείωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού (§ 8.4.1), ενώ παράλληλα παρατηρείται ελάττωση σχηματισμού NO₂, ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής του οξειδωσης του NO, και αύξηση του σχηματισμού NO ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων φωτόλυσης του NO₂.

Παρόμοια συμπεριφορά με το P1, στο σχηματισμό ανόργανων παραπροϊόντων, παρατηρήθηκε και στο υλικό P3 (σχήμα 8.4.19, 8.4.20), το οποίο εμφανίζει ασθενέστερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες από το P1, αλλά ισχυρότερες από το P2 (§ 8.4.1).



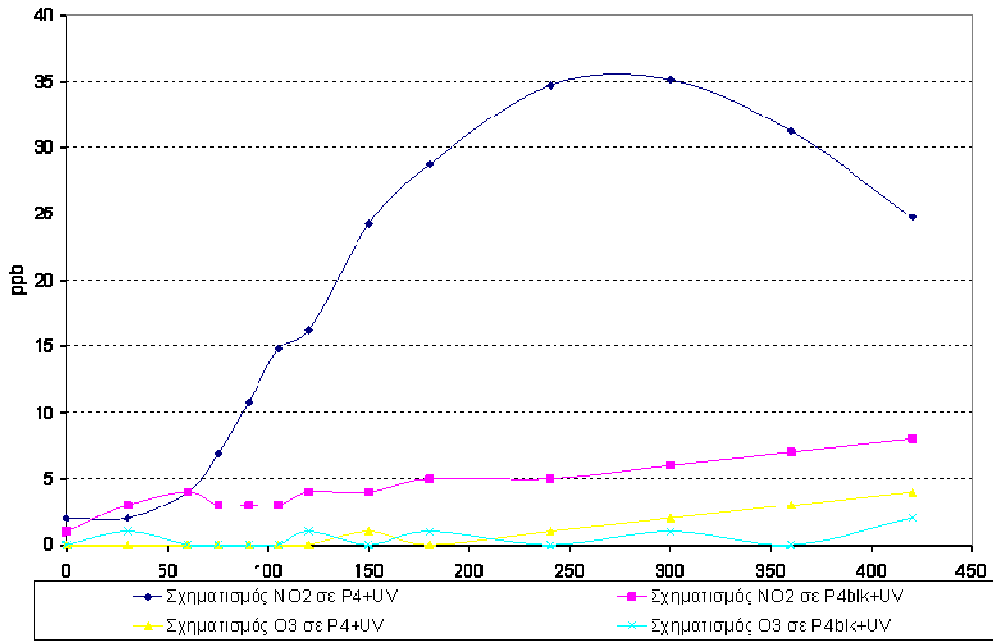
Σχήμα 8.4.19 Διάγραμμα πορείας σχηματισμού NO₂ στο υλικά τύπου P3 και P3blk κατά τη διάρκεια φωτοαποδόμησης του NO



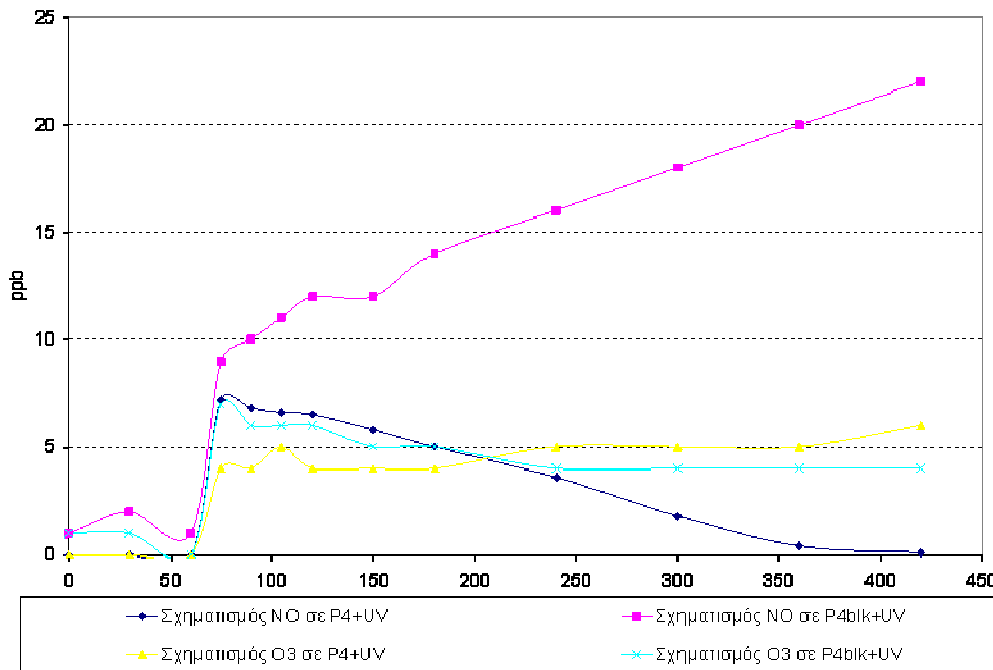
Σχήμα 8.4.20 Διάγραμμα πορείας σχηματισμού NO και O₃ στο υλικό τύπου P3 και P3blk κατά τη διάρκεια φωτοαποδόμησης του NO₂

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη σχηματισμού ανόργανων παραπροϊόντων κατά τη διάρκεια φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού P4, το οποίο παρουσίασε την ισχυρότερη φωτοδραστικότητα από όλα τα υπό μελέτη υλικά τύπου Γ. Όπως φαίνεται από το σχήμα 8.4.21 ενώ αρχικά η πορεία σχηματισμού NO₂ είναι παρόμοια με τα προηγούμενα υλικά (P1, P2, P3) παρατηρείται ότι έπειτα από περίπου 4h ακτινοβολίας η συγκέντρωση του NO₂ σταθεροποιείται και εν συνεχεία ελαττώνεται, σε αντίθεση με τα προηγούμενα υλικά όπου λάμβανε χώρα συνεχή αύξηση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ισχυρή φωτοδραστικότητα του υλικού το οποίο δρα φωτοκαταλυτικά στο σχηματιζόμενο NO₂. Το ίδιο παρατηρείται και στο σχηματιζόμενο NO κατά τη διάρκεια του πειράματος με το NO₂ (σχήμα 8.4.22). Σχεδόν όλη η ποσότητα του NO που είχε σχηματιστεί από την φωτόλυση του NO₂ απομακρύνθηκε φωτοκαταλυτικά από την επίδραση του υλικού P4.

Σε όλες τις περιπτώσεις ο σχηματισμός O₃ κυμάνθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα (περίπου 5ppbv) ανεξαρτήτως παρουσίας TiO₂ στο υλικό, γεγονός που σημαίνει ότι η παρουσία του δεν αποτελεί προϊόν φωτοκαταλυτικής αντίδρασης αλλά φωτοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα.



Σχήμα 8.4.21 Διάγραμμα πορείας σχηματισμού NO_2 στο υλικά τύπου P4 και P4blk κατά τη διάρκεια φωτοαποδόμησης του NO



Σχήμα 8.4.22 Διάγραμμα πορείας σχηματισμού NO και O_3 στο υλικά τύπου P4 και P4blk κατά τη διάρκεια φωτοαποδόμησης του NO_2

8.4.6 Σχηματισμός νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια του υλικού

Κατά τη μελέτη σχηματισμού ανόργανων παραπροϊόντων σε όλων των τύπων τα υλικά (Α §8.2.2., Β §8.3.2, Γ §8.4.5), παρατηρήθηκε ότι:

Με την ενεργοποίηση της ακτινοβολίας UV το προσροφημένο στον καταλύτη NO αντιδρά με τα οξειδωτικά (π.χ $\cdot\text{OH}$) που σχηματίζονται στην επιφάνεια του υλικού (Maira et al. 2001, Hoffman et al. 1995), δίνοντας ως τελικό προϊόν των αντιδράσεων στην επιφάνεια του καταλύτη NO_3^- (Devahasdin et al. 2003, Rodriguez et al. 2001).

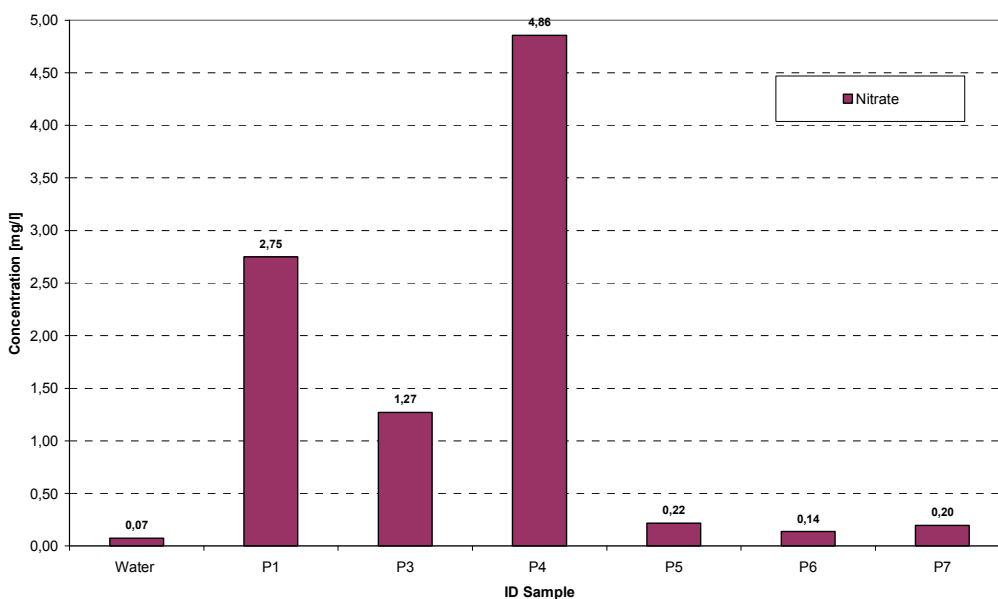
Αέρια φάση

↑



Μετά το πέρας των πειραμάτων με NO και NO_2 στα υλικά P1, P2, P4, P5, P6 και P7 πραγματοποιήθηκε έκπλυση των επιφανειών τους με απιονισμένο νερό και ακολούθως ανάλυση του διαλύματος με χρήση ιοντικής χρωματογραφίας (IC DIONEX με ανιχνευτές ED40 και AD20). Σκοπός ήταν ο προσδιορισμός της συγκεντρώσεως των NO_3^- στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια των υλικών και η σύγκριση τους με τον θεωρητικό υπολογισμό των νιτρικών που σχηματίστηκαν σύμφωνα με την αντίδραση 8.4.1.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων δίνονται στο σχήμα 8.4.23.



Σχήμα 8.4.23 Συγκέντρωση νιτρικών στα διαλύματα έκπλυσης επιφανειών των υπό μελέτη υλικών

8.4.6.1 Σχηματισμός νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια του υλικού P1

- Πειραματικός υπολογισμός NO_3^-

Με την ολοκλήρωση των πειραμάτων με NO και NO_2 , έγινε έκπλυση της επιφάνειας του υλικού P1 με 6 Lt απιονισμένο νερό (κάθε τμήμα του 1 m^2 του δείγματος εκπλύθηκε με 1,5 Lt νερού). Με την χρήση ιοντικής χρωματογραφίας προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των 2.75 mg L^{-1} νιτρικών (NO_3^-) στο διάλυμα (σχήμα 8.4.23)

Ακολουθως, υπολογίστηκε η συνολική μάζα των νιτρικών που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του υλικού (σχέση 8.4.5):

$$m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = C\text{NO}_3^-(\text{aq}) \times V_{(\text{aq})} \quad (8.4.5)$$

$$m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = 16.5 \text{ mg}$$

Όπου:

$m\text{NO}_3^-(\text{abs})$: είναι η συνολική μάζα των νιτρικών ιόντων που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του υλικού P1 έπειτα από τα πειράματα με NO και NO_2 .

$C\text{NO}_3^-(\text{aq})$: είναι η συγκέντρωση των νιτρικών στο υδατικό διάλυμα έκπλυσης της επιφάνειας (2.75 mg L^{-1})

$V_{(\text{aq})}$: είναι ο συνολικός όγκος νερού που χρησιμοποιήθηκε για την έκπλυση της επιφάνειας (6L)

- Θεωρητικός υπολογισμός NO_3^-

Στην συνέχεια έγινε ένας θεωρητικός υπολογισμός των νιτρικών που θα έπρεπε να έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του υλικού, αν θεωρήσουμε ότι όλη η μάζα των NO και NO_2 από τα αντίστοιχα πειράματα οξειδώνεται σε νιτρικά.

$$\text{Δηλαδή, } m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = m\text{NO}_3^-(\text{NO}) + m\text{NO}_3^-(\text{NO}_2) \quad (8.4.6)$$

Όπου:

$m\text{NO}_3^-$ (abs): η μάζα των νιτρικών που θεωρητικά σχηματίζονται στην επιφάνεια του υλικού έπειτα από τα πειράματα φωτοξείδωσης NO και NO₂.

$m\text{NO}_3$ (NO): η μάζα των νιτρικών που θεωρητικά σχηματίζονται στην επιφάνεια του υλικού έπειτα από τα πειράματα φωτοξείδωσης NO

$m\text{NO}_3$ (NO₂): η μάζα των νιτρικών που θεωρητικά σχηματίζονται στην επιφάνεια του υλικού έπειτα από τα πειράματα φωτοξείδωσης NO₂.

α) Υπολογισμός $m\text{NO}_3^-$ (NO)

Αρχικά υπολογίστηκε η μάζα του NO που οξειδώθηκε φωτοκαταλυτικά ($m\text{NO}_{(UV)}$):

$$m\text{NO}_{(UV)} = [\text{NO}_{(αρχ)} - \text{NO}_{(τελ)} - \text{NO}_{(παραπλ)}] \times V \quad (8.4.7)$$

Όπου:

$\text{NO}_{(αρχ)} = 271 \mu\text{g m}^{-3}$, η αρχική συγκέντρωση του NO στο θάλαμο

$\text{NO}_{(τελ)} = 47.9 \mu\text{g m}^{-3}$, η τελική συγκέντρωση του NO στο θάλαμο έπειτα από 6h UV ακτινοβολίας

$\text{NO}_{(παραπλ)} = 11.2 \mu\text{g m}^{-3}$, η συγκέντρωση του NO που απομακρύνθηκε από παράπλευρους μηχανισμούς (τοιχώματα, UV, κτλ)

$V = 30 \text{ m}^3$, όγκος θαλάμου

$$\text{Από 8.4.7} \implies m\text{NO}_{(UV)} = 6375 \mu\text{g} \text{ ή } 6.4 \text{ mg} \quad (8.4.8)$$

Σύμφωνα όμως με την αντίδραση 8.4.1 πριν το σχηματισμό του τελικού προϊόντος (NO₃⁻) σχηματίζεται NO₂ ένα μέρος του οποίου περνάει στην αέρια φάση. Πράγματι, στο τέλος του πειράματος με NO μετρήθηκαν στην αέρια φάση $57.3 \mu\text{g m}^{-3}$ NO_{2(g)} (σχήμα. 8.4.15), τα οποία αντιστοιχούν σε $1.8 \text{ mg NO}_{2(g)}$. Άρα από τα 6.4 mg NO τα οποία απομακρύνθηκαν φωτοκαταλυτικά από το σύστημα, ένα μέρος $m\text{NO}_{(NO_3)}$ μετατράπηκε σε νιτρικά ενώ ένα άλλο μέρος $m\text{NO}_{(NO_2)}$ πέρασε στην αέρια φάση ως NO₂.

$$\text{Δηλαδή από σχέση 8.4.8} \rightarrow m\text{NO}_{(\text{uv})} = m\text{NO}_{(\text{NO}_3)} + m\text{NO}_{(\text{NO}_2)} = 6.4 \text{ mg} \quad (8.4.9)$$

$$\text{Όμως, } m\text{NO}_{(\text{NO}_2)} = \frac{\text{MB}_{(\text{NO})}}{\text{MB}_{(\text{NO}_2)}} \times m\text{NO}_{2(\text{g})} \quad (8.4.10)$$

όπου:

$m\text{NO}_{(\text{NO}_2)}$ = μάζα NO που μεταφέρθηκε στην αέρια φάση ως NO_2

$\text{MB}_{(\text{NO})}$: 30, μοριακό βάρος NO

$\text{MB}_{(\text{NO}_2)}$: 46, μοριακό βάρος NO_2

$m\text{NO}_{2(\text{g})}$: 1.8 mg, μάζα του NO_2 που μετρήθηκε στην αέρια φάση στο τέλος του πειράματος

$$\text{Από σχέση 8.4.10} \rightarrow m\text{NO}_{(\text{NO}_2)} = 1.17 \text{ mg NO μεταφέρθ. στην αέρ. φάση ως } \text{NO}_2 \quad (8.4.11)$$

$$\text{Άρα από 8.4.9 και 8.4.11} \rightarrow m\text{NO}_{(\text{NO}_3)} = 5.23 \text{ mg NO οξειδώθηκαν σε } \text{NO}_3 \quad (8.4.12)$$

επομένως η τελική μάζα των νιτρικών που πρέπει να υπάρχουν προσροφημένα στην επιφάνεια του υλικού, προερχόμενα από την οξείδωση του NO είναι:

$$m\text{NO}_{3(\text{NO})} = \frac{\text{MB}_{(\text{NO}_3)}}{\text{MB}_{(\text{NO})}} \times m\text{NO}_{(\text{NO}_3)} \quad (8.4.13)$$

όπου:

$m\text{NO}_{3(\text{NO})}$ = μάζα NO_3^- που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του υλικού έπειτα από το πείραμα φωτοοξείδωσης $271 \mu\text{g m}^{-3}$ NO

$\text{MB}_{(\text{NO})}$: 30, μοριακό βάρος NO

$\text{MB}_{(\text{NO}_3)}$: 62, μοριακό βάρος NO_3

$m\text{NO}_{(\text{NO}_3)}$: 5.23 mg, μάζα του NO που οξειδώθηκε σε NO_3^- (από 8.4.12)

Τελικά,

$$m\text{NO}_{3(\text{NO})} = 10.8 \text{ mg } \text{NO}_3^- \quad (8.4.14)$$

β) Υπολογισμός $m\text{NO}_3^-(\text{NO}_2)$

Αντίστοιχα υπολογίστηκε η μάζα των νιτρικών που σχηματίστηκαν θεωρητικά στην επιφάνεια του P1 από το πείραμα φωτοκατάλυσης του NO₂.

Αρχικά υπολογίστηκε η μάζα του NO₂ που απομακρύνθηκε από το σύστημα λόγω φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού.

$$mNO_{2(UV)} = [NO_{2(αρχ)} - NO_{2(τελ)} - NO_{2(παραπλ)}] \times V \quad (8.4.15)$$

Όπου:

NO_{2(αρχ)} = 410 μg m⁻³, η αρχική συγκέντρωση του NO₂ στο θάλαμο

NO_{2(τελ)} = 168 μg m⁻³, η τελική συγκέντρωση του NO₂ στο θάλαμο έπειτα από 6h UV ακτινοβολίας

NO_{2(παραπλ)} = 54.4 μg m⁻³, η συγκέντρωση του NO που απομακρύνθηκε από παράπλευρους μηχανισμούς (τοιχώματα, UV, κτλ)

V = 30 m³, όγκος θαλάμου

$$\text{Από 8.4.15} \implies mNO_{2(UV)} = 5628 \text{ μg ή } 5.6 \text{ mg} \quad (8.4.16)$$

Επομένως η τελική μάζα των νιτρικών που πρέπει να υπάρχουν προσροφημένα στην επιφάνεια του υλικού, προερχόμενα από την οξειδωση του NO₂ είναι:

$$mNO_{3(NO_2)} = \frac{MB_{(NO_3)}}{MB_{(NO_2)}} \times mNO_{2(UV)} \quad (8.4.17)$$

όπου:

mNO_{3(NO)} = μάζα NO₃⁻ που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του υλικού έπειτα από το πείραμα φωτοοξειδωσης 410 μg m⁻³ NO₂

MB_(NO₂) : 46, μοριακό βάρος NO₂

MB_(NO₃) : 62, μοριακό βάρος NO₃

mNO_{2(NO₃)} : 5.6 mg, μάζα του NO₂ που οξειδώθηκε σε NO₃⁻ (από σχέση 3.4.16)

Τελικά,

$$m\text{NO}_3(\text{NO}_2) = 7.55 \text{ mg NO}_3^- \quad (8.4.17)$$

Άρα από 3.4.14 και 3.4.17, η 3.4.6 γίνεται:

$$m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = m\text{NO}_3^-(\text{NO}) + m\text{NO}_3^-(\text{NO}_2)$$

$$m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = 18.3 \text{ mg} \quad (3.4.18)$$

Συγκρίνοντας τον θεωρητικό υπολογισμό των νιτρικών (18.3 mg, σχέση 8.4.18) στην επιφάνεια του υλικού με τον πειραματικό (16.5 mg, σχέση 8.4.5) παρατηρούμε ότι η θεωρητική προσέγγιση επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της ανάλυσης. Υπάρχει μια μικρή διαφορά μόλις της τάξεως του 1.8 mg περισσότερο στο θεωρητικό υπολογισμό. Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο σφάλμα της μεθόδου ανάλυσης, αλλά και στις απώλειες που πιθανόν να υπήρχαν κατά τη διαδικασία ανάκτησης των νιτρικών από την επιφάνεια.

8.4.6.2 Σχηματισμός νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια του υλικού P3

Με αντίστοιχο τρόπο όπως αυτόν για το υλικό P1 υπολογίστηκε η πειραματική και θεωρητική τιμή των νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια του υλικού P3.

Στο σχήμα 3.4.23 δίνεται η πειραματική τιμή της συγκέντρωσης των NO_3^- ($\text{CNO}_3^-(\text{aq}) = 1.27 \text{ mg L}^{-1}$) στο υδατικό διάλυμα έκπλυσης ($V_{(\text{aq})} = 6\text{L}$) της επιφάνειας από την οποία υπολογίζεται η ποσότητα των νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια του P3 με την ολοκλήρωση των πειραμάτων με NO και NO_2 .

$$m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = \text{CNO}_3^-(\text{aq}) \times V_{(\text{aq})}$$

$$m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = 7.62 \text{ mg (Πειραματικός υπολογισμός)} \quad (8.4.19)$$

Στη συνέχεια έγινε ο θεωρητικός υπολογισμός των νιτρικών ιόντων που θα έπρεπε να έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του υλικού, αν θεωρήσουμε ότι όλη η μάζα των NO και NO_2 από τα αντίστοιχα πειράματα οξειδώνεται σε νιτρικά.

Από τις αντίστοιχες σχέσεις που υπολογίστηκαν τα νιτρικά στο P1 έγινε ο υπολογισμός και για το P3.

$$\text{Δηλαδή, } m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = m\text{NO}_3^-(\text{NO}) + m\text{NO}_3^-(\text{NO}_2) \quad (8.4.20)$$

α) Υπολογισμός $m\text{NO}_3^-(\text{NO})$

Αρχικά υπολογίστηκε η μάζα του NO που οξειδώθηκε φωτοκαταλυτικά ($m\text{NO}_{(\text{UV})}$):

$$m\text{NO}_{(\text{UV})} = [\text{NO}_{(\text{αρχ})} - \text{NO}_{(\text{τελ})} - \text{NO}_{(\text{παραπλ})}] \times V \quad (8.4.21)$$

Όπου:

$\text{NO}_{(\text{αρχ})} = 275 \mu\text{g m}^{-3}$, η αρχική συγκέντρωση του NO στο θάλαμο

$\text{NO}_{(\text{τελ})} = 150 \mu\text{g m}^{-3}$, η τελική συγκέντρωση του NO στο θάλαμο έπειτα από 6h UV ακτινοβολίας

$\text{NO}_{(\text{παραπλ})} = 5.6 \mu\text{g m}^{-3}$, η συγκέντρωση του NO που απομακρύνθηκε από παράπλευρους μηχανισμούς (τοιχώματα, UV, κτλ)

$V = 30 \text{ m}^3$, όγκος θαλάμου

$$\text{Από 8.4.21} \Rightarrow m\text{NO}_{(\text{UV})} = 3582 \mu\text{g} \text{ ή } 3.6 \text{ mg} \quad (8.4.22)$$

Σύμφωνα όμως με την αντίδραση 8.4.1 πριν το σχηματισμό του τελικού προϊόντος (NO_3^-) σχηματίζεται NO_2 ένα μέρος του οποίου περνάει στην αέρια φάση. Πράγματι, στο τέλος του πειράματος με NO μετρήθηκαν στην αέρια φάση $72.6 \mu\text{g m}^{-3} \text{NO}_{2(\text{g})}$ (σχήμα. 8.4.19), τα οποία αντιστοιχούν σε $2.18 \text{ mg NO}_{2(\text{g})}$. Άρα από τα 3.6 mg NO τα οποία απομακρύνθηκαν φωτοκαταλυτικά από το σύστημα, ένα μέρος $m\text{NO}_{(\text{NO}_3)}$ μετατράπηκε σε νιτρικά ενώ ένα άλλο μέρος $m\text{NO}_{(\text{NO}_2)}$ πέρασε στην αέρια φάση ως NO_2 .

$$\text{Δηλαδή από (σχέση 8.4.22)} \rightarrow m\text{NO}_{(\text{UV})} = m\text{NO}_{(\text{NO}_3)} + m\text{NO}_{(\text{NO}_2)} = 3.6 \text{ mg} \quad (8.4.23)$$

$$\text{Όμως, } m\text{NO}_{(\text{NO}_2)} = \frac{\text{MB}_{(\text{NO})}}{\text{MB}_{(\text{NO}_2)}} \times m\text{NO}_{2(\text{g})} \quad (8.4.24)$$

όπου:

$m\text{NO}_{(\text{NO}_2)}$ = μάζα NO που μεταφέρθηκε στην αέρια φάση ως NO_2

$\text{MB}_{(\text{NO})}$: 30, μοριακό βάρος NO

$\text{MB}_{(\text{NO}_2)}$: 46, μοριακό βάρος NO_2

$m\text{NO}_{2(\text{g})}$: 2.18 mg, μάζα του NO_2 που μετρήθηκε στην αέρια φάση στο τέλος του πειράματος

$$\text{Από (σχέση 8.4.24)} \rightarrow m\text{NO}_{(\text{NO}_2)} = 1.42 \text{ mg NO μεταφ. στην αέρια φάση ως } \text{NO}_2 \quad (8.4.25)$$

Άρα από (σχέση 8.4.23) και (σχέση 8.4.25) \rightarrow

$$m\text{NO}_{(\text{NO}_3)} = 2.18 \text{ mg NO οξειδώθηκαν σε } \text{NO}_3 \quad (8.4.26)$$

επομένως η τελική μάζα των νιτρικών που πρέπει να υπάρχουν προσροφημένα στην επιφάνεια του υλικού, προερχόμενα από την οξείδωση του NO είναι:

$$m\text{NO}_{3(\text{NO})} = \frac{\text{MB}_{(\text{NO}_3)}}{\text{MB}_{(\text{NO})}} \times m\text{NO}_{(\text{NO}_3)} \quad (8.4.27)$$

όπου:

$m\text{NO}_{3(\text{NO})}$ = μάζα NO_3^- που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του υλικού έπειτα από το πείραμα φωτοοξείδωσης $253 \mu\text{g m}^{-3}$ NO

$\text{MB}_{(\text{NO})}$: 30, μοριακό βάρος NO

$\text{MB}_{(\text{NO}_3)}$: 62, μοριακό βάρος NO_3

$m\text{NO}_{(\text{NO}_3)}$: 2.18 mg, μάζα του NO που οξειδώθηκε σε NO_3^- (από 8.4.26)

Τελικά,

$$m\text{NO}_{3(\text{NO})} = 4.5 \text{ mg } \text{NO}_3^- \quad (8.4.28)$$

β) Υπολογισμός $m\text{NO}_3^-(\text{NO}_2)$

Αντίστοιχα υπολογίστηκε η μάζα των νιτρικών που σχηματίστηκαν θεωρητικά στην επιφάνεια του P3 από το πείραμα φωτοκατάλυσης του NO₂.

Αρχικά υπολογίστηκε η μάζα του NO₂ που απομακρύνθηκε από το σύστημα λόγω φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού.

$$mNO_{2(UV)} = [NO_{2(αρχ)} - NO_{2(τελ)} - NO_{2(παραπλ)}] \times V \quad (8.4.29)$$

Όπου:

NO_{2(αρχ)} = 414 μg m⁻³, η αρχική συγκέντρωση του NO₂ στο θάλαμο

NO_{2(τελ)} = 254 μg m⁻³, η τελική συγκέντρωση του NO₂ στο θάλαμο έπειτα από 6h UV ακτινοβολίας

NO_{2(παραπλ)} = 22.7 μg m⁻³, η συγκέντρωση του NO₂ που απομακρύνθηκε από παράπλευρους μηχανισμούς (τοιχώματα, UV, κτλ)

V = 30 m³, όγκος θαλάμου

$$\text{Από 8.4.29} \implies mNO_{2(UV)} = 4119 \text{ } \mu\text{g ή } 4.1 \text{ mg} \quad (8.4.30)$$

Επομένως η τελική μάζα των νιτρικών που πρέπει να υπάρχουν προσροφημένα στην επιφάνεια του υλικού, προερχόμενα από την οξειδωση του NO₂ είναι:

$$mNO_{3(NO_2)} = \frac{MB_{(NO_3)}}{MB_{(NO_2)}} \times mNO_{2(UV)} \quad (8.4.31)$$

όπου:

mNO_{3(NO)} = μάζα NO₃⁻ που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του υλικού έπειτα από το πείραμα φωτοοξειδωσης 410 μg m⁻³ NO₂

MB_(NO₂) : 46, μοριακό βάρος NO₂

MB_(NO₃) : 62, μοριακό βάρος NO₃

mNO_{2(NO₃)} : 4.1 mg, μάζα του NO₂ που οξειδώθηκε σε NO₃⁻ (από 3.4.30)

Τελικά,

$$m\text{NO}_{3(\text{NO}_2)} = 5.53 \text{ mg NO}_3^- \quad (8.4.32)$$

Άρα από 8.4.28 και 8.4.32, η 8.4.20 γίνεται:

$$m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = m\text{NO}_3^-(\text{NO}) + m\text{NO}_3^-(\text{NO}_2)$$

$$m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = 10.0 \text{ mg} \quad (\text{σχέση } 8.4.33)$$

Συγκρίνοντας το θεωρητικό υπολογισμό των νιτρικών ιόντων (10.0 mg, σχέση 8.4.33) στην επιφάνεια του υλικού με τον πειραματικό (7.62 mg, σχέση 8.4.19) παρατηρούμαι ότι όπως και για το P1, ο θεωρητικός υπολογισμός είναι λίγο μεγαλύτερος από τον πειραματικό. Υπάρχει μια διαφορά της τάξεως του 2.4 mg περισσότερο στο θεωρητικό υπολογισμό. Το μέγεθος αυτής της διαφοράς είναι τέτοιο που επιτρέπει να το αποδώσουμε στο σφάλμα της μεθόδου ανάλυσης, αλλά και στις απώλειες που πιθανό να υπήρχαν κατά την διαδικασία ανάκτησης των νιτρικών ιόντων από την επιφάνεια.

8.4.6.3 Σχηματισμός νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια του υλικού P4

Από το σχήμα 8.4.23 παρατηρούμε ότι η πειραματική τιμή της συγκέντρωσης των NO_3^- ($\text{CNO}_3^-(\text{aq})$) είναι 4.86 mg L^{-1} στο υδατικό διάλυμα έκπλυσης ($V_{(\text{aq})} = 6\text{L}$) της επιφάνειας από την οποία υπολογίζεται η ποσότητα των νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια του P4 με την ολοκλήρωση των πειραμάτων με NO και NO_2 .

$$m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = \text{CNO}_3^-(\text{aq}) \times V_{(\text{aq})} \quad (8.4.34)$$

$$m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = 29.1 \text{ mg (Πειραματικός υπολογισμός)}$$

Στην συνέχεια έγινε ένας θεωρητικός υπολογισμός των νιτρικών που θα έπρεπε να έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του υλικού, αν θεωρήσουμε ότι όλη η μάζα των NO και NO₂ από τα αντίστοιχα πειράματα οξειδώνεται σε νιτρικά.

Από τις αντίστοιχες σχέσεις που υπολογίστηκαν τα νιτρικά στο P1 και P3 έγινε ο υπολογισμός και για το P4.

$$\text{Δηλαδή, } m\text{NO}_3^-(\text{abs}) = m\text{NO}_3^-(\text{NO}) + m\text{NO}_3^-(\text{NO}_2) \quad (8.4.35)$$

α) Υπολογισμός $m\text{NO}_3^-(\text{NO})$

Αρχικά υπολογίστηκε η μάζα του NO που οξειδώθηκε φωτοκαταλυτικά ($m\text{NO}_{(\text{UV})}$):

$$m\text{NO}_{(\text{UV})} = [\text{NO}_{(\text{αρχ})} - \text{NO}_{(\text{τελ})} - \text{NO}_{(\text{παραπλ})}] \times V \quad (8.4.36)$$

Όπου:

$\text{NO}_{(\text{αρχ})} = 265 \mu\text{g m}^{-3}$, η αρχική συγκέντρωση του NO στο θάλαμο

$\text{NO}_{(\text{τελ})} = 0.5 \mu\text{g m}^{-3}$, η τελική συγκέντρωση του NO στο θάλαμο έπειτα από 6h UV ακτινοβολίας

$\text{NO}_{(\text{παραπλ})} = 10.8 \mu\text{g m}^{-3}$, η συγκέντρωση του NO που απομακρύνθηκε από παράπλευρους μηχανισμούς (τοιχώματα, UV, κτλ)

$V = 30 \text{ m}^3$, όγκος θαλάμου

$$\text{Από 8.4.36 } \Rightarrow m\text{NO}_{(\text{UV})} = 7590 \mu\text{g ή } 7.6 \text{ mg} \quad (8.4.37)$$

Σύμφωνα όμως με την αντίδραση 8.4.1 πριν το σχηματισμό του τελικού προϊόντος (NO₃⁻) σχηματίζεται NO₂ ένα μέρος του οποίου περνάει στην αέρια φάση. Πράγματι, στο τέλος του πειράματος με NO μετρήθηκαν στην αέρια φάση $45.8 \mu\text{g m}^{-3} \text{NO}_{2(\text{g})}$ (σχήμα. 8.4.21), τα οποία αντιστοιχούν σε $1.4 \text{ mg NO}_{2(\text{g})}$. Άρα από τα 7.6 mg NO τα οποία απομακρύνθηκαν φωτοκαταλυτικά από το σύστημα, ένα μέρος $m\text{NO}_{(\text{NO}_3)}$ μετατράπηκε σε νιτρικά ενώ ένα άλλο μέρος $m\text{NO}_{(\text{NO}_2)}$ πέρασε στην αέρια φάση ως NO₂.

$$\text{Δηλαδή από 8.4.37} \rightarrow m\text{NO}_{(\text{uv})} = m\text{NO}_{(\text{NO}_3)} + m\text{NO}_{(\text{NO}_2)} = 7.6 \text{ mg} \quad (8.4.38)$$

$$\text{Όμως, } m\text{NO}_{(\text{NO}_2)} = \frac{\text{MB}_{(\text{NO})}}{\text{MB}_{(\text{NO}_2)}} \times m\text{NO}_{2(\text{g})} \quad (8.4.39)$$

όπου:

$m\text{NO}_{(\text{NO}_2)}$ = μάζα NO που μεταφέρθηκε στην αέρια φάση ως NO_2

$\text{MB}_{(\text{NO})}$: 30, μοριακό βάρος NO

$\text{MB}_{(\text{NO}_2)}$: 46, μοριακό βάρος NO_2

$m\text{NO}_{2(\text{g})}$: 1.4 mg, μάζα του NO_2 που μετρήθηκε στην αέρια φάση στο τέλος του πειράματος

$$\text{Από σχέση 8.4.38} \rightarrow m\text{NO}_{(\text{NO}_2)} = 0.91 \text{ mg NO μεταφ. στην αέρια φάση ως } \text{NO}_2 \quad (8.4.40)$$

Άρα από (σχέση 8.4.38) και (σχέση 8.4.40) \rightarrow

$$m\text{NO}_{(\text{NO}_3)} = 6.7 \text{ mg NO οξειδώθηκαν σε } \text{NO}_3 \quad (8.4.41)$$

επομένως η τελική μάζα των νιτρικών που πρέπει να υπάρχουν προσροφημένα στην επιφάνεια του υλικού, προερχόμενα από την οξείδωση του NO είναι:

$$m\text{NO}_{3(\text{NO})} = \frac{\text{MB}_{(\text{NO}_3)}}{\text{MB}_{(\text{NO})}} \times m\text{NO}_{(\text{NO}_3)} \quad (8.4.42)$$

όπου:

$m\text{NO}_{3(\text{NO})}$ = μάζα NO_3^- που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του υλικού έπειτα από το πείραμα φωτοοξείδωσης $253 \text{ } \mu\text{g m}^{-3} \text{ NO}$

$\text{MB}_{(\text{NO})}$: 30, μοριακό βάρος NO

$\text{MB}_{(\text{NO}_3)}$: 62, μοριακό βάρος NO_3

$m\text{NO}_{(\text{NO}_3)}$: 6.7 mg, μάζα του NO που οξειδώθηκε σε NO_3^- (από σχέση 8.4.41)

Τελικά,

$$m\text{NO}_{3(\text{NO})} = 13.8 \text{ mg NO}_3^- \quad (8.4.42)$$

β) Υπολογισμός $m\text{NO}_3^-$ (NO₂)

Αντίστοιχα υπολογίστηκε η μάζα των νιτρικών που σχηματίστηκαν θεωρητικά στην επιφάνεια του P4 από το πείραμα φωτοκατάλυσης του NO₂.

Αρχικά υπολογίστηκε η μάζα του NO₂ που απομακρύνθηκε από το σύστημα λόγω φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού.

$$m\text{NO}_{2(\text{UV})} = [\text{NO}_{2(\text{αρχ})} - \text{NO}_{2(\text{τελ})} - \text{NO}_{2(\text{παραπλ})}] \times V \quad (8.4.43)$$

Όπου:

$\text{NO}_{2(\text{αρχ})} = 411 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, η αρχική συγκέντρωση του NO₂ στο θάλαμο

$\text{NO}_{2(\text{τελ})} = 53.7 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, η τελική συγκέντρωση του NO₂ στο θάλαμο έπειτα από 6h UV ακτινοβολίας

$\text{NO}_{2(\text{παραπλ})} = 55.4 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, η συγκέντρωση του NO₂ που απομακρύνθηκε από παράπλευρους μηχανισμούς (τοιχώματα, UV, κτλ)

$V = 30 \text{ m}^3$, όγκος θαλάμου

$$\text{Από 8.4.43} \implies m\text{NO}_{2(\text{UV})} = 9057 \text{ } \mu\text{g} \text{ ή } 9.1 \text{ mg} \quad (8.4.44)$$

Επομένως η τελική μάζα των νιτρικών που πρέπει να υπάρχουν προσροφημένα στην επιφάνεια του υλικού, προερχόμενα από την οξειδωση του NO₂ είναι:

$$m\text{NO}_{3(\text{NO}_2)} = \frac{\text{MB}_{(\text{NO}_3)}}{\text{MB}_{(\text{NO}_2)}} \times m\text{NO}_{2(\text{UV})} \quad (8.4.45)$$

όπου:

$m\text{NO}_{3(\text{NO})} = \text{μάζα NO}_3^- \text{ που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του υλικού έπειτα από το πείραμα φωτοοξειδωσης } 411 \text{ } \mu\text{g m}^{-3} \text{ NO}_2$

$MB_{(NO_2)}$: 46, μοριακό βάρος NO_2

$MB_{(NO_3)}$: 62, μοριακό βάρος NO_3

$mNO_{2(NO_3)}$: 9.1 mg, μάζα του NO_2 που οξειδώθηκε σε NO_3^- (από σχέση 8.4.44)

Τελικά,

$$mNO_{3(NO_2)} = 12.3 \text{ mg } NO_3^- \quad (8.4.46)$$

Άρα από 8.4.42 και 8.4.46, η 8.4.35 γίνεται:

$$mNO_3^-(\text{abs}) = mNO_3^-(NO) + mNO_3^-(NO_2)$$

$$mNO_3^-(\text{abs}) = 26.1 \text{ mg} \quad (8.4.47)$$

Συγκρίνοντας το θεωρητικό υπολογισμό των νιτρικών ιόντων (26.1 mg, σχέση 8.4.47) στην επιφάνεια του υλικού με τον πειραματικό (29.1 mg, σχέση 8.4.34) παρατηρούμε ότι σε αντίθεση με το P1 και το P3, ο πειραματικός υπολογισμός είναι κατά 3mg μεγαλύτερος από τον θεωρητικό.

Βάσει της παραπάνω θεωρητικής προσέγγισης, όσο μεγαλύτερη είναι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενός υλικού τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση νιτρικών που αναμένεται να σχηματιστεί στην επιφάνεια του, καθώς μεγαλύτερη συγκέντρωση NO_x θα φωτοαποδομηθεί. Πράγματι, κατατάσσοντας τα υλικά με βάση τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια τους και συγκρίνοντάς τα με τη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα, όπως αυτή αποδόθηκε στην §8.4.1, παρατηρούμε ότι ακολουθούν ακριβώς την ίδια σειρά. δηλαδή $P4 > P1 > P3$.

Στον πίνακα 8.4.8 επιχειρείται μια συγκριτική παρουσίαση της θεωρητικής μελέτης με το πειραματικό αποτέλεσμα, αναφορικά με το σχηματισμό νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια των υλικών. Επίσης, παρουσιάζεται η σχέση της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων με την φωτοκαταλυτική τους δράση των υλικών.

Πίνακας 8.4.8 Πειραματικός και θεωρητικός υπολογισμός σχηματισμού νιτρικών ιόντων ($mg\ NO_3^-$) στην επιφάνεια των υπό μελέτη υλικών και σύγκρισή με την αντίστοιχη φωτοδραστικότητα τους

ΥΛΙΚΟ	Θεωρητικός Υπολογισμός (mg)	Πειραματικό αποτέλεσμα με χρήση ιοντικής χρωματογραφίας (mg)	Φωτοκαταλυτική δρατικότητα (ρυθμός φωτκατάλυσης $\mu g\ m^{-2}\ s^{-1}$)
P1	18.3	16.5	0.11
P3	10.0	7.62	0.04
P4	26.1	29.1	0.18
P5	0.00	1.32	0.00
P6	0.00	0.84	0.00
P7	0.00	1.20	0.00

Γενικά μπορούμε να συμπεράνουμε τα ακόλουθα σχετικά με τον σχηματισμό νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια των υλικών:

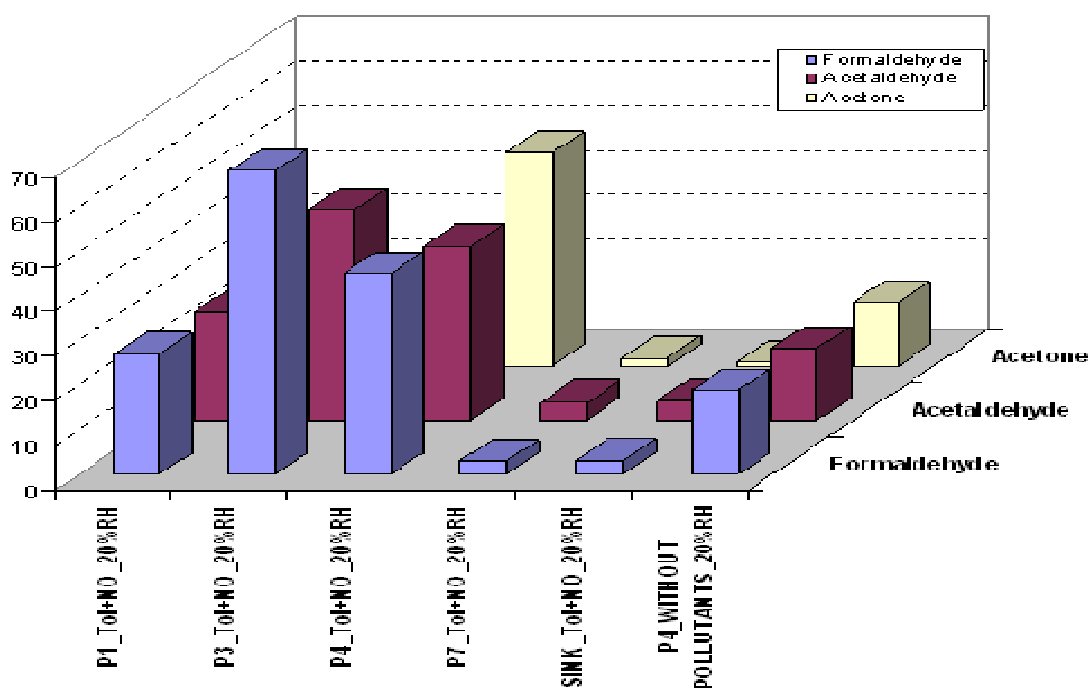
- οι διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα στα νιτρικά που αναμένουμε να σχηματιστούν βάσει των αντιδράσεων φωτοκατάλυσης και στα νιτρικά που πραγματικά σχηματίστηκαν κυμαίνονται από 1.8 – 3.0 mg ανάλογα με το υλικό. Η διαφορά αυτή είναι μικρή και μπορεί να αποδοθεί σε απώλειες κατά τη διαδικασία ανάκτησης των νιτρικών ιόντων από την επιφάνεια αλλά και στο σφάλμα της μεθόδου ανάλυσης. Το γεγονός αυτό αποτελεί μια σημαντική ένδειξη της ορθότητας της θεωρητικής προσέγγισης για τον μηχανισμό φωτοοξειδωσιών των NO_x .
- Το γεγονός ότι η ποσότητα που ανιχνεύθηκε στα αντίστοιχα υλικά αναφοράς P5, P6 και P7 είναι πολύ μικρή συγκριτικά με τα υλικά που περιέχουν TiO_2 , αποδεικνύει ότι η παρουσία τους στην επιφάνεια των P1, P3 και P4 είναι αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 .
- Η ποσότητα των νιτρικών που σχηματίζονται από τη φωτοοξειδωσιών των NO_x ακολουθεί τη σειρά φωτοδραστικότητας των υλικών. Όσο πιο ισχυρά φωτοκαταλυτικό είναι το υλικό τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων.

8.4.7 Σχηματισμός οργανικών παραπροϊόντων

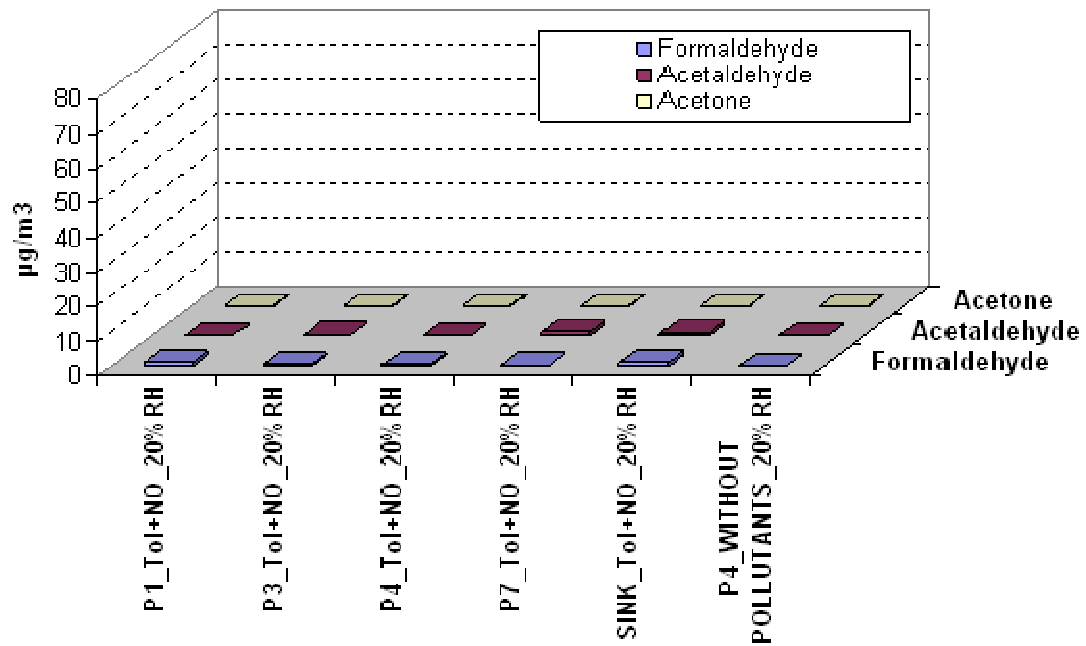
Κατά τη μελέτη των υλικών τύπου Γ για τον προσδιορισμό της ικανότητάς τους να αποικοδομούν ανόργανες και οργανικές ενώσεις, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στην αέρια φάση του φωτοκαταλυτικού συστήματος για τον προσδιορισμό φορμαλδεΰδης, ακεταλδεΰδης και ακετόνης. Προκειμένου να μελετηθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό των καρβονυλικών ενώσεων, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων στα οποία μεταβάλλονταν παράγοντες όπως: σύσταση αέριων ρύπων, σχετική υγρασία, αρχική συγκέντρωση, είδος υλικών κ.α.

Στο σχήμα 8.4.24 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των καρβονυλικών ενώσεων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης μείγματος χημικών ενώσεων (Τολουόλιο + NO) στα υλικά P1, P3, P4 και P7 σε συνθήκες πειράματος 23°C και 20%RH και 6h ακτινοβολίας UV. Παρατηρούμε, ότι από τα φωτοκαταλυτικά υλικά (με TiO₂) οι υψηλότερες τιμές φορμαλδεΰδης και ακεταλδεΰδης εμφανίζονται στο υλικό P3 (σιλοξάνιο) παρουσιάζοντας τιμές 68 μg m⁻³ και 47 μg m⁻³ αντίστοιχα ενώ οι χαμηλότερες στο υλικό P1 (mineral silicate) με τιμές 27 μg m⁻³ και 24 μg m⁻³ αντίστοιχα. Επίσης, σε μελέτη των υλικών P1 και P4 κατά την φωτοαποδόμηση του τολουολίου και συνθήκες RH 50% παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στην εκπομπή των υπό μελέτη καρβονυλικών ενώσεων. Μάλιστα στην περίπτωση του υλικού P4 η συγκέντρωση της φορμαλδεΰδης στην αέρια φάση, έπειτα από 6h ακτινοβολίας έφτασε τα 149 μg m⁻³ (σχήμα 8.4.26). Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν τη χημική σύσταση του υλικού ως σημαντικό παράγοντα στην εκπομπή των παραπάνω ενώσεων. Ο σχηματισμός των οργανικών αυτών παραπροϊόντων σχετίζεται άμεσα με την παρουσία και την φωτοκαταλυτική δράση του TiO₂. Στο υλικό P7 (χωρίς TiO₂), καθώς και στο πείραμα με την παρουσία μόνο των ρύπων (χωρίς υλικό), η παρουσία των καρβονυλικών ενώσεων κυμάνθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα (1 – 4 μg m⁻³). Επίσης, πολύ μικρή συγκέντρωση των ενώσεων αυτών παρατηρήθηκε και στην περίπτωση μη ενεργοποιήσεως της ακτινοβολίας UV (σχήμα 8.4.25). Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η παρουσία των καρβονυλίων στο σύστημα αποτελεί προϊόν φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂ με τα συνθετικά του υλικού.

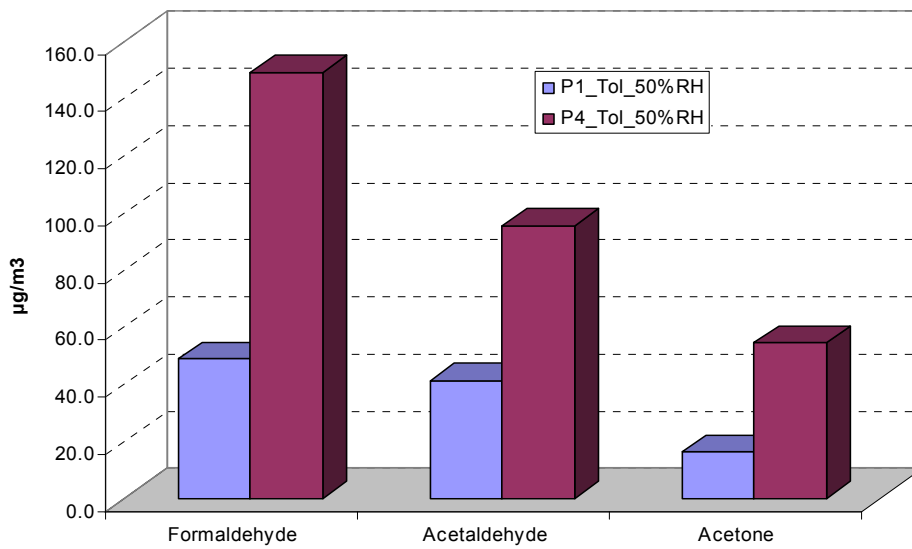
Εκτός, όμως από τη χημική σύσταση του υλικού, σημαντικό ρόλο παίζει και η χημική σύσταση της αέριας φάσης. Πραγματοποιώντας παρόμοιο πείραμα χωρίς την παρουσία αέριων ρύπων παρατηρούμε αισθητή μείωση των καρβονυλικών ενώσεων όχι όμως και ελαχιστοποίησή τους, γεγονός που επιβεβαιώνει την παραπάνω παρατήρηση ότι σημαντικό μέρος των εκλυόμενων καρβονυλικών ενώσεων προέρχονται από το TiO_2 και τα χημικά συστατικά του υλικού.



Σχήμα 8.4.24 Διάγραμμα συγκέντρωσης ($\mu\text{g m}^{-3}$) καρβονυλικών ενώσεων έπειτα από 6h επίδρασης ακτινοβολίας UV στα υλικά P1, P3, P4 και P7 παρουσία NO + τολουολίου στην αέρια φάση.

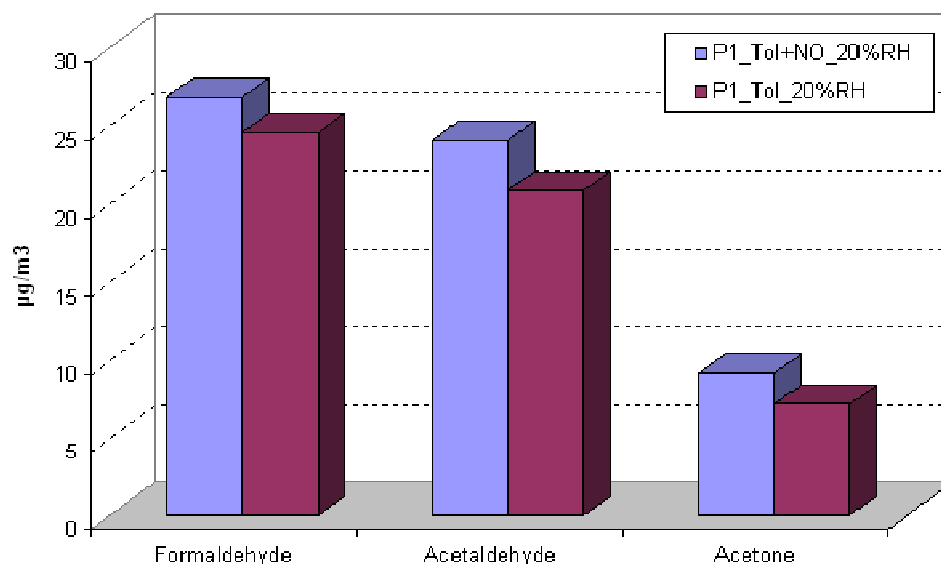


Σχήμα 8.4.25 Διάγραμμα συγκεντρώσεως ($\mu\text{g m}^{-3}$) καρβονυλικών ενώσεων χωρίς την ενεργοποίηση της UV ακτινοβολίας στα υλικά P1, P3, P4 και P7 παρουσία NO + Τολουολίου στην αέρια φάση.



Σχήμα 8.4.26 Διάγραμμα συγκεντρώσεως ($\mu\text{g m}^{-3}$) καρβονυλικών ενώσεων έπειτα από 6h επίδρασης ακτινοβολίας UV στα υλικά P1, P4 παρουσία τολουολίου στην αέρια φάση.

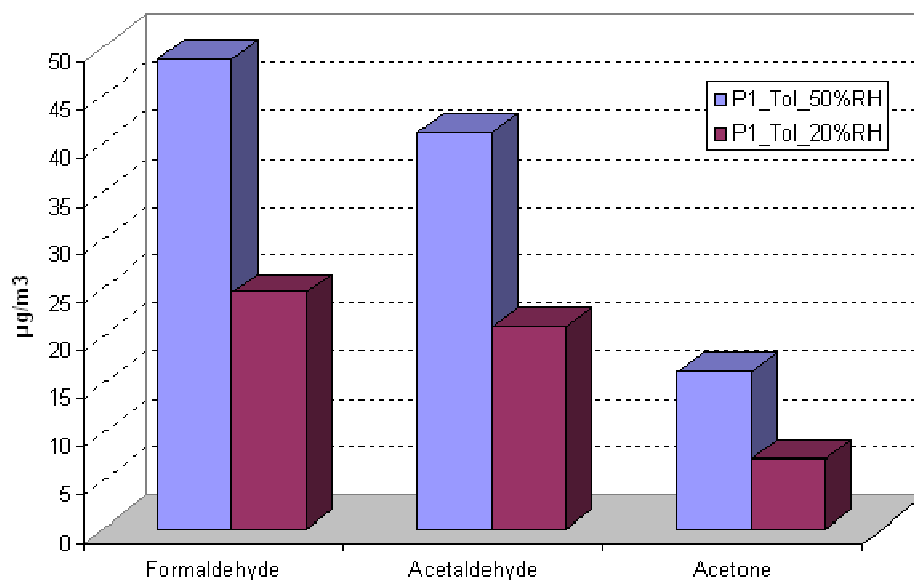
Η επίδραση της χημικής σύστασης της αέριας φάσης είναι εμφανής και στο σχήμα 8.4.27 όπου παρατηρούνται υψηλότερες τιμές καρβονυλίων παρουσία μείγματος NO + Τολουολίου συγκριτικά με το αντίστοιχο πείραμα μόνο με τολουόλιο.



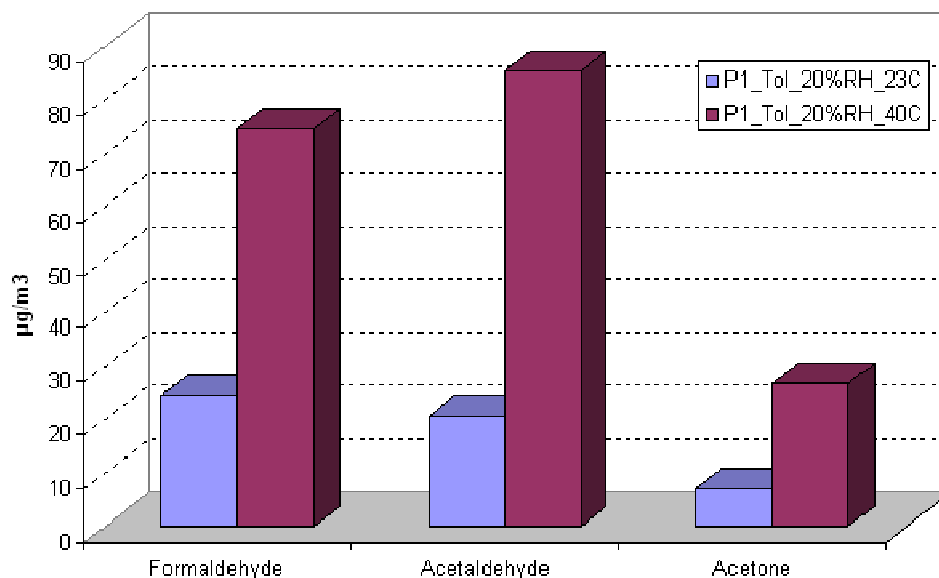
Σχήμα 8.4.27 Διάγραμμα συγκέντρωσης ($\mu\text{g m}^{-3}$) καρβονυλικών ενώσεων έπειτα από 6h επίδρασης ακτινοβολίας UV στα υλικά PI παρουσία α) NO + τολουολίου και β) τολουολίου στην αέρια φάση.

Ιδιαίτερα έντονες διαφοροποιήσεις παρατηρούνται κατά τις μεταβολές της σχετικής υγρασίας και της θερμοκρασίας. Όπως φαίνεται στο σχήμα 8.4.28, αυξάνοντας τις τιμές της RH από 20% σε 50% σχεδόν διπλασιάστηκαν και οι συγκεντρώσεις των οξυγονούχων ενώσεων. Όμως, η θερμοκρασία αποτελεί την παράμετρο που έχει την ισχυρότερη επίδραση στην εκπομπή των υπό μελέτη καρβονυλικών ενώσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα 8.4.29 αύξηση της θερμοκρασίας από 23°C σε 40°C, διατηρώντας σταθερή την RH από (20%), οδήγησε σε τετραπλασιασμό σχεδόν των συγκεντρώσεων των καρβονυλικών ενώσεων. Η παραπάνω μεταβολή της θερμοκρασίας αποτελεί μια ρεαλιστική μεταβολή σε πραγματικό περιβάλλον και ενώ δε φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση στη φωτοκαταλυτική ικανότητα του υλικού (σχήμα 8.4.30), έχει σημαντική επίδραση στο σχηματισμό των οργανικών παραπροϊόντων. Παρόμοια συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και στην περίπτωση των μεταβολών της έντασης της ακτινοβολίας UV. Ενώ όπως αναφέρθηκε στην § 8.4.4, η αύξηση της έντασης πάνω από μια οριακή τιμή δεν προκαλεί μεταβολές στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του υλικού, στη περίπτωση των

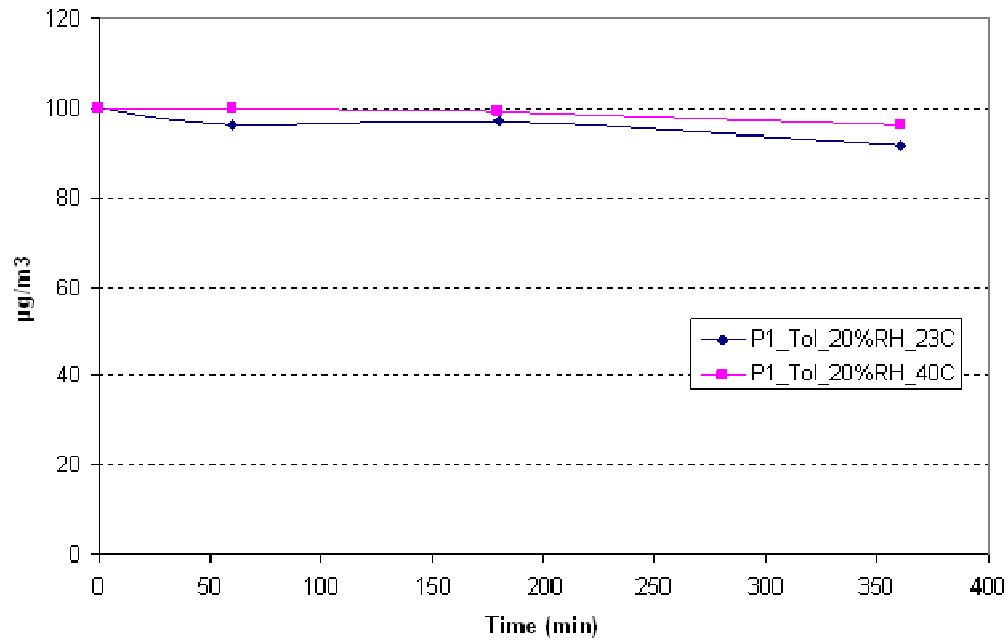
παραπροϊόντων παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά. Όπως φαίνεται από το σχήμα 8.4.31, αύξηση στην ένταση της ακτινοβολίας UV κατά 1.73 W m^{-2} είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων ακεταλδεϋδης και ακετόνης με παράλληλη μείωση της συγκεντρώσεων φορμαλδεϋδης.



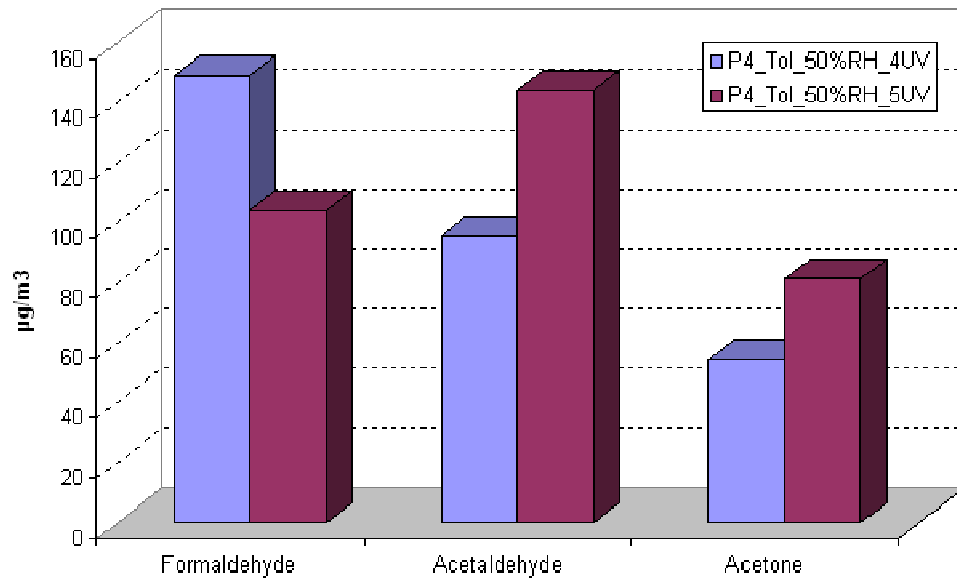
Σχήμα 8.4.28 Διάγραμμα συγκεντρώσεως ($\mu\text{g m}^{-3}$) καρβονυλικών ενώσεων έπειτα από 6h επίδρασης ακτινοβολίας UV στα υλικά P1 με α) 50% RH και β) 20% RH



Σχήμα 8.4.29 Διάγραμμα συγκεντρώσεως ($\mu\text{g m}^{-3}$) καρβονυλικών ενώσεων έπειτα από 6h επίδρασης ακτινοβολίας UV στα υλικά P1 με α) 23°C , 50%RH και β) 40°C , 20%RH



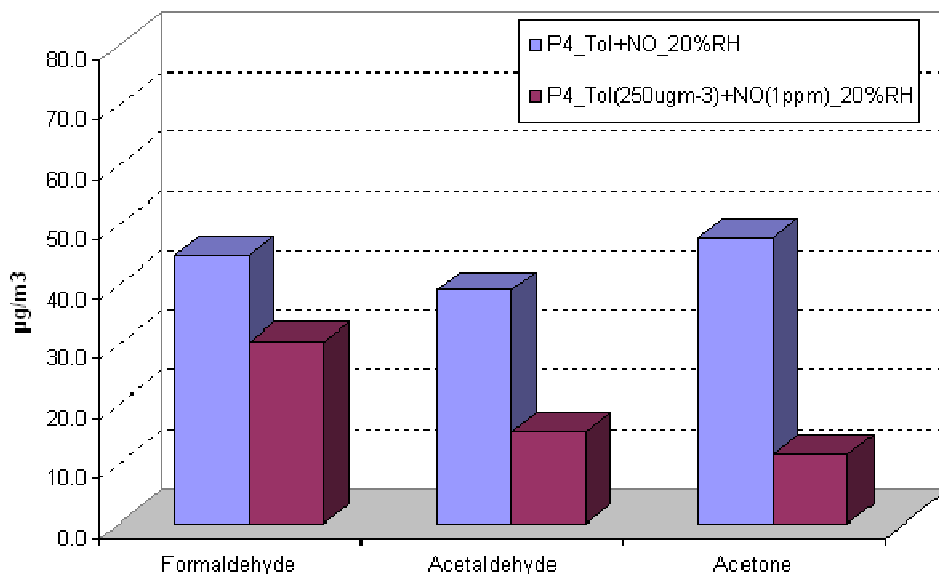
Σχήμα 8.4.30 Διάγραμμα επίδρασης μεταβολής της θερμοκρασίας στην φωτοαποδόμηση του Τολουολίου έπειτα από 6h επίδρασης ακτινοβολίας UV στα υλικά P1



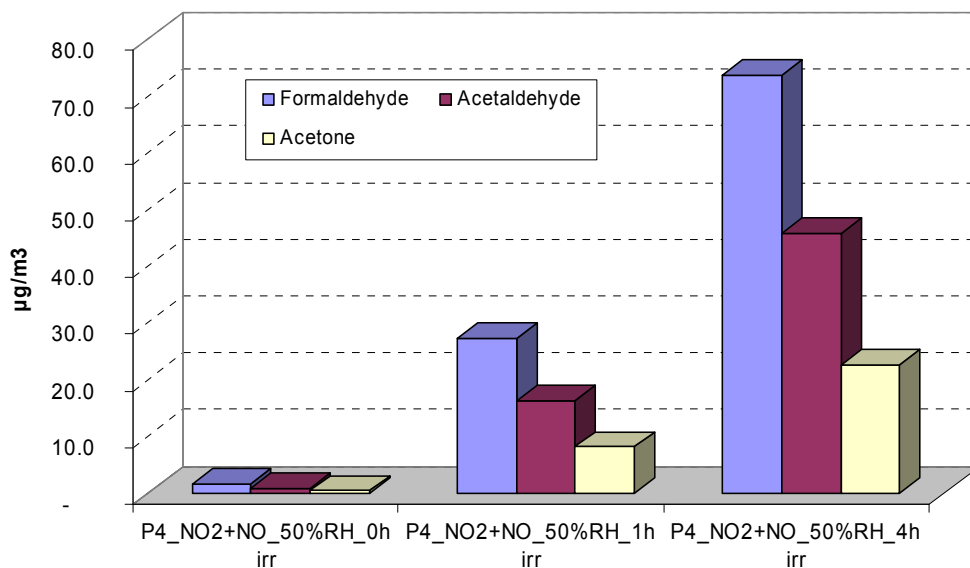
Σχήμα 8.4.31 Διάγραμμα συγκέντρωσης ($\mu\text{g m}^{-3}$) καρβονυλικών ενώσεων έπειτα από 6h επίδρασης ακτινοβολίας UV στα υλικά P4 με χρήση α) 4 UV λαμπτήρων και β) 5 UV λαμπτήρων

Χαρακτηριστική είναι επίσης η επίδραση των αρχικών συγκεντρώσεων των ρύπων (NO, τολουολίου) στο σχηματισμό των οργανικών παραπροϊόντων. Αυξάνοντας τις αρχικές συγκεντρώσεις του NO και του τολουολίου από 220 ppbv σε 1000 ppbv από 110 $\mu\text{g m}^{-3}$ σε 250 $\mu\text{g m}^{-3}$ αντίστοιχα, παρατηρείται σημαντική μείωση της ακεταλδεΐδης και της ακετόνης (> 75%) και μικρότερη αλλά εξίσου σημαντική για τη φορμαλδεΐδη (~ 35%). (σχήμα 8.4.32)

Η μεταβολή της συγκέντρωσης των καρβονυλικών ενώσεων στην μονάδα του χρόνου (στη διάρκεια της ακτινοβολίας UV του δείγματος) παρουσιάζεται στο σχήμα 8.4.33. Το μείγμα των ρύπων στην αέρια φάση αποτελείται από ανόργανα συστατικά (NO + NO₂), ενώ η σχετική υγρασία ορίστηκε στο 50%. Παρατηρείται ότι αρχικά, πριν την έναρξη της ακτινοβολίας, οι συγκεντρώσεις ήταν περίπου στο μηδέν, ενώ έπειτα από 1h από την ενεργοποίηση των λαμπτήρων UV αυξήθηκαν και ιδιαίτερα της φορμαλδεΐδης όπου ξεπέρασε τα 30 $\mu\text{g m}^{-3}$. Στο τέλος των 4 ωρών ακτινοβολίας οι συγκεντρώσεις της φορμαλδεΐδης, ακεταλδεΐδης και ακετόνης είχαν ξεπεράσει τα 70 $\mu\text{g m}^{-3}$, 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ και 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ αντίστοιχα.



Σχήμα 8.4.32 Διάγραμμα συγκεντρώσεως ($\mu\text{g m}^{-3}$) καρβονυλικών ενώσεων έπειτα από 6h επίδρασης ακτινοβολίας UV στο υλικό P4 παρουσία α) NO (220 ppbv)+ Τολουολίου (110 $\mu\text{g m}^{-3}$) και β) NO (1000 ppbv) + τολουολίου (250 $\mu\text{g m}^{-3}$)



Σχήμα 8.4.33 Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης ($\mu\text{g m}^{-3}$) καρβονυλικών ενώσεων έπειτα από 4h επίδρασης UV ακτινοβολίας (επίδραση διάρκειας ακτινοβολίας U.V) στο υλικό P4 παρουσία NO + NO₂

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα από την μελέτη εκπομπής καρβονυλικών ενώσεων στην αέρια φάση σε διάφορα φωτοκαταλυτικά συστήματα συμπεραίνουμε ότι:

- Η χημική σύσταση του υλικού αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην εκπομπή των καρβονυλικών ενώσεων. Υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (23°C και 20%RH και 6h UV ακτινοβολίας), οι υψηλότερες τιμές φορμαλδεΐδης και ακεταλδεΐδης εμφανίζονται στο υλικό P3 (σιλοξάνιο), ενώ οι χαμηλότερες στο υλικό P1 (mineral silicate). Ανάμεσα στο P1 και P4 (ανόργανο και οργανικό αντίστοιχα) και συνθήκες 23°C, 50%RH και 6h ακτινοβολίας UV, παρατηρήθηκαν πολύ υψηλότερες τιμές καρβονυλικών στο P4.
- Ο σχηματισμός των οργανικών παραπροϊόντων σχετίζεται άμεσα με την παρουσία και τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO₂. Σε πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν α) χωρίς την παρουσία TiO₂ στο υλικό (υλικά αναφοράς) β) παρουσία μόνο των ρύπων (χωρίς υλικό) και γ) μη ενεργοποιήσεις της ακτινοβολίας UV η συγκέντρωση των ενώσεων αυτών ήταν πολύ μικρή. Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η παρουσία των καρβονυλίων στο σύστημα αποτελεί προϊόν φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO₂ με τα συνθετικά του υλικού.

- Η χημική σύσταση της αέριας φάσης επηρεάζει σημαντικά την εκπομπή των καρβονυλικών ενώσεων στο σύστημα. Σε πείραμα χωρίς την παρουσία αέριων ρύπων παρατηρήθηκε αισθητή μείωση των καρβονυλικών ενώσεων όχι όμως και ελαχιστοποίηση τους, καθώς ένα σημαντικό μέρος των εκλυόμενων καρβονυλίων προέρχονται από την αντίδραση του TiO_2 και τα χημικά συστατικά του υλικού.
- Οι μεταβολές της σχετικής υγρασίας, της θερμοκρασίας και έντασης ακτινοβολίας UV επιδρούν σημαντικά στην παρουσία των οργανικών παραπροϊόντων. Αυξάνοντας τις τιμές της RH από 20% σε 50% (23°C , τολουόλιο) σχεδόν διπλασιάζονται οι συγκεντρώσεις των οξυγονούχων ενώσεων, ενώ αυξάνοντας τη θερμοκρασία από 23°C σε 40°C , διατηρώντας σταθερή την RH από (20%), σχεδόν τετραπλασιάζονται. Αυξητική είναι η πορεία τους και στην περίπτωση που αυξηθεί η ένταση της ακτινοβολίας από 4.82 W m^{-2} , στο κέντρο του δείγματος, σε 6.55 W m^{-2} . Η αύξηση αυτή επιτυγχάνεται με αύξηση από 4 σε 5 του αριθμού των λαμπτήρων ακτινοβολίας UV.
- Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης δρα αντιστρόφως ανάλογα της παρουσίας των καρβονυλικών ενώσεων. Αυξάνοντας τις αρχικές συγκεντρώσεις του NO και του τολουολίου από 220 ppbv σε 1000 ppbv από $110 \mu\text{g m}^{-3}$ σε $250 \mu\text{g m}^{-3}$ αντίστοιχα, παρατηρήθηκε ~ 75% μείωση της ακεταλδεΐδης και της ακετόνης και ~ 35% της φορμαλδεΐδης.

8.4.8 Συμπεράσματα της μεγαλύτερης (30 m^3) εργαστηριακής κλίμακας μελέτης των υλικών τύπου Γ

Συνοψίζοντας τα συμπεράσματα των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στη μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας μελέτη των υλικών τύπου Γ, μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- Η σειρά φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών τύπου Γ ως προς την αποδόμηση των NO_x είναι η ακόλουθη: $\text{P4} > \text{P1} > \text{P3} > \text{P2}$. Το P2 παρουσίασε την χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας του σε TiO_2 .

- Υλικά με την ίδια ακριβώς σύσταση, αλλά χωρίς να είναι επεξεργασμένα με TiO_2 δεν επηρεάζουν τη συγκέντρωση του NO , ενώ για το NO_2 δρουν απλά ως μέσο φυσικής προσρόφησης του ρύπου χωρίς να υφίσταται φωτοχημική αντίδραση.
- Υπό συνθήκες του πειράματος, RH 50% και T 23°C δεν παρατηρείται φωτοδραστικότητα ως προς την απομάκρυνση του βενζολίου και τολουολίου.
- Με την ελάττωση της σχετικής υγρασίας στο 20%, ενεργοποιείται η φωτοκαταλυτική δράση του P1 και P4, η οποία για το τολουόλιο φτάνει το 11% (Vd : 0.02 cm s^{-1}) και 32% (Vd : 0.03 cm s^{-1}) αντίστοιχα. Για το βενζόλιο η επίδραση της ελάττωσης της σχετικής υγρασίας ήταν μικρότερη. Η ισχυρότερη προσρόφηση του τολουολίου στο TiO_2 συγκριτικά με το βενζόλιο, καθώς και η υψηλότερη σταθερά αντίδρασής του με τις $\cdot\text{OH}$ αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες της μεγαλύτερης αποδόμησης του έναντι του βενζολίου.
- Η αύξηση των επιπέδων της υγρασίας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα δρα παρεμποδιστικά στη φωτοοξείδωση του NO . Η παρεμποδιστική δράση της υγρασίας οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνοντας τα επίπεδα της στο σύστημα, περισσότερα μόρια νερού προσροφώνται στην επιφάνεια του υλικού τα οποία σε συνδυασμό με τη χαμηλή συγκέντρωση ρύπου στο σύστημα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ανταγωνιστικότητας με τα μόρια των ρύπων για τις ενεργές θέσεις στον καταλύτη
- Υπολογίστηκε η συγκέντρωση των $\cdot\text{OH}$ στον περιβαλλοντικό θάλαμο στο πείραμα αποδόμησης του τολουολίου και βρέθηκε $[\text{OH}] = 3.1 \times 10^6 \text{ mol cm}^{-3}$. Λαμβάνοντας υπόψη ότι στην ατμόσφαιρα η συγκέντρωση των $\cdot\text{OH}$ κυμαίνεται από $\sim 10^5 - 10^7 \text{ mol cm}^{-3}$ συμπεραίνουμε ότι το υπό μελέτη φωτοκαταλυτικό υλικό είναι δυνατό να οξειδώσει οργανικούς ρύπους όπως τολουόλιο.
- Αναλύθηκαν οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των υλικών. Οι διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα στα νιτρικά που αναμένουμε να σχηματιστούν με βάση τις αντιδράσεις φωτοκατάλυσης και στα νιτρικά που πραγματικά σχηματίστηκαν κυμαίνονται από 1.8 – 3.0 mg ανάλογα με το υλικό. Το γεγονός αυτό αποτελεί μια σημαντική ένδειξη της ορθότητας της θεωρητικής προσέγγισης για το μηχανισμό φωτοοξείδωσης των NO_x .

- Η ποσότητα που ανιχνεύθηκε στα αντίστοιχα υλικά αναφοράς P5, P6 και P7 είναι πολύ μικρή συγκριτικά με τα υλικά που περιέχουν TiO_2 , αποδεικνύοντας ότι η παρουσία τους στην επιφάνεια των P1, P3 και P4 είναι αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 .
- Όσο πιο ισχυρά φωτοκαταλυτικό είναι το υλικό τόσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων, ακολουθώντας τη σειρά φωτοδραστικότητας των υλικών.
- Η παρουσία του NO ενισχύει την φωτοαποδόμηση του τολουολίου στο υλικό P4 ενώ στο P1 η επίδραση του ήταν ασθενέστερη. Η συνεργική δράση του NO στην φωτοοξείδωση του τολουολίου οφείλεται στο σχηματισμό $\cdot\text{OH}$ κατά την φωτοοξείδωση του. Αντίθετα η παρουσία τολουολίου δεν έχει αισθητή επίδραση στο ρυθμό φωτοκατάλυσης του NO διότι τα μόρια του τολουολίου δρουν ανταγωνιστικά με εκείνα του NO ως προς την κατάληψη ενεργών θέσεων στον καταλύτη με αποτέλεσμα να παρατηρείται μια ελαφρά ελάττωση στην φωτοοξειδωτική αποδόμηση του NO.
- Αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης NO οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας φωτοκατάλυσης του. Αντίθετα, στην περίπτωση της μελέτης φωτοοξείδωσης του NO παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων τολουολίου παρατηρήθηκε ελάττωση της ταχύτητας φωτοκατάλυσης του από 0.14 cm s^{-1} σε 0.09 cm s^{-1} .
- Όπως και στην περίπτωση των υλικών A και B το NO_2 που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αποτελεί κατά κύριο λόγο προϊόν της φωτοδραστικότητας του υλικού στο NO. Ο ρυθμός σχηματισμού του NO_2 και O_3 κατά τη διάρκεια του πειράματος με το P2 είναι μικρότερος από τον αντίστοιχα του P1 λόγω χαμηλότερης περιεκτικότητας σε TiO_2 .
- Ο σχηματισμός του NO και O_3 κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με το NO_2 αποτελεί προϊόν φωτόλυσης του NO_2 και όχι της φωτοαποδόμησης του. Για το λόγο αυτό η πορεία σχηματισμού τους είναι παρόμοια στα P1(10% TiO_2) και P2 (5% TiO_2) παρά τη διαφορετική περιεκτικότητα σε TiO_2 . Στο P3 και ειδικότερα στο P4 τα σχηματιζόμενα ανόργανα παραπροϊόντα αποδομούνται μέχρι το τέλος του πειράματος λόγω ισχυρής φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού.
- Η χημική σύσταση του υλικού επηρεάζει σημαντικά την εκπομπή των καρβονυλικών ενώσεων. Οι υψηλότερες τιμές φορμαλδεϋδης και ακεταλδεϋδης

εμφανίζονται στο υλικό P3 (σιλοξάνιο), ενώ οι χαμηλότερες στο υλικό P1 (mineral silicate). Ανάμεσα στο P1 και P4 (ανόργανο και οργανικό αντίστοιχα) και συνθήκες 23°C, 50%RH και 6h ακτινοβολίας UV, παρατηρήθηκαν πολύ υψηλότερες τιμές καρβονυλικών ενώσεων στο P4.

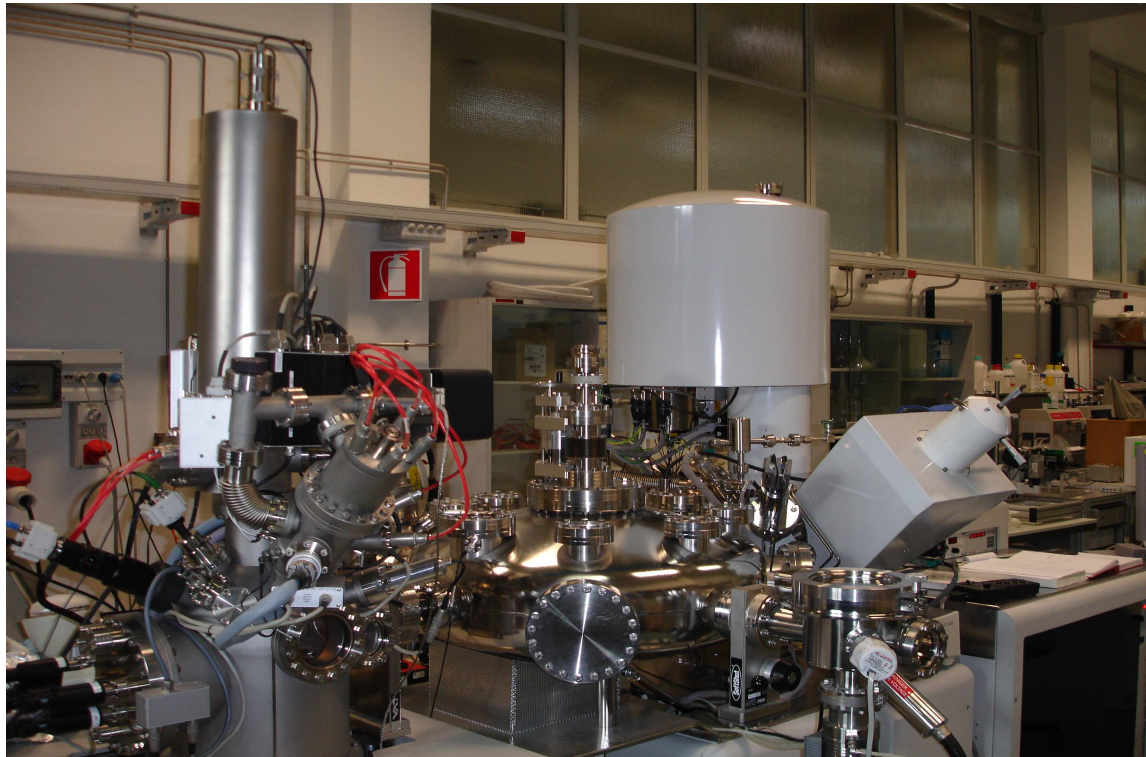
- Σε πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν α) χωρίς την παρουσία TiO₂ στο υλικό (υλικά αναφοράς) β) παρουσία μόνο των ρύπων (χωρίς υλικό) και γ) μη ενεργοποίησης της ακτινοβολίας UV, η συγκέντρωση των καρβονυλικών ενώσεων ήταν πολύ μικρή. Επομένως, ο σχηματισμός των οργανικών παραπροϊόντων σχετίζεται άμεσα με την παρουσία και τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO₂.
- Η χημική σύσταση της αέριας φάσης φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την εκπομπή των καρβονυλικών ενώσεων στο σύστημα καθώς σε πείραμα χωρίς την παρουσία αέριων ρύπων παρατηρήθηκε αισθητή μείωση αυτών όχι όμως και ελαχιστοποίηση τους.
- Αυξάνοντας τις τιμές της RH από 20% σε 50% (23°C, τολουόλιο) σχεδόν διπλασιάζονται οι συγκεντρώσεις των οξυγονούχων ενώσεων, ενώ αυξάνοντας τη θερμοκρασία από 23°C σε 40°C, διατηρώντας σταθερή την RH από (20%), σχεδόν τετραπλασιάζονται. Αυξητική είναι η πορεία τους και στην περίπτωση που αυξηθεί η ένταση της ακτινοβολίας
- Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης δρα αντιστρόφως ανάλογα της παρουσίας των καρβονυλικών ενώσεων. Αυξάνοντας τις αρχικές συγκεντρώσεις του NO και του τολουολίου, παρατηρήθηκε ~ 75% μείωση της ακεταλδεΐδης και της ακετόνης και ~ 35% της φορμαλδεΐδης.

8.5 Μελέτη μεταβολών χημικής σύστασης επιφάνειας υλικών τύπου Γ με χρήση ToF-SIMS

8.5.1 Περιγραφή της μεθόδου

Η επίδραση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας στην χημική σύσταση της επιφάνειας υλικών τύπου Γ μελετήθηκε με την χρήση της μεθόδου ToF-SIMS (Time of Flight –

Secondary Ion Mass Spectrometry). Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου είναι υψηλής τεχνολογίας και μοναδικός στον ευρωπαϊκό χώρο (εικόνα 8.5.1)



Εικόνα 8.5.1 Σύστημα φασματοσκοπίας *Time of Flight – Secondary ion Mass Spectrometry (ToF – SIMS)*

Η αρχή λειτουργίας στηρίζεται στον βομβαρδισμό μίας στερεάς επιφάνειας με πρωτογενή ιόντα (Ga^+) ενέργειας της τάξης των keV. Η ενέργεια μέσω των ατομικών συγκρούσεων μεταφέρεται στα άτομα-στόχους και έτσι πραγματοποιείται η λεγόμενη ‘collision cascade’. Μέρος της ενέργειας μεταφέρεται πίσω στην επιφάνεια με αποτέλεσμα τα άτομα και τα μόρια που βρίσκονται εκεί να ξεπεράσουν την ενέργεια δεσμού της επιφάνειας (surface binding energy). Η επίδραση της σύγκρουσης είναι αρκετά ήπια με αποτέλεσμα ακόμη και μη πτητικά μόρια μάζας της τάξης των 10,000u να αποδεσμευθούν δίχως ή με ελάχιστη κατάτμηση. Τα περισσότερα από τα εκπεμπόμενα μόρια είναι ουδέτερα φορτισμένα, αλλά υπάρχουν και αυτά με θετικό ή αρνητικό φορτίο. Η ανάλυση μάζας των εκπεμπόμενων ιόντων παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες για τη στοιχειακή και μοριακή σύνθεση της επιφάνειας. Τα εκπεμπόμενα μόρια προέρχονται από το πρώτο ή το αμέσως επόμενο επιφανειακό στρώμα γεγονός που υποδεικνύει ότι η συγκεκριμένη τεχνική είναι εξαιρετικά

ευαίσθητη στην ανάλυση επιφανειών των υλικών. Οι διαστάσεις της σύγκρουσης είναι πολύ μικρές και τα σωματίδια εκπέμπονται σε μία περιοχή διαμέτρου ορισμένων nm. Έτσι, η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για micro-ανάλυση πολύ υψηλής ακρίβειας, με την προϋπόθεση βέβαια ότι μπορούν να σχηματιστούν τέτοιες πρωτογενείς ιοντικές ακτίνες υψηλής εστίασης.

Η μέθοδος SIMS είναι ουσιαστικά καταστρεπτική γιατί τα σωματίδια απομακρύνονται από την επιφάνεια. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάβρωση της επιφάνειας με ελεγχόμενο τρόπο, για τη συλλογή πληροφοριών, για την εις βάθος κατανομή των στοιχείων. Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται ευρέως στην ανάλυση λεπτών φιλμ και τη δομή των στρωμάτων. Στοχεύοντας στη συλλογή χημικών πληροφοριών για την αρχική ανεπηρέαστη επιφάνεια, η πρωτογενής δόση ιοντικής πυκνότητας πρέπει να διατηρηθεί σε αρκετά χαμηλά επίπεδα ($<10^{13} \text{ cm}^{-2}$) ώστε να πραγματοποιηθεί μονάχα ένας 'βομβαρδισμός' στην επιφάνεια. Αυτή η τεχνική καλείται στατική 'SIMS mode' και χρησιμοποιείται ευρέως για το χαρακτηρισμό των μοριακών επιφανειών. Στόχος της στατικής SIMS διερεύνησης είναι η ανάλυση της πρωτογενούς, μη τροποποιημένης επιφανειακής σύνθεσης.

Όπως προαναφέρθηκε, η SIMS είναι μία καταστρεπτική τεχνική και έτσι η συνεισφορά των δευτερογενών ιόντων στο φάσμα που πηγάζει από τις ήδη 'βομβαρδισμένες' φασματικές επιφάνειες πρέπει να θεωρηθεί αμελητέα. Η εν μέρει μη καταστρεπτική επιφανειακή ανάλυση είναι δυνατό να επιτευχθεί με την εφαρμογή πολύ μικρών πυκνοτήτων ιοντικών δόσεων. Η επιφανειακή φασματομετρία παρέχει λεπτομερή στοιχειακή και μοριακή πληροφορία για τα εξωτερικά επιφανειακά στρώματα.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των στατικών TOF-SIMS αναλύσεων είναι:

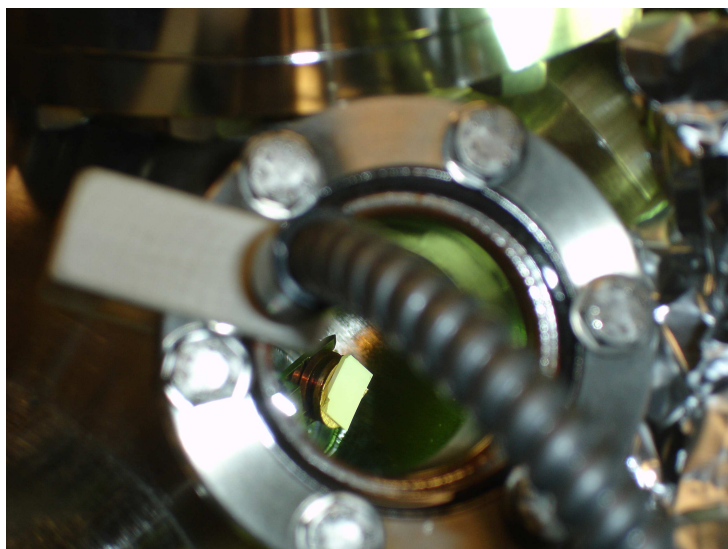
α) Υψηλή ευαισθησία στο εύρος των ppm/ppb για τα μοριακά ιόντα β) Υψηλή ακρίβεια/ανάλυση μάζας και γ) Υψηλό εύρος μάζας

8.5.2 Πειραματική διαδικασία

Το υλικό τα οποίο μελετήθηκε με αυτήν την μέθοδο είναι το υλικό βαφής P4 καθώς επέδειξε την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα έναντι του NO. Επίσης μελετήθηκε και το αντίστοιχο αναφοράς P7, προκειμένου να εντοπιστούν οι διαφορές στην επιφάνεια

του ίδιου υλικού με και χωρίς TiO₂. Τα υλικά αυτά εφαρμόστηκαν σε μικρές γυάλινες πλάκες σύμφωνα με την μέθοδο εφαρμογής και συνθηκοποίησης που ακολουθήθηκε και για τα δείγματα που μελετήθηκαν στο Indooitron (§ 8.1.1). Από τις γυάλινες αυτές πλάκες ένα πού μικρό μέρος (1 cm²) χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση.

Οι TOF-SIMS αναλύσεις διεξήχθησαν στα δείγματα με χρήση μοντέλου ION-TOF IV εξοπλισμένου με 25 keV Ga⁽⁺⁾. Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε θάλαμο πίεσης κάτω των 10⁻⁹ mbar (εικόνα 8.5.2) με συνολική πρωτογενή δόση ενέργειας κατά προσέγγιση 10¹² ιόντα cm⁻² και μέσα στο όριο της στατικής – SIMS ανάλυσης (10¹³ ιόντα cm⁻²). Κάθε (+ve) και (-ve) φάσμα των δειγμάτων προήλθε από μία περιοχή διαστάσεων 250 μm x 250 μm. Επιπλέον, το λιγότερο τρία (+ve) και τρία (-ve) φάσματα προήλθαν από ξεχωριστές χωρικά περιοχές σε κάθε δείγμα.



Εικόνα 8.5.2 Το υπό μελετη δείγμα στο θάλαμο πίεσης < 10⁻⁹ mbar.

Προκειμένου να μελετηθούν οι διαφορές της χημικής σύστασης της επιφάνειας του φωτοκαταλυτικού υλικού κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών διαδικασιών, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από πειράματα στο P4.

α) Αρχικά μελετήθηκε μόνο του το υλικό, υπό κενό και σε καθαρή ατμόσφαιρα (χωρίς την παρουσία ρύπου) β) Στη συνέχεια μελετήθηκε το ίδιο υλικό με την παρουσία αυτήν την φορά NO (200ppbv) στο σύστημα και σε ατμόσφαιρα N₂ γ) Ακολούθησε παρόμοιο πείραμα αλλάζοντας την ατμόσφαιρα αζώτου σε αέρα (80% N₂, 20% O₂) και 20% RH. Με

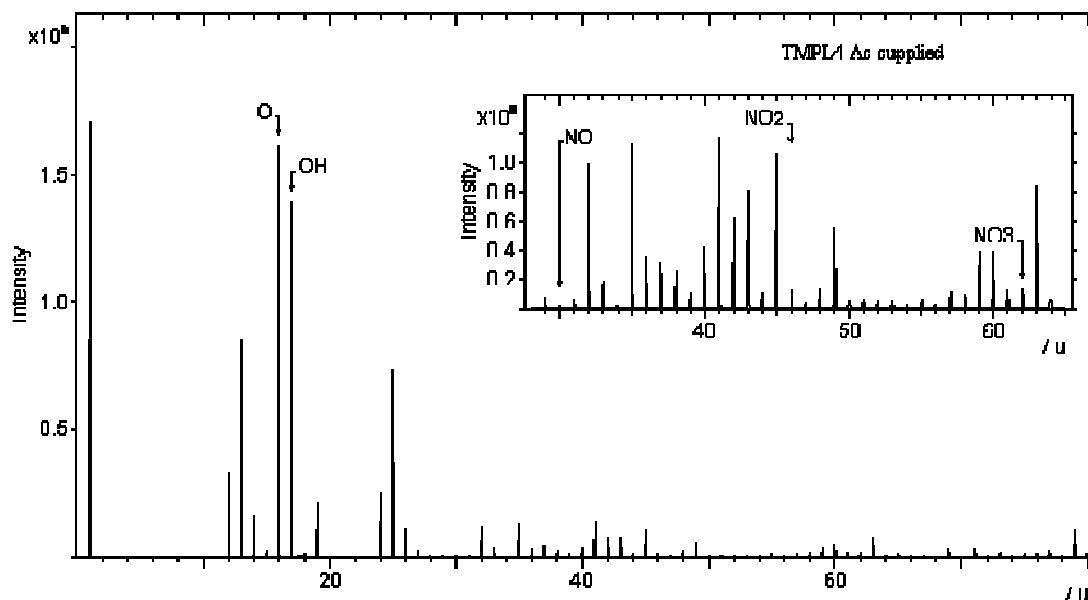
τον ίδιο τρόπο μελετήθηκε η επίδραση των συνθηκών στο σχηματισμό παραπροϊόντων στην επιφάνεια του υλικού δ) Ακόμη έγινε μελέτη της επιφάνειας του υλικού P4 το οποίο έπειτα από το πείραμα φωτοκατάλυσης με NO εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό ε) Τέλος, πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχα πειράματα στο υλικό αναφοράς P7 προκειμένου να εντοπιστούν οι διαφορές στις χημικές μεταβολές στην επιφάνεια που οφείλονται στο TiO₂. Η ακτινοβολία του δείγματος γινόταν με χρήση ενός λαμπτήρα ακτινοβολίας UV (300W), σε απόσταση 10cm από την επιφάνεια του δείγματος με διάρκεια 2h.

8.5.3 Αποτελέσματα μετρήσεων

Η στοιχειακή ανάλυση των δύο επιφανειών (P4, P7) ανίχνευσε τα παρακάτω στοιχεία: Al, Li, Si, Ca, Mg, Ti (και για τα δύο υλικά). Έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον το γεγονός ότι το P7 περιέχει ίχνη τιτανίου το οποίο υπολογίζεται γύρω στο 5% της ποσότητας που περιέχεται στο P4.

Τα αποτελέσματα της φασματικής ανάλυσης των συστατικών NO_x στην επιφάνεια του δείγματος (από αρνητικό ιοντικό φάσμα) πριν και μετά την έκθεση σε UV και NO_x είναι τα ακόλουθα:

1) P4: Στο σχήμα 8.5.1 δίνεται το φάσμα ανάλυσης στην επιφάνεια του P4 όταν αυτό μελετήθηκε μόνο του υπό κενό (χωρίς παρουσία NO, UV και αέρα). Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν κορυφές NO/NO₂/ NO₃ στο φάσμα. Άρα οποιαδήποτε κορυφή από αυτές τις ενώσεις παρατηρηθεί κατά τη διάρκεια των πειραμάτων γνωρίζουμε ότι δεν προϋπάρχει στο υλικό.



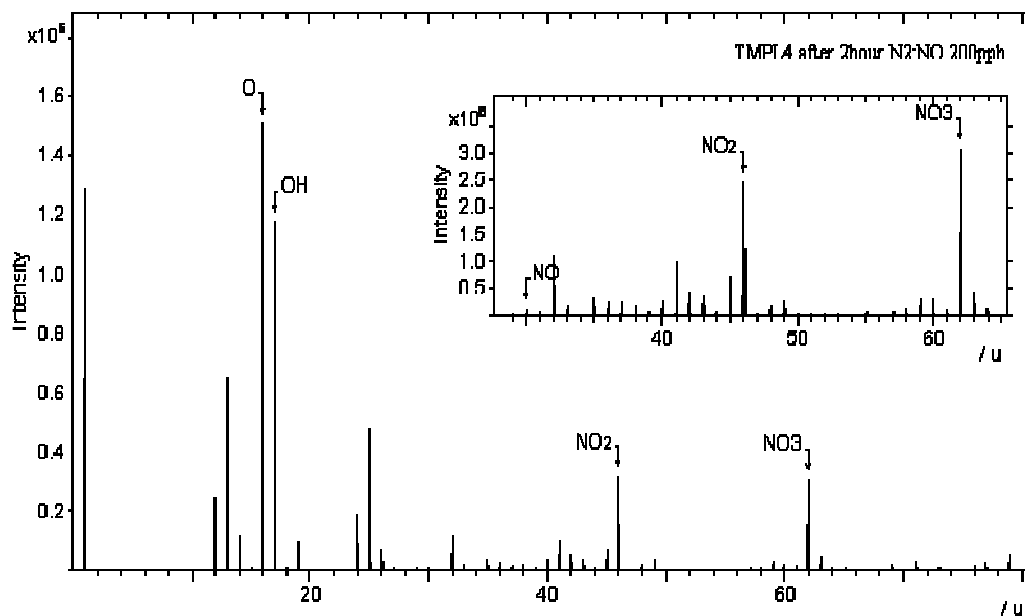
Σχήμα 8.5.1 Φάσμα επιφάνειας υλικού P4 (χωρίς να έχει πραγματοποιηθεί πείραμα)

2) P4+ UV +NO/ N₂

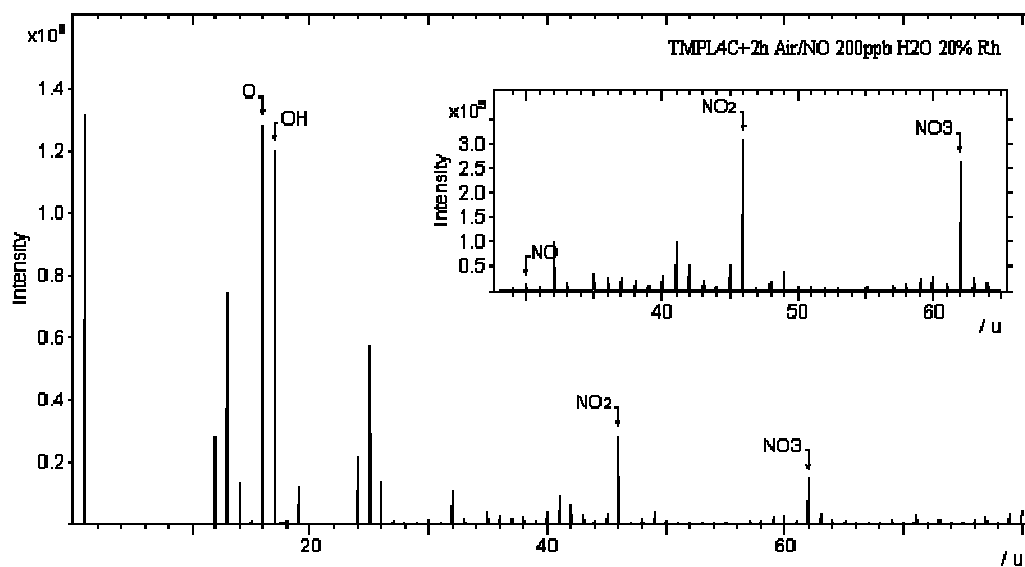
Στο σχήμα 8.5.2 δίνεται το φάσμα ανάλυσης στην επιφάνεια του P4 όταν αυτό μελετήθηκε παρουσία 200ppbv NO, σε ατμόσφαιρα N₂ και ακτινοβολήση 2h. Παρατηρούμαι ξεκάθαρα τον σχηματισμό NO₂/ NO₃ στο φάσμα, γεγονός που επιβεβαιώνει τον προτεινόμενο μηχανισμό οξείδωσης του NO προς NO₂ και τελικό προϊόν NO₃ (αντίδραση 8.2.1)

3) P4+ UV +NO/Αέρας (80% N₂, 20% O₂), /20% RH

Στο σχήμα 8.5.3 δίνεται το φάσμα ανάλυσης στην επιφάνεια του P4 όταν αυτό μελετήθηκε παρουσία 200ppbv NO, σε ατμόσφαιρα 80% N₂, 20% O₂, 20% RH και ακτινοβολήση 2h. Παρατηρούμαι ξεκάθαρα το σχηματισμό NO₂/ NO₃ στο φάσμα. Στην περίπτωση αυτή η ένταση της κορυφής του NO₃ είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του πειράματος μόνο σε N₂.



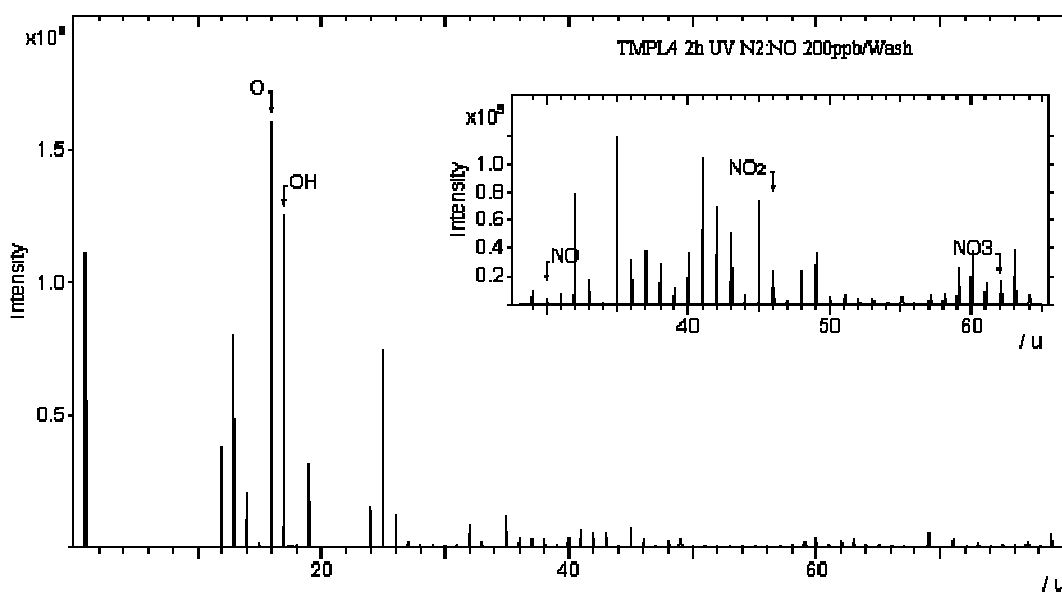
Σχήμα 8.5.2 Φάσμα επιφάνειας υλικού P4 μετά το πείραμα με 200ppb NO, σε N₂, έπειτα από 2h ακτινοβολίας



Σχήμα 8.5.3 Φάσμα επιφάνειας υλικού P4 μετά το πείραμα με 200ppb NO, 80% N₂, 20% O₂, 20% RH έπειτα από 2h ακτινοβολίας

4) P4+ UV + NO/ N₂ εκπλήθηκε σε H₂O

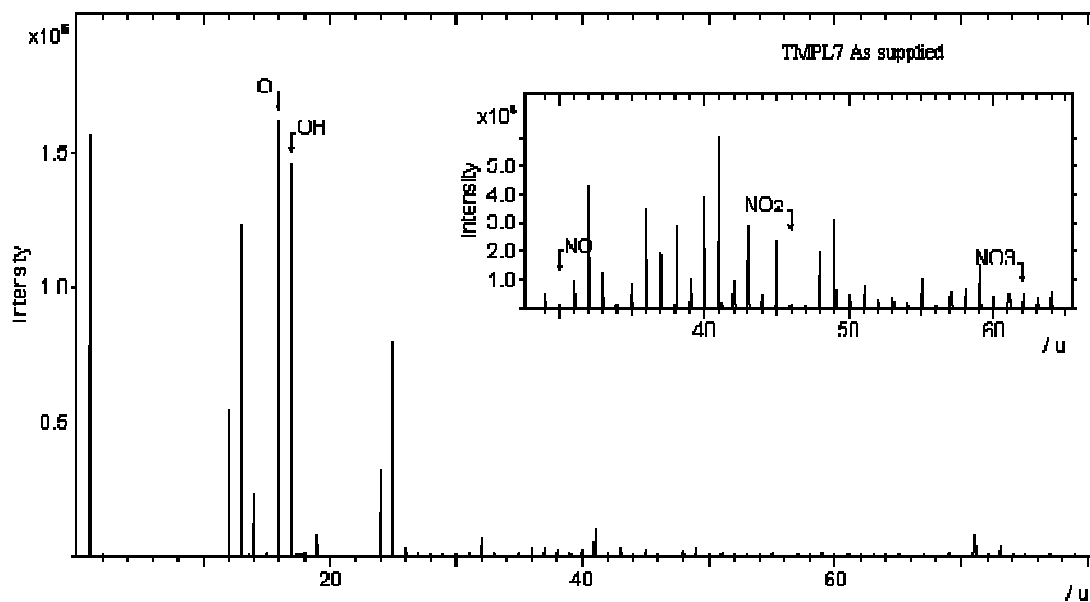
Σε συνέχεια του πειράματος 2 (P4 παρουσία 200ppbv NO, σε ατμόσφαιρα N₂ και ακτινοβολία 2h) η επιφάνεια εκπλύθηκε με απιονισμένο H₂O. Στο σχήμα 8.5.4 δίνεται το φάσμα ανάλυσης στο οποίο παρατηρούμε ξεκάθαρα ότι τα μέγιστα των NO₂/ NO₃ τα οποία είχαν εμφανιστεί στο σχήμα 8.5.2 μειώθηκαν σημαντικά.



Σχήμα 3.5.4 Φάσμα επιφάνειας υλικού P4 μετά το πείραμα με 200ppbv NO, σε N₂, έπειτα από 2h ακτινοβολίας και εν συνεχεία έκπλυσης του με H₂O

5) P7

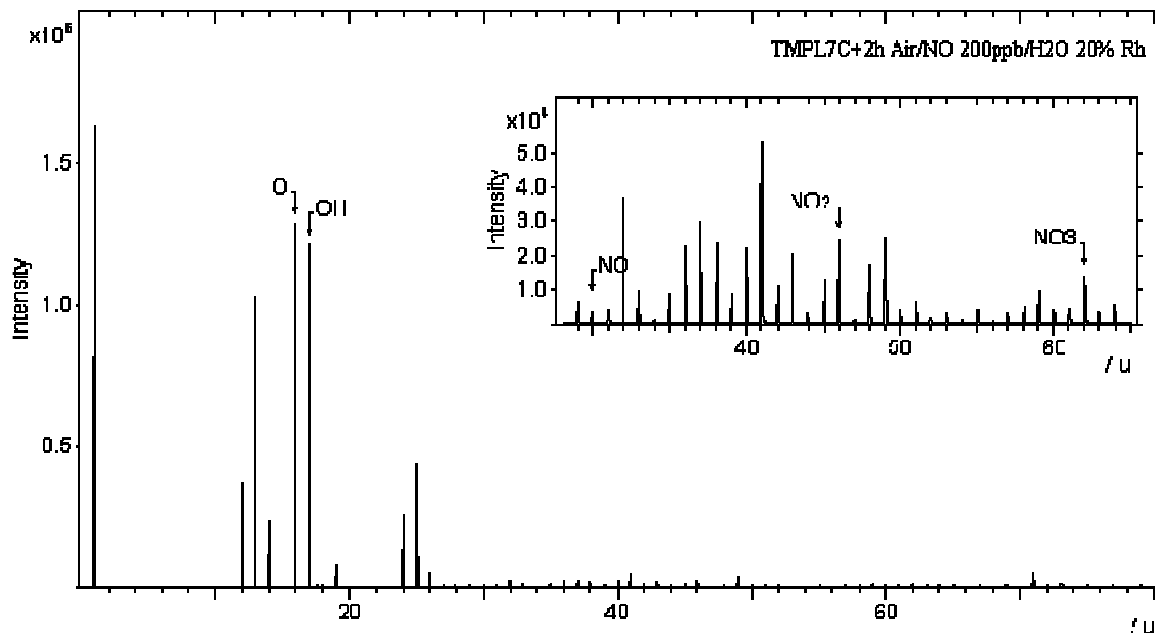
Στο σχήμα 8.5.5 δίνεται το φάσμα ανάλυσης στην επιφάνεια του P7 όταν αυτό μελετήθηκε μόνο του υπό κενό (χωρίς παρουσία NO, UV και αέρα). Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν κορυφές NO/NO₂/ NO₃ στο φάσμα. Άρα οποιαδήποτε κορυφή από αυτές τις ενώσεις παρατηρηθεί κατά τη διάρκεια των πειραμάτων γνωρίζουμε ότι δεν προϋπάρχει στο υλικό.



Σχήμα 8.5.5 Φάσμα επιφάνειας υλικού P7 (χωρίς να έχει πραγματοποιηθεί πείραμα)

6) P7+ UV +NO/Αέρας (80% N₂, 20% O₂), /20% RH

Στο σχήμα 8.5.6 δίνεται το φάσμα ανάλυσης στην επιφάνεια του P7 όταν αυτό μελετήθηκε παρουσία 200ppbv NO, σε ατμόσφαιρα 80% N₂, 20% O₂, 20% RH και ακτινοβόληση 2h. Παρατηρούμε το σχηματισμό NO₂/ NO₃ στο φάσμα αλλά σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα από το αντίστοιχο του P4 (<10% αυτών στο P4).



Σχήμα 8.5.6 Φάσμα επιφάνειας υλικού P7 μετά το πείραμα με 200ppbv NO, 80% N₂, 20% O₂, 20% RH έπειτα από 2h ακτινοβολίας

3.5.4 Συμπεράσματα μετρήσεων με χρήση ToF-SIMS

- Επικυρώνεται ο προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμός φωτοξειδωσης του NO προς NO₂/NO₃ στην επιφάνεια φωτοκαταλυτικών υλικών.
- Τόσο η φωτοξείδωση του NO που παρατηρήθηκε στο ξηρό N₂ όσο και αυτή στον υγρό αέρα (συγκρίνοντας τα δείγματα 2 και 3) είναι ξεκάθαρα διαφορετικές αποδεικνύοντας μία ενδεχόμενη διαφοροποίηση των νιτρικών ιόντων που εναποτίθενται στην επιφάνεια των υλικών, κάτω από διαφορετικές συνθήκες υγρασίας.
- Η έκπλυση λοιπόν, βοήθησε στην αποτελεσματική αφαίρεση των νιτρικών ιχνών κάτι που είχε διαπιστωθεί και με τη θεωρητική και πειραματική προσέγγιση υπολογισμού νιτρικών στην επιφάνεια των υλικών (§ 8.4.6).

- Η παρουσία κορυφών NO₂/NO₃ (έστω και πολύ μικρών) στο P7 οφείλεται στην ύπαρξη μικρής ποσότητας TiO₂ στο υλικό. Όπως είναι γνωστό όλα τα χρώματα περιέχουν στην σύνθεσή τους TiO₂ για λόγους καλύτερης εφαρμογής αλλά και φωτεινότητας του χρώματος.
- Ανάλυση όμοιων δειγμάτων για την απόκτηση του φάσματος των θετικών ιόντων έδειξε ξεκάθαρα την παρουσία CaNO₃(+) ιόντων στα δείγματα 2 και 3 υποστηρίζοντας την ιδέα ότι το NO_x αντιδρά στην επιφάνεια για το σχηματισμό πρωτογενούς Ca(NO₃)₂.

Περαιτέρω μελέτη των υλικών με μεγαλύτερο αριθμό πειραμάτων και συνθηκών κρίνεται απαραίτητη για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων σχετικά με τον τρόπο δράσης των συνθετικών των υλικών και των περιβαλλόντων συνθηκών στην αποδόμηση χημικών ενώσεων.

8.6 Συμπεράσματα μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας μελέτης

Σκοπός της μεγαλύτερης εργαστηριακής κλίμακας, ήταν η περαιτέρω μελέτη επιλεγμένων υλικών καθώς και των υλικών τύπου Γ σε περιβαλλοντικές συνθήκες οι οποίες είναι πλησιέστερες τις πραγματικές. Εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών σε μεταβολές παραμέτρων τις θερμοκρασία, υγρασία, αρχική συγκέντρωση ρύπου, ένταση ακτινοβολίας καθώς και μείγματος χημικών ενώσεων. Σκοπός της μεγαλύτερης κλίμακας μελέτης ήταν ο προσδιορισμός πιθανόν παραπροϊόντων κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία.

Συνοψίζοντας τα συμπεράσματα των αποτελεσμάτων των παραπάνω πειραμάτων μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- Όλοι οι τύποι υλικών (Α, Β και Γ) που μελετήθηκαν στη μεγαλύτερη εργαστηριακή κλίμακα παρουσίασαν ισχυρή φωτοκαταλυτική δράση ως προς την αποδόμηση του NO. Δεν ισχύει το ίδιο για τα υλικά που δεν περιείχαν στην σύνθεσή τους TiO₂ (blanks). Την ισχυρότερη φωτοκαταλυτική δράση εμφάνισε το καθαρό TiO₂ (υλικό

T). Από τα υλικά βαφής το P4 (styrene acrylic paint), ενώ από τα τσιμεντοειδή B1 και B2 και τα δυο εμφάνισαν σημαντική φωτοδραστικότητα έναντι του NO

- Η δραστικότητα όλων των υλικών ως προς το NO₂ υπήρξε περιορισμένη λόγω ισχυρής φυσικής προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του υλικού
- Κάτω από συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (50% RH, 20°C) τα υλικά δεν παρουσίασαν φωτοκαταλυτική δραστικότητα ως προς την απομάκρυνση βενζολίου και τολουολίου.
- Με την ελάττωση τις σχετικής υγρασίας στο 20%, παρατηρείται ενεργοποίηση της φωτοκαταλυτικής δράσης για το τολουόλιο και ασθενέστερα για το βενζόλιο. Η ισχυρότερη προσρόφηση του τολουολίου στο TiO₂ συγκριτικά με το βενζόλιο, καθώς και η υψηλότερη σταθερά αντίδρασης του με τις ·OH αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες της μεγαλύτερης αποδόμησης του έναντι του βενζολίου.
- Το NO₂ που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO αποτελεί κατά κύριο λόγο προϊόν της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας και σε μικρότερο βαθμό προϊόν της απευθείας οξείδωσης του NO στην αέρια φάση από το O₂. Εν συνεχεία το NO₂ φωτοκαταλύεται από το σύστημα.
- Το NO που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της φωτοαποδόμησης του NO₂ δεν αποτελεί προϊόν της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, αλλά φωτόλυσης του NO₂ από την ακτινοβολία (hν). Εν συνεχεία το παραγόμενο NO φωτοκαταλύεται από το υλικό.
- Ο σχηματισμός O₃ κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO είναι πολύ μικρός ενώ στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του NO₂ παρουσιάζεται περισσότερο αυξημένος. Η παρουσία του O₃ δε σχετίζεται με τη φωτοκαταλυτική διεργασία αποδόμησης είτε του NO είτε του NO₂, αλλά να αποτελεί προϊόν των αντιδράσεων φωτόλυσης του NO₂. Επίσης η παρουσία του σχετίζεται με την οργανική σύνθεση των υλικών η οποία έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία οργανικών παραπροϊόντων στην αέρια φάση του συστήματος τα οποία ευνοούν τις αντιδράσεις σχηματισμού O₃.
- Με την επίδραση της ακτινοβολίας UV στα υλικά εκλύονται στην αέρια φάση του συστήματος ποσότητες φορμαλδεΐδης, ακεταλδεΐδης και ακετόνης ως αποτέλεσμα

της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 στα οργανικά συνθετικά των υλικών αλλά και τις αέριας φάσης. Για το λόγο αυτό ανάλογα με τη χημική σύσταση του υλικού και την παρουσία ή όχι οργανικών ενώσεων στην αέρια φάση, η συγκέντρωση των εκπεμπόμενων καρβονυλικών ενώσεων μεταβάλλεται.

- Ο σχηματισμός των οργανικών παραπροϊόντων σχετίζεται άμεσα με την παρουσία και την φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 . Σε πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν α) χωρίς την παρουσία TiO_2 στο υλικό (blank υλικά) β) παρουσία μόνο των ρύπων (χωρίς υλικό) και γ) μη ενεργοποίησης της ακτινοβολίας UV η συγκέντρωση των ενώσεων αυτών ήταν πολύ μικρή. Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η παρουσία των καρβονυλικών ενώσεων στο σύστημα αποτελεί προϊόν φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 με τα συνθετικά του υλικού.
- Οι μεταβολές της σχετικής υγρασίας, της θερμοκρασίας και της έντασης UV ακτινοβολίας επιδρούν σημαντικά στην παρουσία των οργανικών παραπροϊόντων. Αυξάνοντας τις τιμές RH από 20% σε 50% (23°C , τολουόλιο) σχεδόν διπλασιάζονται οι συγκεντρώσεις των οξυγονούχων ενώσεων, ενώ αυξάνοντας τη θερμοκρασία από 23°C σε 40°C και διατηρώντας σταθερή την RH (20%) σχεδόν τετραπλασιάζονται. Αυξητική είναι η πορεία και στην περίπτωση που αυξηθεί η ένταση της ακτινοβολίας από 4.82 W m^{-2} στο κέντρο του δείγματος, σε 6.55 W m^{-2} .
- Η αύξηση των επιπέδων της υγρασίας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα δρα παρεμποδιστικά στη φωτοοξειδωση του NO. Η παρεμποδιστική δράση της υγρασίας οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνοντας τα επίπεδά της στο σύστημα, περισσότερα μόρια νερού προσροφώνται στην επιφάνεια του υλικού τα οποία σε συνδυασμό με τη χαμηλή συγκέντρωση ρύπου στο σύστημα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ανταγωνιστικότητας με τα μόρια των ρύπων για τις ενεργές θέσεις στον καταλύτη.
- Η μείωση της επιφάνειας του υλικού από 4 m^2 στα 2 m^2 μέσα στον ίδιο θάλαμο των 30 m^3 φαίνεται να έχει ισχυρή επίδραση στο ρυθμό φωτοαποδόμησης του NO και του NO_2 , λόγω μείωσης των ενεργών θέσεων στις οποίες λαμβάνει χώρα η φωτοαποδόμηση του NO_x στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

- Με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης NO αυξάνεται σημαντικά η ταχύτητα φωτοκατάλυσης του. Αντίθετα, στην περίπτωση της μελέτης φωτοοξειδωσης του NO παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων τολουολίου παρατηρήθηκε ελάττωση της ταχύτητας φωτοκατάλυσης του.
- Σε μελέτη μείγματος χημικών ενώσεων, διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του NO ενισχύει τη φωτοαποδόμηση του τολουολίου. Η συνεργική δράση του NO οφείλεται στον σχηματισμό $\cdot\text{OH}$ κατά τη φωτοοξειδωση του. Αντίθετα η παρουσία τολουολίου δεν έχει ελαφρά παρεμποδιστική επίδραση στο ρυθμό φωτοκατάλυσης του NO, διότι τα μόρια του τολουολίου δρουν ανταγωνιστικά με εκείνα του NO ως προς την κατάληψη ενεργών θέσεων στον καταλύτη.
- Η παρουσία του βενζολίου ή του τολουολίου στην αέρια φάση αυξάνει το ρυθμό σχηματισμού του NO_2 στην αέρια φάση συγκριτικά με την παρουσία μόνο του NO στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Η κάλυψη ενεργών θέσεων από τις οργανικές ενώσεις καθώς και ο ανταγωνισμός ως τις $\cdot\text{OH}$ δρουν ανασταλτικά στη φωτοαποδόμηση του σχηματιζόμενου NO_2 .
- Η ισχυρή φωτοοξειδωση του NO που επιτυγχάνεται με την επίδραση ακτινοβολίας 4.82 W m^{-2} , παρατηρήθηκε και με συνολική ακτινοβολία μικρότερη 1.55 W m^{-2} δηλαδή δε φαίνεται να επηρεάζεται από τις μεταβολές της έντασης της ακτινοβολίας. Όταν λοιπόν σε μια συννεφιασμένη ημέρα η ένταση της ακτινοβολίας είναι 1.58 W m^{-2} , γίνεται αντιληπτό ότι το υλικό μπορεί να ενεργοποιηθεί και να αποδώσει υψηλές ταχύτητες φωτοκατάλυσης ακόμα και σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού του φυσικού περιβάλλοντος.
- Η επίδραση της ελάττωσης της περιεκτικότητας του TiO_2 στην αποδόμηση των NO_x είναι σημαντική καθώς μειώνοντας κατά το ήμισυ την περιεκτικότητά του στο υλικό μειώνεται περίπου στο 1/5 ο ρυθμός και η ταχύτητα φωτοκατάλυσης των παραπάνω ρύπων.
- Υλικά με την ίδια ακριβώς σύσταση, αλλά χωρίς να είναι επεξεργασμένα με TiO_2 δεν επηρεάζουν τη συγκέντρωση του NO, ενώ για το NO_2 δρουν απλά ως μέσο φυσικής προσρόφησης του ρύπου χωρίς να υφίσταται φωτοχημική αντίδραση.
- Η συγκέντρωση των $\cdot\text{OH}$ στον περιβαλλοντικό θάλαμο κατά τη μελέτη φωτοοξειδωσης τολουολίου υπολογίστηκε σε $[\text{OH}] = 3.1 \times 10^6 \text{ mol cm}^{-3}$.

Γνωρίζοντας ότι στην ατμόσφαιρα η συγκέντρωση των OH ριζών κυμαίνεται από $\sim 10^5 - 10^7 \text{ mol cm}^{-3}$ ανάλογα με την γεωγραφική περιοχή συμπεραίνουμε ότι το υπό μελέτη φωτοκαταλυτικό υλικό είναι ικανό να παράγει συγκέντρωση $\cdot\text{OH}$ σε επίπεδα αντίστοιχα με τα ατμοσφαιρικά, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στην οξείδωση οργανικών ρύπων.

- Οι διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα στα νιτρικά ιόντα που αναμένουμε να σχηματιστούν βάσει των αντιδράσεων φωτοκατάλυσης και στα νιτρικά ιόντα που πραγματικά σχηματίστηκαν είναι μικρές και μπορεί να αποδοθούν σε απώλειες κατά τη διαδικασία ανάκτησης των νιτρικών από την επιφάνεια, αλλά και στο σφάλμα της μεθόδου ανάλυσης. Η ποσότητα των νιτρικών που σχηματίζονται από την φωτοοξείδωση των NO_x ακολουθεί τη σειρά φωτοδραστικότητας των υλικών. Όσο πιο ισχυρά φωτοκαταλυτικό είναι το υλικό, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων.

9. Πραγματικής κλίμακας μελέτες

Η μικρή και μεγαλύτερη εργαστηριακής κλίμακας μελέτη βοήθησαν σημαντικά στη μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων συγκεκριμένων δομικών υλικών και το πως αυτά συμπεριφέρονται κάτω από ελεγχόμενες πειραματικές συνθήκες. Παρά το γεγονός ότι οι συνθήκες των πειραμάτων και κυρίως της θερμοκρασίας (T), της υγρασίας (RH) και της συγκέντρωσης των ρύπων ήταν πολύ κοντά τις πραγματικές δε μπορεί να εκτιμηθεί με βεβαιότητα η απόδοσή της κάτω από πραγματικές συνθήκες περιβάλλοντος, όπου οι παράγοντες που επιδρούν στο υλικό είναι πολλοί περισσότεροι από τους προαναφερθέντες. Για το λόγο αυτό επελέγησαν 2 υλικά για εφαρμογή και μελέτη κάτω από πραγματικές συνθήκες. Κριτήριο της επιλογής των υλικών αποτέλεσαν τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων.

Πραγματοποιήθηκαν 2 πραγματικής κλίμακας μελέτες. Η πρώτη αφορούσε την εφαρμογή του υλικού B1 (Renocolor) σε ένα πιλοτικό πεδίο αποτελούμενο από 3 αστικές χαράδρες (street canyon) ενώ η δεύτερη την εφαρμογή του υλικού P4 στην οροφή υπόγειου σταθμού αυτοκινήτων. Σκοπός των πειραμάτων ήταν κατά πρώτο λόγο να μελετηθεί αν τα υλικά διατηρούν τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες κάτω από τις πολύπλοκες περιβαλλοντικές συνθήκες και εφόσον αυτό ισχύει να μελετηθεί κατά πόσο τα πειραματικά αποτελέσματα προσεγγίζουν τα αποτελέσματα των πραγματικών συνθηκών.

9.1 Εφαρμογή φωτοκαταλυτικού υλικού σε πιλοτικές αστικές χαράδρες

Η κατασκευή πιλοτικών αστικών χαραδρών και η εφαρμογή του υλικού B1 (Renocolor) σε αυτά είχε ως σκοπό την εκτίμηση των αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων του υλικού σε δρόμους με τυπική για αστικές περιοχές γεωμετρία και κάτω από πραγματικά περιβαλλοντικά και κλιματολογικά φαινόμενα.

9.1.1 Περιγραφή πιλοτικού πεδίου

Το πιλοτικό πεδίο κατασκευάστηκε σε μια έκταση 40 x 40 m στις εγκαταστάσεις της εταιρίας τσιμεντοειδών υλικών Italcementi Group, στην περιοχή Guerville περίπου 40 χλμ. δυτικά του από το Παρίσι (εικόνα 9.1)

Το πεδίο αποτελείτο από τρεις σειρές αστικών χαραδρών σε κλίμακα 1:5. Προκειμένου να κατασκευαστούν οι αστικές χαραδρες χρησιμοποιήθηκαν 4 παράλληλες σειρές από κλωβούς μεταφοράς προϊόντων (containers). Ο λόγος πλάτος / ύψος (aspect ratio) ήταν 0.4 ενώ είχαν γεωμετρικά χαρακτηριστικά: 19 m-μήκος, 5.2 m-ύψος και 2.44 m- πλάτος. Στη δεύτερη κατά σειρά αστική χαραδρα ('δρόμος') τοποθετήθηκαν πλάκες οι οποίες κάλυψαν και τις δυο πλευρές της και οι οποίες είχαν επικαλυφθεί με το υπό μελέτη υλικό (B1). Τα τοιχώματα της τρίτης κατά σειρά χαραδρας καλύφθηκαν με πλάκες οι οποίες είχαν επεξεργαστεί με το υλικό B1, αλλά χωρίς αυτό να περιέχει TiO_2 (πεδίο αναφοράς).

Τα τοιχώματα του πρώτου δρόμου δεν καλύφθηκαν από κάποιο υλικό. Η παρουσία του είχε ως σκοπό τη διατήρηση της γεωμετρικής συμμετρίας στο πιλοτικό πεδίο. Το έδαφος στο οποίο κατασκευάστηκε το πεδίο μελέτης επεξεργάστηκε με ασβέστη και τσιμέντο σε βάθος 35cm ενώ επιφανειακά καλύφθηκε με χαλίκι και πίσσα.

Ο προσανατολισμός του πεδίου ήταν 52.24° από τον βορρά (B-BA). Η επιλογή του προσανατολισμού του πεδίου βασίστηκε σε 2 κυρίως παράγοντες: α) μεγαλύτερη δυνατή διάρκεια ηλιοφάνειας στα τοιχώματα και β) μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό ανέμου με διεύθυνση κάθετη στα τοιχώματα. Από την επεξεργασία των μετεωρολογικών δεδομένων, αντίστοιχων χρονικών περιόδων της περιοχής, αποφασίστηκε η τοποθέτηση των αστικών χαραδρών με προσανατολισμό B-BA προκειμένου να πληρούνται στο μέγιστο δυνατό οι παραπάνω προϋποθέσεις (Maggos et al. 2007(c)).



(α)



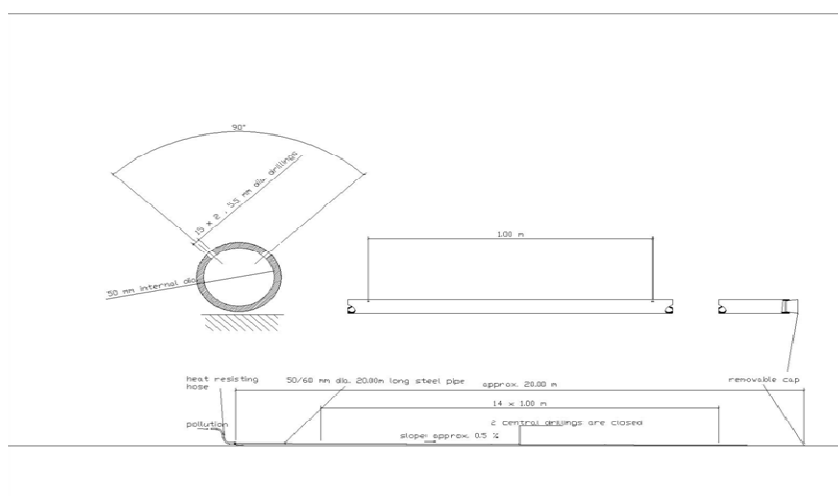
(β)

Εικόνα 9.1.1 α, β Πιλοτικό πεδίο αποτελούμενο από 3αστικές χαράδρες (κλίμακα. 1:5)

9.1.2 Εξοπλισμός πιλοτικού πεδίου

Η διοχέτευση ρύπων στους ‘δρόμους’ έγινε με την χρήση μηχανής καύσης βενζίνης. Η εξάτμιση της μηχανής ήταν συνδεδεμένη με ένα 19.2 m σιδερένιο σωλήνα, πάνω στον οποίο ανοίχτηκαν 14 οπές διαμέτρου 5mm. Ο υπολογισμός της διαμέτρου, του αριθμού αλλά και των σημείων ανοίγματος των οπών σχεδιάστηκε με βάση την ομοιόμορφη

κατανομή των εκπομπών των καυσαερίων στον υπό μελέτη 'δρόμο'. Επίσης, έγιναν δυο ακόμη οπές διαμέτρου 12 mm (P1, P0) στο μπροστινό τμήμα και στη μέση ακριβώς του σωλήνα, από τις οποίες λάμβαναν χώρα οι μετρήσεις χημικών και φυσικών χαρακτηριστικών των καυσαερίων (συγκέντρωση ρύπων, ταχύτητα, θερμοκρασία) (σχήμα 9.1.1). Για τις μετρήσεις των ανόργανων συστατικών (NO_x, SO₂, CO₂, CO) των καυσαερίων χρησιμοποιήθηκε αυτόματος αναλυτής HORIBA PG-250, ενώ για τις μετρήσεις των οργανικών (βενζολίου και ολικών πτητικών υδρογονανθράκων) ο φορητός αέριος χρωματογράφος PE Photovac. Για τις μετρήσεις της ταχύτητας και της θερμοκρασίας των καυσαερίων χρησιμοποιήθηκε το σύστημα ισοκινητικής μελέτης αερίων Flowtest TCR Tecora. Οι μετρήσεις της χημικής σύστασης των καυσαερίων πραγματοποιήθηκαν στην οπή στη μέση του σωλήνα, ενώ οι μετρήσεις ταχύτητας και θερμοκρασίας στις οπές στην αρχή και στη μέση του σωλήνα. Με τον παραπάνω εξοπλισμό διασφαλίστηκε ο έλεγχος των εκπομπών των καυσαερίων μέσα στο υπό μελέτη 'δρόμο'.



Σχήμα 9.1.1 Σχέδιο σωλήνα διοχέτευσης καυσαερίων στους υπό μελέτη δρόμους

Για τη συνεχή μέτρηση των επιπέδων των ρύπων μέσα στους 'δρόμους' χρησιμοποιήθηκαν 2 αναλυτές NO_x τύπου AC32M Environment s.a chemiluminescence's. Οι δυο αναλυτές τοποθετήθηκαν στην μέση των τοίχων του υπό μελέτη δρόμου και σε ύψος 80 cm από το έδαφος. Το ύψος που τοποθετήθηκαν οι εισαγωγείς του δείγματος αντιστοιχεί στο ύψος της αναπνοής ενός μέσου ανθρώπου σε μια πραγματική αστική χαράδρα. Στην οροφή του

‘τοιχού’ (πάνω μέρος κλωβού) τοποθετήθηκαν αναλυτές NO_x (API 200A Teledyne NO_x chemiluminescence’s) και O₃ (41M Environment s.a) για τη μέτρηση των τιμών υποβάθρου. Οι μετρήσεις αυτές κρίνονται ιδιαίτερα σημαντικές προκειμένου να μπορεί να υπολογιστεί η τιμή του ρύπου που προέρχεται από την πηγή χωρίς την επίδραση των τιμών υποβάθρου (εικόνα 9.1.2 α-δ).



(α)



(β)



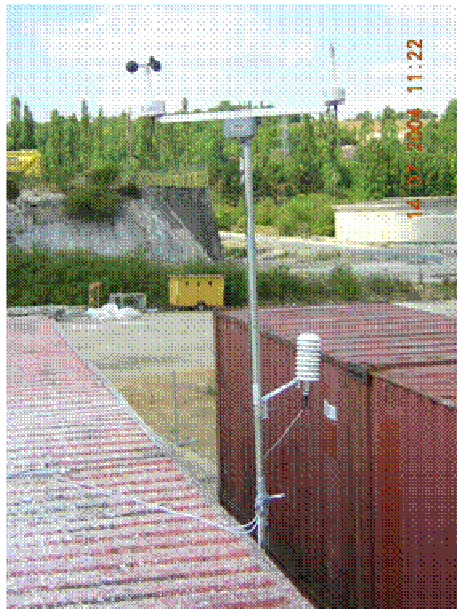
(γ)



(δ)

Εικόνα 9.1.2(α-δ) Εξοπλισμός πιλοτικού πεδίου

Για τη μέτρηση των μετεωρολογικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε μετεωρολογικός σταθμός ο οποίος τοποθετήθηκε στο πάνω μέρος του κλωβού και σε ύψος περίπου 3m από το έδαφος. Οι παράμετροι οι οποίοι μετρήθηκαν ήταν διεύθυνση ανέμου, ταχύτητα, θερμοκρασία, υγρασία και ηλιακή ακτινοβολία (εικόνα 9.1.3α, β)



(α)



(β)

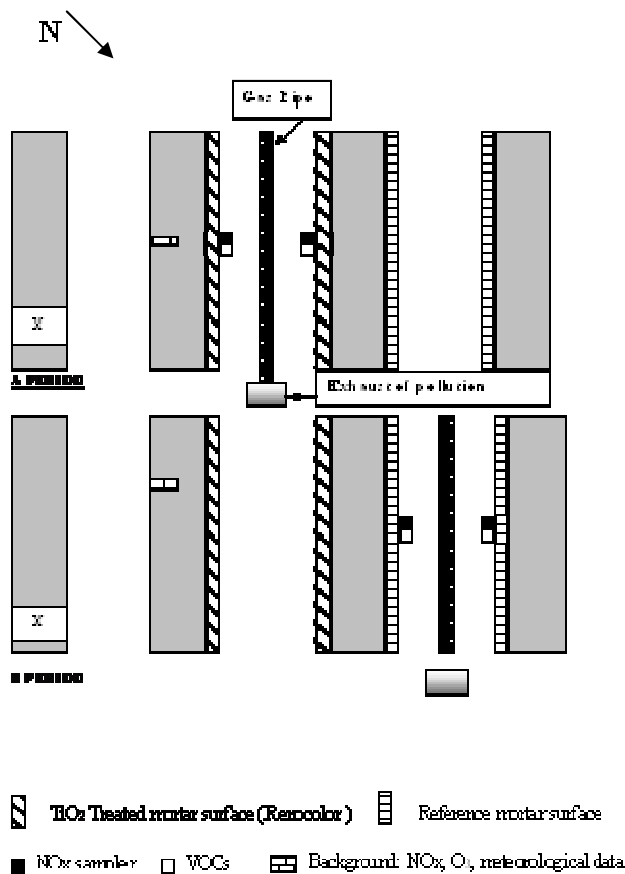
Εικόνα 9.1.3^α, β. Μετεωρολογικός ιστός πεδίου

9.1.3 Πρωτόκολλο δειγματοληψίας

Η αρχή μετρήσεως των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού στο πιλοτικό πεδίο ήταν η διαφορά των επιπέδων ρύπανσης ανάμεσα στο ‘δρόμο’ με το TiO_2 και στο δρόμο αναφοράς. Για το λόγο αυτό οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε δυο χρονικές περιόδους:

1^η περίοδος: 9/7 – 11/8 2004. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου η πηγή ρύπανσης και οι μετρήσεις των NO_x λάμβαναν χώρα στον ‘δρόμο’ ο οποίος ήταν καλυμμένος με το υλικό που περιείχε το TiO_2 .

2^η περίοδος: 11/8 – 11/8-3/9 2004. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου η πηγή ρύπανσης και οι μετρήσεις των NO_x λάμβαναν χώρα στον ‘δρόμο’ αναφοράς (υλικό χωρίς επεξεργασία με TiO_2). Κατά τη διάρκεια της δεύτερης περιόδου η πρώτη σειρά των κλωβών, στον οποίον τα τοιχώματα δεν έχει εφαρμοσθεί υλικό, μεταφέρθηκε και εγκαταστάθηκε κατάλληλα ώστε η συμμετρία των δρόμων να είναι ίδια με της πρώτης περιόδου (σχήμα 9.1.2)



Σχήμα 9.1.2 Διάταξη πιλοτικού πεδίου στις δυο περιόδους μετρήσεων

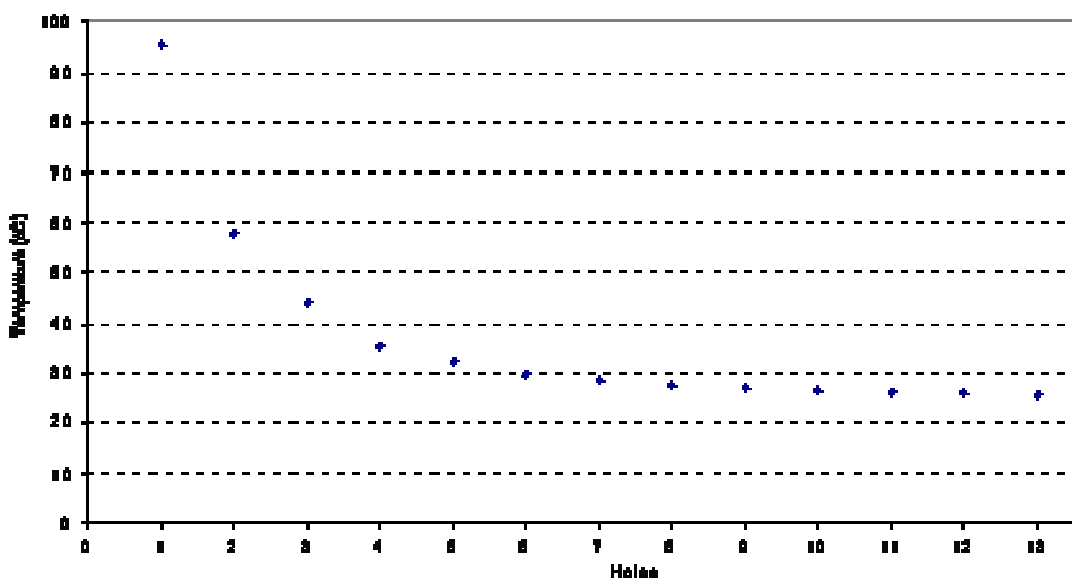
9.1.4 Αποτελέσματα μετρήσεων

9.1.4.1 Εκτίμηση επίδρασης της πηγής ρύπων

Η σταθερότητα των εκπομπών της πηγής ρύπων και η ομοιόμορφη κατανομή τους στο 'δρόμο' αποτελούν ένα σημαντικό παράγοντα επίδρασης στη μέτρηση της αποτελεσματικότητας του υλικού να απομακρύνει φωτοκαταλυτικά του ρύπους. Για το λόγο αυτό μελετήθηκαν οι παράγοντες που επιδρούν στην εκπομπή των ρύπων από την πηγή καθώς και η χημική τους σύσταση.

➤ Θερμοκρασία καυσαερίων

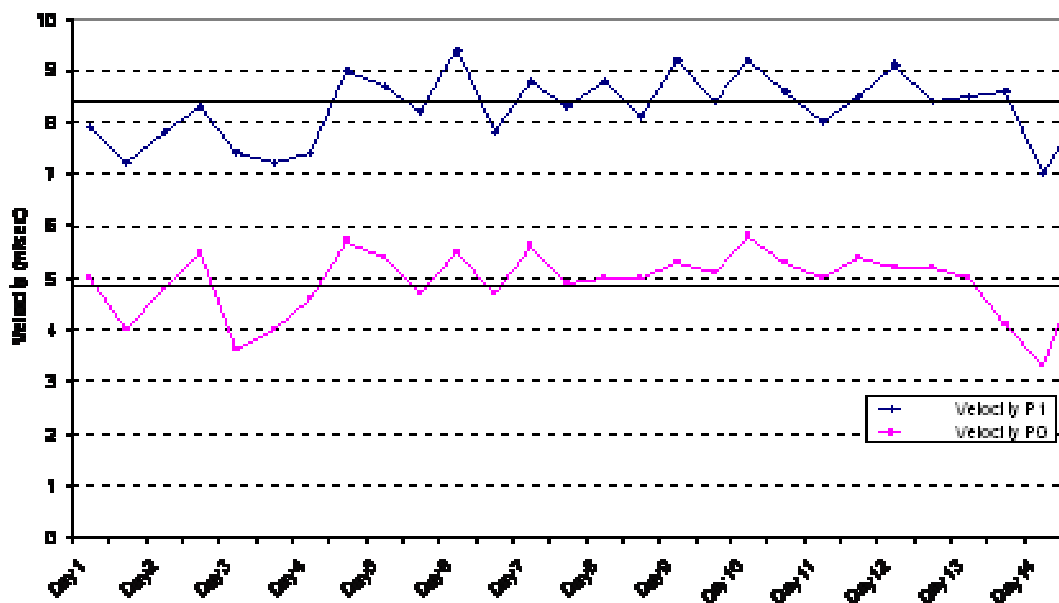
Στο σχήμα 9.1.3 παρουσιάζεται η κατανομή των θερμοκρασιών των καυσαερίων σε κάθε οπή. Η οπή #1 βρίσκεται πλησίον της μηχανής, για αυτό η τιμή της θερμοκρασίας είναι ιδιαίτερα υψηλή, ενώ η #14 στο άλλο άκρο στο τέλος του 'δρόμου' όπου και παρατηρείται η χαμηλότερη θερμοκρασία. Από το σχήμα γίνεται αντιληπτό ότι η θερμοκρασία αρχίζει να σταθεροποιείται από την οπή #4 και μετά παρουσιάζοντας από εκείνο το σημείο και έπειτα μέση τιμή περίπου 29°C. Καθώς η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει τη χημική σύσταση των καυσαερίων, οι μετρήσεις περιεκτικότητας ρύπων στα καυσαέρια πραγματοποιείται στην P0 (ανάμεσα στην οπή #7 και #8).



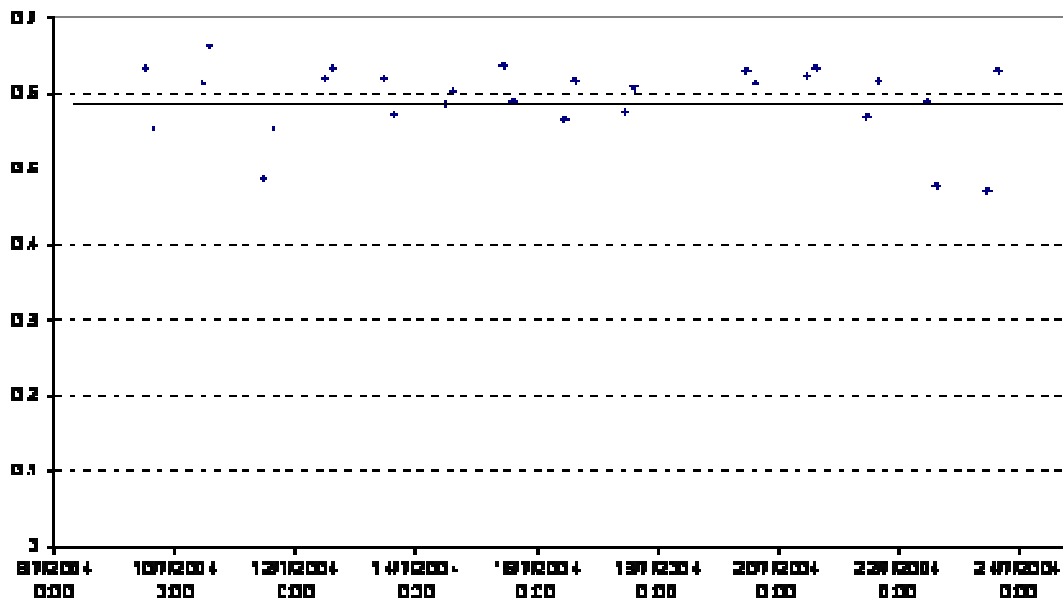
Σχήμα 9.1.3 Κατανομή θερμοκρασίας καυσαερίων στις οπές

➤ Ταχύτητα καυσαερίων

Στο σχήμα 9.1.4 παρουσιάζεται η διακύμανση της ταχύτητας εκπομπής των καυσαερίων στην οπή P1 (πλησίον μηχανής) και P0 (στη μέση του σωλήνα). Η μέση ταχύτητα καυσαερίων στην P1 υπολογίστηκε σε 8.3 m s^{-1} ενώ στην P0 σε 4.9 m s^{-1} , με τη διακύμανση των ταχυτήτων κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου να μην είναι ιδιαίτερα σημαντική. Ο λόγος των τιμών P0 / P1 υπολογίστηκε 0.59, η οποία τιμή είναι πλησίον της αναμενόμενης 0.5 (σχήμα 9.1.5).



Σχήμα 9.1.4 Διακύμανση της ταχύτητας των καυσαερίων στις οπές P1 και P0



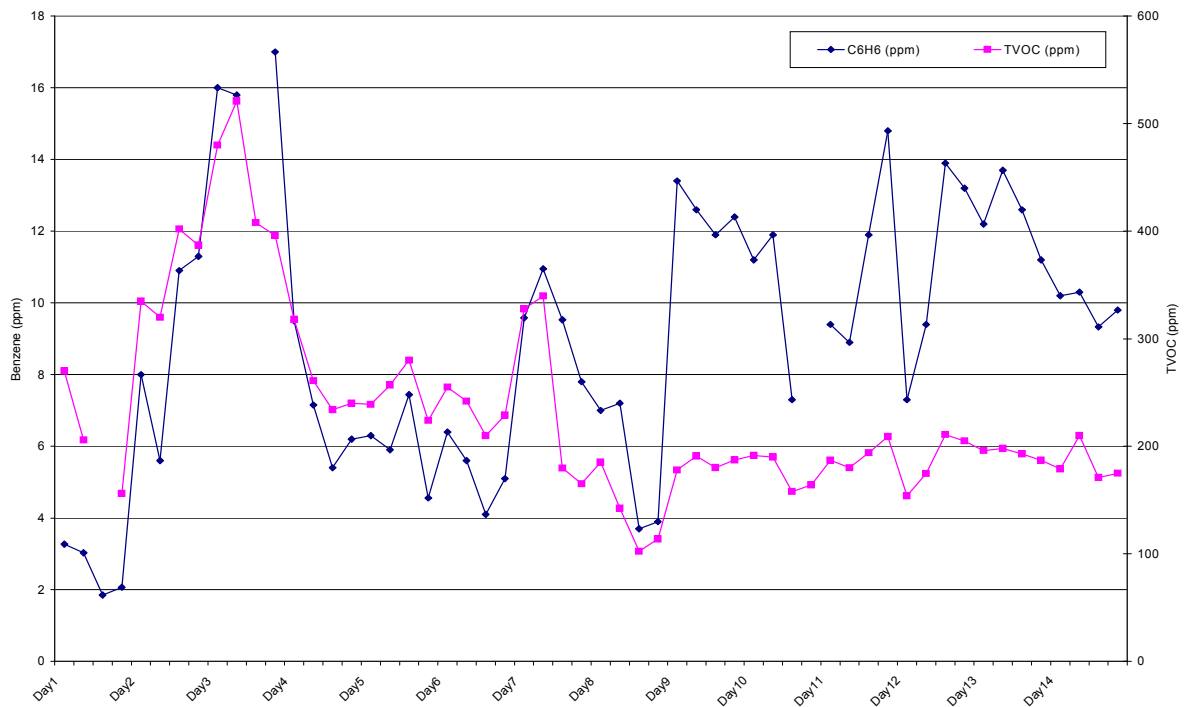
Σχήμα 9.1.5 Διακύμανση του λόγου ταχυτήτων στις σπές P1 και P0

➤ Χημική σύνθεση καυσαερίων

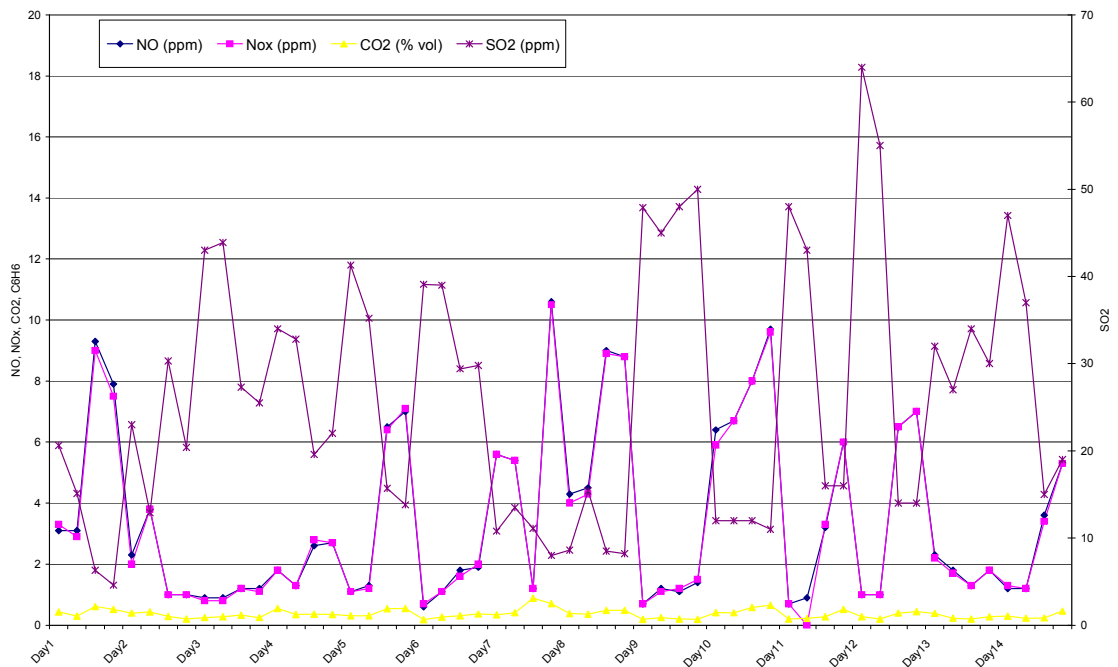
Οι μετρήσεις περιεκτικότητας ρύπων στα καυσαέρια έλαβε χώρα στην οπή P0. Κατά την διάρκεια μιας πειραματικής ημέρας (7h) πραγματοποιούνταν περίπου 5 μετρήσεις περιεκτικότητας ρύπων στα καυσαέρια. Στο πίνακα 9.1.1 παρουσιάζονται οι χημικές ενώσεις και τα επίπεδα συγκέντρωσης τους κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων. Από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων και κυρίως από την τυπική απόκλιση (stdv) των τιμών γίνεται αντιληπτό ότι υπήρχε διακύμανση στις τιμές των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων στα καυσαέρια και ιδιαίτερα των ολικών πτητικών υδρογονανθράκων. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται από τα σχήματα 9.1.6 και 9.1.7 όπου φαίνεται η ημερήσια διακύμανση των ρύπων.

Πίνακα 9.1.1 Χημική σύνθεση των καυσαερίων

	NO (ppm)	NOx (ppm)	SO ₂ (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (% vol)	O ₂ (% vol)	C ₆ H ₆ /ppm	TVOC/ppm
Μέση τιμή	3,49	3,49	26,1	over	0,37	17,9	9,07	234
Ελάχιστη	0,60	0,70	4,60	over	0,18	17,0	1,85	102
Μέγιστη	10,6	10,5	64,0	over	0,89	18,9	17,0	521
Διάμεση	1,90	2,00	23,0	over	0,34	17,9	9,40	202
Τυπική απόκλιση	2,91	2,87	14,9		0,15	0,35	3,77	89,0
Αριθμ. Μετρήσεων	55	54	55		55	55	53	54

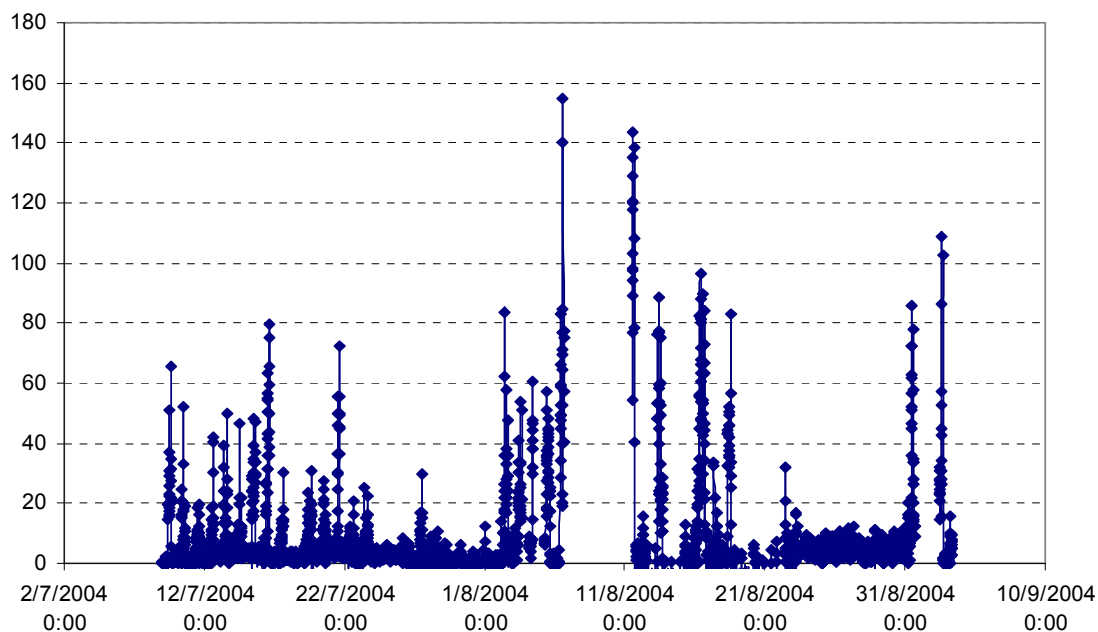


Σχήμα 9.1.6 Ημερήσια διακύμανση οργανικών ενώσεων από την πηγή εκπομπής



Σχήμα 9.1.7 Ημερήσια διακύμανση ανόργανων ενώσεων από την πηγή εκπομπής

Η επίδραση της πηγής καυσαερίων στα επίπεδα ρύπανσης του ‘δρόμου’ είναι έντονη και μπορεί να γίνει αντιληπτή από το σχήμα 9.1.8, στο οποίο παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης του NOx μέσα στον ‘δρόμο’. Παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της μηχανής (9:00-16:00 καθημερινά) η συγκέντρωση αυξάνεται έντονα ενώ με το σβήσιμο της μηχανής επανέρχεται στα επίπεδα του υπόβαθρου.



Σχήμα 9.1.8 Ημερήσια διακύμανση των NOx στο εσωτερικό του πιλοτικού δρόμου

9.1.4.2 Επίδραση μετεωρολογικών παραμέτρων στην διασπορά των ρύπων στον ‘δρόμο’

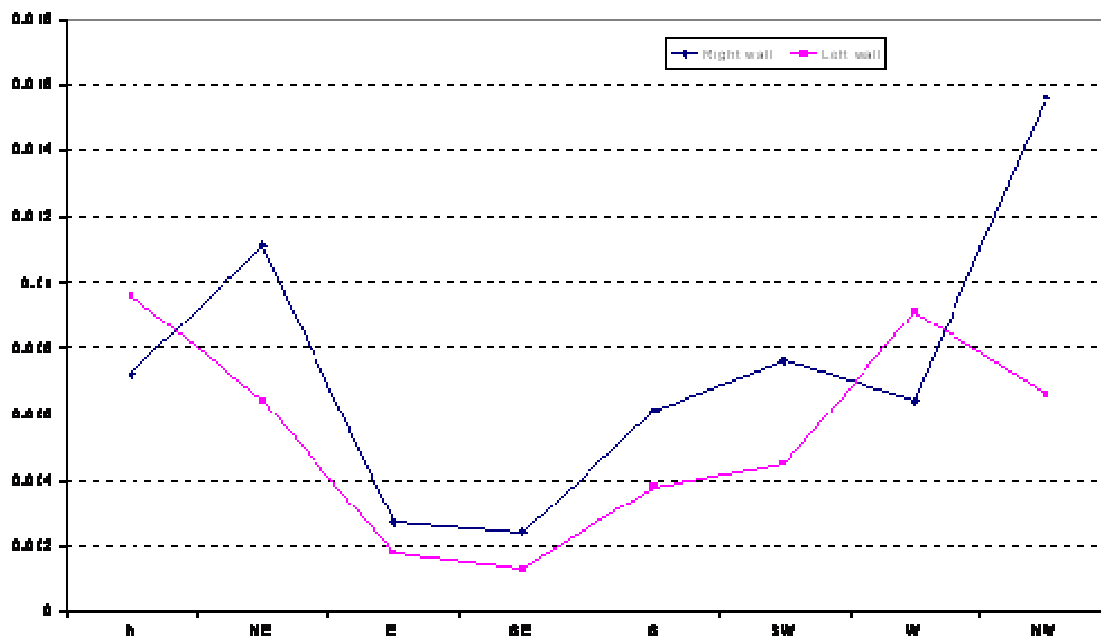
Οι μετεωρολογικοί παράμετροι και ιδιαίτερα η διεύθυνση και η ταχύτητα του ανέμου, παίζουν σημαντικό ρόλο στον τρόπο διασποράς και κατά συνέπεια στα επίπεδα των ρύπων στον ‘δρόμο’.

Προκειμένου να προσδιορισθεί η επίδραση της διεύθυνσης του ανέμου στην συγκέντρωση των ρύπων, έγινε κατανομή των συγκεντρώσεων του NOx ανά τομέα διεύθυνσης ανέμου (στον πίνακα 9.1.2 προσδιορίζονται οι τομείς του ανέμου). Λόγω της διακύμανσης των εκπομπών NOx από την πηγή (πίνακας 9.1.1), η συσχέτιση των τομέων της διεύθυνσης του ανέμου γίνεται με τον λόγο των συγκεντρώσεων NOx στο δεξί (NOxΔ) ή αριστερό τοίχο

(NO_xA) προς την συγκέντρωση NO_x που εκπέμπονται από την πηγή (NO_xπηγή) (σχήμα 9.1.9)

Πίνακας 9.1.2 Προσδιορισμός τομέων ανέμου

Τομέας Διεύθυνσης	Διεύθυνση ανέμου	⁰ Μοίρες
1	N	337.5-22.5
2	NE	22.5-67.5
3	E	67.5-112.5
4	SE	112.5-157.5
5	S	157.5-202.5
6	SW	202.5-247.5
7	W	247.5-292.5
8	NW	292.5-337.5

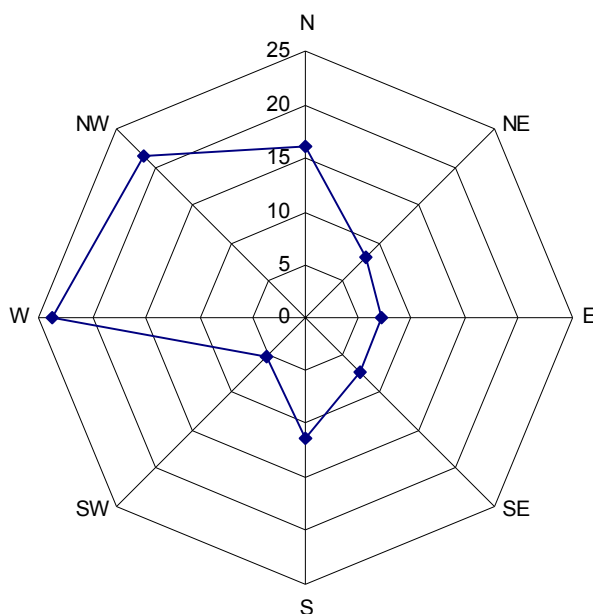


Σχήμα 9.1.9 NO_x A(D) / NO_xπηγή ανά τομέα διεύθυνσης ανέμου.

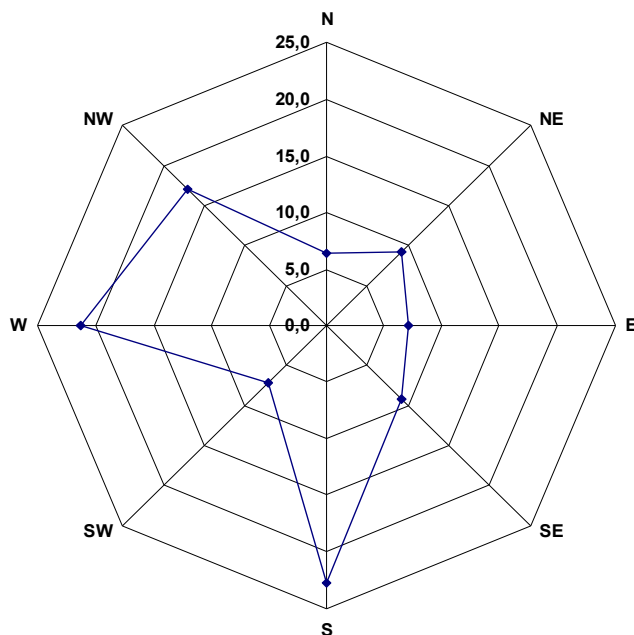
Στο σχήμα 9.1.9 δίνονται όλες οι μετρούμενες τιμές NO_xΔ/NO_xπηγή και NO_xA/NO_xπηγή αντίστοιχα, ανά τομέα. Όπως παρατηρείται οι συγκεντρώσεις των ρύπων, τόσο στον αριστερό, όσο και στο δεξιό τοίχο, είναι υψηλότερες όταν επικρατούν άνεμοι του βόρειου

τομέα. Στον αντίποδα βρίσκονται οι συγκεντρώσεις των NO_x όταν οι επικρατέστεροι άνεμοι είναι στον ανατολικό – νοτιοανατολικό τομέα.

Μελετώντας ξεχωριστά τους επικρατέστερους ανέμους στις δυο περιόδους δειγματοληψίας συμπεραίνουμε ότι οι επικρατέστερες κατευθύνσεις ανέμων ήταν Δ-ΒΔ και Ν (στην περίπτωση των μετρήσεων στον δρόμο αναφοράς) με τους Α-ΝΑ, ΝΔ να εμφανίζονται με μικρότερη συχνότητα. (σχήμα 9.1.10 και 9.1.11)



Σχήμα 9.1.10 Ποσοστό (%) διεύθυνσης ανέμου κατά τη διάρκεια των μετρήσεων στο 'δρόμο' με το TiO₂



Σχήμα 9.1.11 Ποσοστό (%) διεύθυνσης ανέμου κατά τη διάρκεια των μετρήσεων στο 'δρόμο' αναφοράς

Η ταχύτητα του ανέμου (WS) κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα σε όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας παρουσιάζοντας διάμεση τιμή 1.5 m s^{-1} . Επίσης, είναι εμφανές ότι οι διακυμάνσεις της ταχύτητας του ανέμου δεν ήταν ιδιαίτερα σημαντικές και κυμάνθηκαν σε παρόμοια επίπεδα και στις δυο περιόδους δειγματοληψίας. Οι τιμές της ηλιακής ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας δεν εμφάνισαν σημαντικές διαφοροποιήσεις για τις 2 περιόδους δειγματοληψίας, επομένως δεν αναμένεται να επιδρούν στην εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάμεσα στους δυο 'δρόμους' (Πίνακας 9.1.3). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές που παρουσιάζονται στον πίνακα 9.1.3 προέρχονται από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν μόνο τη χρονική στιγμή λειτουργίας της πηγής και όχι όλη τη χρονική περίοδο

Πίνακας 9.1.3 Στατιστική μελέτη μετεωρολογικών παραμέτρων (ταχύτητας ανέμου, έντασης ακτινοβολίας και θερμοκρασίας) κατά τη διάρκεια των μετρήσεων στο δρόμο με το TiO₂ (9/7-11/8) και στο δρόμο αναφοράς (11/8-3/9)

	Δρόμος TiO ₂			Δρόμος αναφοράς		
	Ταχύτητα Ανέμου (m s ⁻¹)	Ένταση Ακτινοβολίας	Θερμοκρασία (°C)	Ταχύτητα Ανέμου (m s ⁻¹)	Ένταση Ακτινοβολίας	Θερμοκρασία (°C)
Μέση τιμή	1.59	435	25.3	2.2	404	24.8
Διάμεση	1.50	401	26	1.5	361	25.1
Τυπική απόκλιση	1.28	219	5.5	2.23	215	4.44
Αριθμ. μετρήσεων	582	588	581	158	158	158

9.1.4.3 Εκτίμηση της φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού B1

Η διαφορά του επιπέδου ρύπανσης ανάμεσα στους δυο ‘δρόμους’ αποτελεί ένδειξη της επίδρασης της φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού. Όμως επειδή οι μετρήσεις στον ‘δρόμο’ με το TiO₂ πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετική χρονική περίοδο από το ‘δρόμο’ αναφοράς, δεν μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση των συγκεντρώσεων των NO_x που μετρήθηκαν στους δυο ‘δρόμους’. Από τη μελέτη των μετεωρολογικών παραγόντων (§ 9.1.4.2) είναι εμφανές ότι η διεύθυνση του ανέμου μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα επίπεδα ρύπων στους ‘δρόμους’, ενώ οι τιμές αλλά και οι διακυμάνσεις της ταχύτητας είναι ιδιαίτερα χαμηλές και δε μπορούν να επηρεάσουν άμεσα τη σύγκριση των επιπέδων ρύπανσης των μετρούμενων ρύπων στους δυο δρόμους. Αντίθετα ο προσανατολισμός του τοίχου στον οποίο λάμβανε χώρα η μέτρηση παρουσίασε έντονη διακύμανση. Για τους

παραπάνω λόγους, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιδράσεις των μετεωρολογικών παραγόντων στη σύγκριση των επιπέδων NO_x στους 2 'δρόμους', πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των μετρούμενων τιμών με τις τιμές υποβάθρου, με τη διεύθυνση του ανέμου καθώς και με τον προσανατολισμό του τοίχου του κάθε 'δρόμου'.

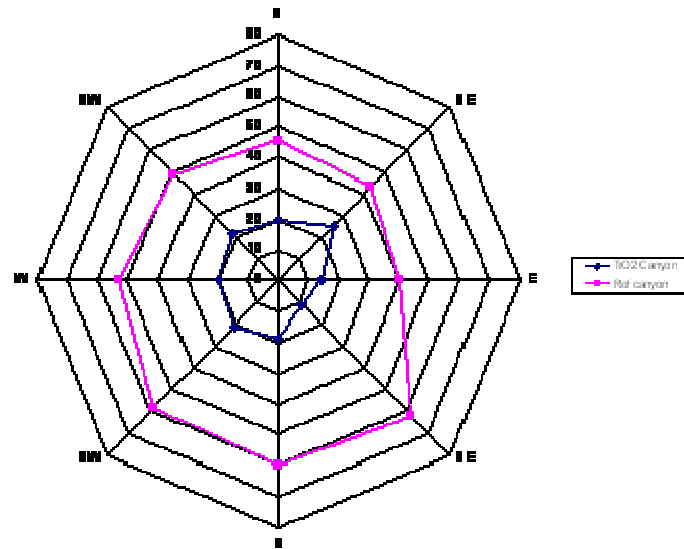
Οι τιμές υποβάθρου αφαιρέθηκαν από τις μετρούμενες τιμές ώστε μόνο οι συγκεντρώσεις των NO_x που προέρχονται από την πηγή να συμμετέχουν στη σύγκριση των δυο δρόμων. Έπειτα η επεξεργασία των 'καθαρών' τιμών έγινε ανά τομέα κατεύθυνσης ανέμου για κάθε πλευρά του δρόμου χωριστά. Με τον τρόπο αυτό έγινε προσπάθεια να απομονωθεί κάθε πιθανός εξωγενής παράγοντας που θα μπορούσε να επηρεάσει το επίπεδο των ρύπων στο 'δρόμο' εκτός από την πηγή. Κατά αυτόν τον τρόπο οι συνθήκες ανάμεσα στις δυο περιόδους μέτρησης γίνονται συγκρίσιμες και επομένως μπορούμε με μεγαλύτερη αξιοπιστία να αποδώσουμε τις διαφορές των επιπέδων ρύπανσης στη φωτοκαταλυτική δράση του υλικού.

Στον πίνακα 9.1.4 παρουσιάζεται η ποσοστιαία διαφορά των συγκεντρώσεων του NO_x ανάμεσα στον TiO₂ 'δρόμο' και στο 'δρόμο' αναφοράς ανά κατεύθυνση ανέμου για κάθε πλευρά των δρόμων. Από τα αποτελέσματα του πίνακα 9.1.4 παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των ρύπων στο 'δρόμο' με το TiO₂ είναι από 41.2% έως 82% χαμηλότερες από το 'δρόμο' αναφοράς για τιμές που μετρήθηκαν στο δεξιό τοίχο των 'δρόμων' και από 36.7% έως 75.1% οι αντίστοιχες τιμές που μετρήθηκαν για τον αριστερό.

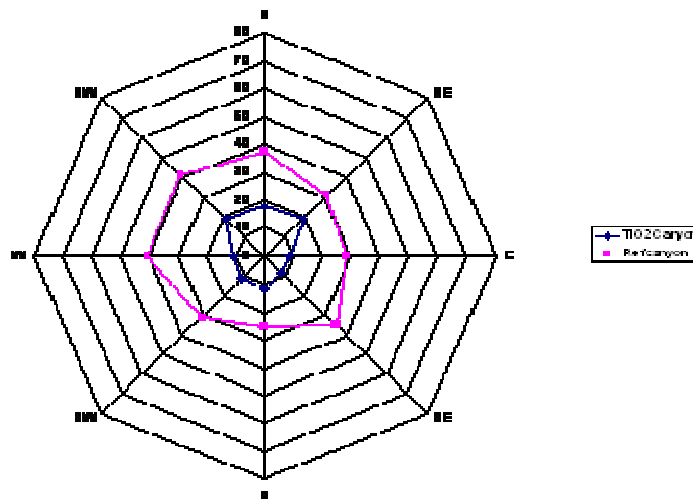
Πίνακας 9.1.4 % διαφορά στα επίπεδα του NOx ανάμεσα στο δρόμο με TiO₂ και στο δρόμο αναφοράς ανά τομέα ανέμου

Δεξιός τοίχος	
Τομέας Ανέμου	% NOx διαφορά ανάμεσα σε TiO ₂ δρόμο - αναφοράς
N	56.7
NE	41.2
E	65.1
SE	82
SE	68.9
SW	63.8
W	62
NW	55.9
Αριστερός τοίχος	
Τομέας Ανέμου	% NOx διαφορά ανάμεσα σε TiO ₂ δρόμο - αναφοράς
N	52.4
NE	36.7
E	69
SE	75.1
SE	54
SW	63.7
W	72.4
NW	52.6

Από τα ροδογράμματα 9.1.12 και 9.1.13 είναι εμφανή η διαφορά των επιπέδων ρύπανσης ανάμεσα στους 2 'δρόμους' κάτω από όλους του τομείς ανέμους και από παρόμοιες πειραματικές συνθήκες.



Σχήμα 9.1.12 Μέση τιμή NOx (ppbv) ανά τομέα διεύθυνσης ανέμου στον αριστερό τοίχο του 'δρόμου' TiO₂ και αναφοράς αντίστοιχα



Σχήμα 9.1.13 Μέση τιμή NOx (ppbv) ανά τομέα διεύθυνσης ανέμου στο δεξιό τοίχο του 'δρόμου' TiO₂ και αναφοράς αντίστοιχα

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι η παρουσία του TiO_2 παίζει καθοριστικό ρόλο στη διατήρηση των επιπέδων ρύπανσης και συγκεκριμένα του NO_x , σε χαμηλά επίπεδα μέσα σε μια αστική χαράδρα.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε αριθμητική προσομοίωση του πειράματος με χρήση του μοντέλου μικροκλίμακας MIMO (Moussiopoulos et al. 2005). Τα αποτελέσματα του μοντέλου ήταν πολύ κοντά σε αυτά από την πειραματική διαδικασία.

9.1.5 Συμπεράσματα μετρήσεων πιλοτικού πεδίου

Στα πλαίσια της μελέτης φωτοκαταλυτικών υλικών σε πραγματικές συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε πιλοτικό πεδίο αστικών χαραδρών, σε μια εκ των οποίων είχε εφαρμοστεί το φωτοκαταλυτικό δομικό υλικό τύπου A, “Renocolor”. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι κάτω από παρόμοιες περιβαλλοντικές συνθήκες και παρόμοιες εκπομπές ρύπων, δυο δρόμοι μπορούν να εμφανίσουν διαφορετικά επίπεδα ρύπανσης ανάλογα με το υλικό με το οποίο έχουν επεξεργαστεί τα τοιχώματά τους. Στον δρόμο όπου έχει πραγματοποιηθεί εφαρμογή με το δομικό υλικό που περιέχει TiO_2 , η συγκέντρωση των ρύπων και ειδικότερα του NO_x είναι σημαντικά περιορισμένη συγκριτικά με δρόμους στον οποίον τα τοιχώματα έχει εφαρμοστεί το ίδιο υλικό αλλά χωρίς να περιέχει TiO_2 στη σύνθεσή του.

9.2 Εφαρμογή φωτοκαταλυτικού υλικού σε υπόγειο χώρο στάθμευσης

Η δεύτερη πραγματικής κλίμακας μελέτη, πραγματοποιήθηκε σε ένα κατάλληλα διαμορφωμένο και εξοπλισμένο υπόγειο σταθμό αυτοκινήτων (εικόνα 9.2.1). Σκοπός της εργασίας ήταν η εκτίμηση των αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων του υλικού τύπου Γ (P4), σ’ έναν εσωτερικό χώρο πραγματικής κλίμακας, ο οποίος είναι ιδιαίτερα επιβαρυσμένος από αέριους ρύπους (Maggos et al. 2007(d)).



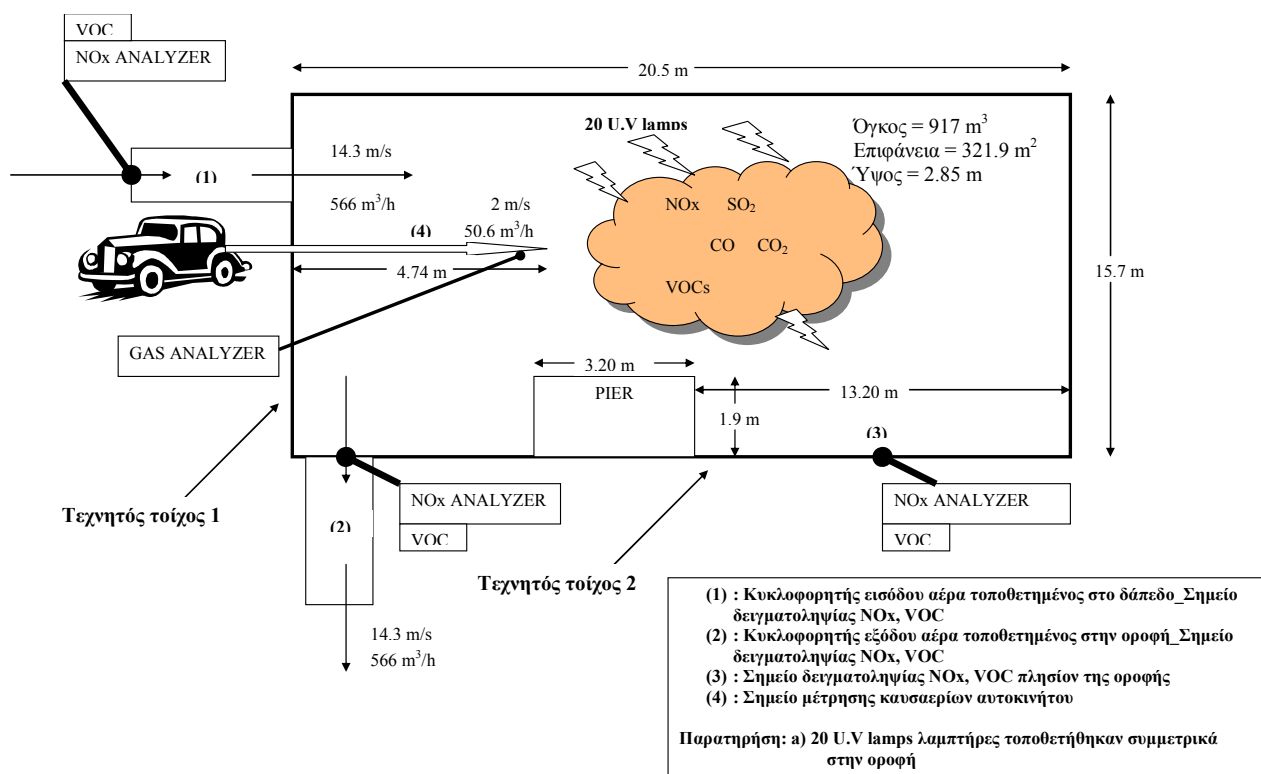
Εικόνα 9.2.1 Ειδικά διαμορφωμένος υπόγειος χώρος στάθμευσης αυτοκινήτων

9.2.1 Περιγραφή του πεδίου

Ο χώρος στάθμευσης, στον οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις βρίσκεται στην περιοχή La Defense, 3 χλμ. ΒΔ από το Παρίσι.

Σε ένα τμήμα του χώρου στάθμευσης τοποθετήθηκαν τεχνητά τοιχώματα, προκειμένου να είναι δυνατός ο έλεγχος των επιπέδων ρύπανσης και εξαερισμού. Ο προσδιορισμός των δυο παραπάνω παραγόντων είναι ιδιαίτερα σημαντικός προκειμένου να εκτιμηθεί η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των ρύπων στον υπό μελέτη χώρο. Ο όγκος του δωματίου που σχηματίστηκε ήταν 917 m^3 και σε αυτόν κατέληγε η εξάτμιση αυτοκινήτου το οποίο τροφοδοτούσε το χώρο με ρύπους κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων. Στην οροφή του κλειστού χώρου έγινε εφαρμογή του υλικού P4, καλύπτοντας συνολικά 322 m^2

επιφάνειας. Η κατάλληλη ακτινοβολία, για την ενεργοποίηση του φωτοκαταλυτικού υλικού, εξασφαλίστηκε από 20 λαμπτήρες UV οι οποίοι τοποθετήθηκαν συμμετρικά και σε απόσταση 40 cm από την οροφή. Η συνολική ένταση της ακτινοβολίας μετρήθηκε σε 1 w m^{-2} . Αναφορικά με το σύστημα εξαερισμού του χώρου, τοποθετήθηκαν δυο ίδιου τύπου κυκλοφορητές αέρα σε κατάλληλα σημεία των τεχνητών τοιχωμάτων, προκειμένου να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή συγκέντρωση ρύπων στην επικαλυμμένη με το φωτοκαταλυτικό υλικό επιφάνεια της οροφής. Οι κυκλοφορητές εισαγωγής και εξαγωγής αέρα ήταν τοποθετημένοι στο χαμηλότερο σημείο πλησίον της αριστερής γωνίας του τεχνητού τοιχώματος (1) και του υψηλότερου πλησίον της αριστερής γωνίας του τεχνητού τοιχώματος (2), αντίστοιχα. Η δομή, ο εξοπλισμός και τα τεχνικά χαρακτηριστικά του χώρου περιγράφονται λεπτομερώς στο σχήμα 9.2.1.



Σχήμα 9.2.1 Περιγραφή πεδίου μέτρησης

9.2.2 Εξοπλισμός πεδίου πειράματος

Οι μετρήσεις της ροής και της ταχύτητας του αέρα από τους κυκλοφορητές, αλλά και από την εξάτμιση του αυτοκινήτου πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ροόμετρου και pitot τύπου Airflow TM MEDM 5k μικρομανόμετρο. Η ροή του εισερχόμενου και εξερχόμενου από το χώρο αέρα καθώς και η ταχύτητα του ήταν ίσες και μετρήθηκαν στα $566 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ και 14.3 m s^{-1} αντίστοιχα. Επιπλέον, υπήρχε στο σύστημα εισαγωγή καυσαερίων από το αυτοκίνητο, με ροή και ταχύτητα που μετρήθηκαν σε $50.6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ και 2 m s^{-1} αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο όγκος των αερίων που εισέρχονται στο χώρο να είναι μεγαλύτερος από τον όγκο των εξερχόμενων αερίων. Με τον τρόπο αυτό επετεύχθη υπερπίεση στον υπό μελέτη χώρο, η οποία είχε ως σκοπό την αποφυγή εισαγωγής αέρα από τον περιβάλλοντα χώρο του σταθμού αυτοκινήτων.

Με τη χρήση αυτόματου αναλυτή καυσαερίων τύπου HORIBA PG-250, έγιναν οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των ανόργανων συστατικών (NO_x , SO_2 , CO_2 , CO) των καυσαερίων που εκπέμπονταν από το αυτοκίνητο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Για τη συνεχή μέτρηση των NO_x στον υπό μελέτη χώρο χρησιμοποιήθηκαν 2 αναλυτές NO_x τύπου AC32M Environment s.a chemiluminescence's. Οι εισαγωγείς δείγματος των αναλυτών τοποθετήθηκαν στα στόμια των κυκλοφορητών εισαγωγής και εξαγωγής αέρα αντίστοιχα (εικόνα 9.2.2 α,β). Λήψη δειγμάτων για προσδιορισμό πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) πραγματοποιήθηκε στα προαναφερθέντα σημεία με τη χρήση σωλήνων με υλικό πλήρωσης Tenax TA και εν συνεχεία ανάλυση των δειγμάτων σε σύστημα θερμικής εκρόφησης - αέριας χρωματογραφίας (GC-FID) (Maggos et al. 2006)



(α)



(β)

Εικόνα 9.2.2 α, β Εξοπλισμός πεδίου (Αναλυτές NOx στους κυκλοφορητές εισόδου και εξόδου)

9.2.3 Αποτελέσματα μετρήσεων

Η αρχή μέτρησης των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού βασίστηκε στη μέτρηση των συγκεντρώσεων των ρύπων στην κατάσταση ισορροπίας πριν και μετά την επίδραση της ακτινοβολίας UV. Αρχικά, ο χώρος εμπλουτίζεται με καυσαέρια από την εξάτμιση του αυτοκινήτου. Μόλις το σύστημα φτάσει σε ισορροπία (σταθεροποίηση των συγκεντρώσεων), ενεργοποιούνται οι λαμπτήρες UV για περίπου 5h. Οι διαφορές των συγκεντρώσεων ανάμεσα στην τελική και την αρχική κατάσταση ισορροπίας αποτελεί την απομάκρυνση των ρύπων λόγω α) φωτοαποδόμησης από το υλικό και β) ελάττωσης των εκπομπών του αυτοκινήτου. Αφαιρώντας την επίδραση της ελάττωσης των εκπομπών του αυτοκινήτου από τη συνολική ελάττωση των ρύπων προσδιορίζεται η απομάκρυνση των ρύπων λόγω της φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού.

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 πειράματα εκ των οποίων το ένα χωρίς χρήση ακτινοβολίας UV (τυφλό). Μια πειραματική ημέρα ήταν οργανωμένη με τον ακόλουθο τρόπο:

- 9:00 Βαθμονόμηση οργάνων
Μέτρηση ροών και ταχυτήτων αέρα από τους κυκλοφορητές
- 10:00 Έναρξη κινητήρα αυτοκινήτου-διοχέτευση καυσαερίων στο χώρο
(δειγματοληψία VOC στους 2 κυκλοφορητές)
- 13:00 Σταθεροποίηση συγκεντρώσεων ρύπων στο χώρο (steady state).
Ενεργοποίηση λαμπτήρων UV (εκτός πειράματος τυφλού)
(Δειγματοληψία VOC στους 2 κυκλοφορητές)
- 16:00 Δειγματοληψία VOC στους 2 κυκλοφορητές
- 19:00 Σταθεροποίηση συγκεντρώσεων ρύπων στον χώρο
Απενεργοποίηση λαμπτήρων UV, αυτοκινήτου
(Δειγματοληψία VOC στους 2 κυκλοφορητές)

- Κατά τη διάρκεια λειτουργίας του κινητήρα λάμβαναν χώρα μετρήσεις της σύστασης των καυσαερίων ανά 15λεπτο
- Συνεχείς μετρήσεις των NOx πραγματοποιούνταν στην είσοδο των 2 κυκλοφορητών.

9.2.3.1 Αποτελέσματα μετρήσεως εκπεμπόμενων ρύπων

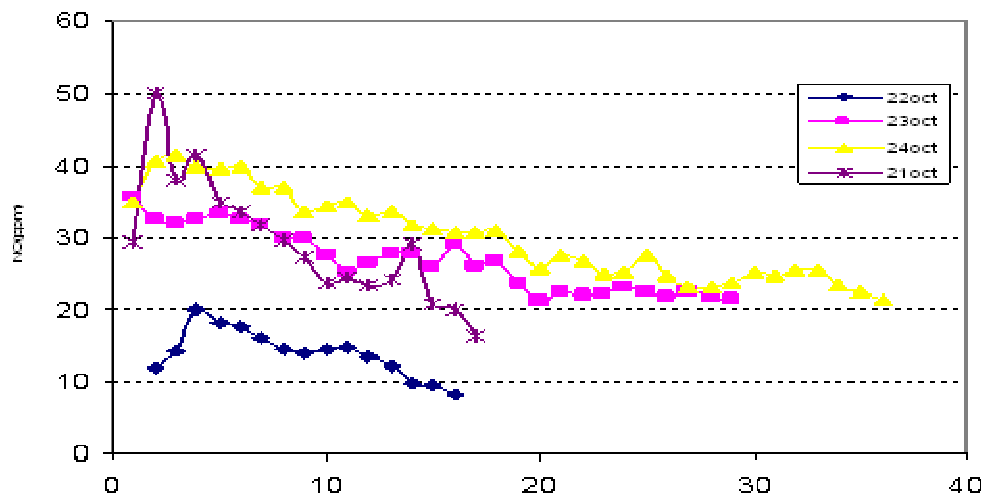
Η χημική σύσταση των καυσαερίων καθώς και η παροχή και η ταχύτητά τους καταγράφονταν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Η μέτρηση των παραπάνω παραμέτρων είναι ιδιαίτερα σημαντική στον υπολογισμό της φωτοαποδόμησης τους. Οι μεταβολές στο ρυθμό και τη συγκέντρωση των εκπεμπόμενων ρύπων

συνυπολογίζονται στον προσδιορισμό της απομάκρυνσης των ρύπων από τη φωτοκαταλυτική δράση του υλικού.

Στον πίνακα 9.2.1 δίνεται μια στατιστική επεξεργασία της σύστασης των καυσαερίων κατά τη διάρκεια των 4 πειραμάτων. Παρατηρείται διακύμανση στην εκπομπή αερίων ρύπων με την πάροδο του χρόνου. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στο σχήμα 9.2.2, υπάρχει μια ελάττωση των εκπομπών NOx κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με παράλληλη αύξηση των τιμών CO. Τα παραπάνω δεδομένα είναι σημαντικά για τον υπολογισμό της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του NOx από το σύστημα καθώς θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η ελάττωση των εκπομπών από το αυτοκίνητο με την πάροδο του χρόνου.

Πίνακας 9.2.1 Στατιστική επεξεργασία της χημικής σύστασης των καυσαερίων που εκπέμπονται από το αυτοκίνητο στον υπό μελέτη χώρο

		NOx (ppm)	SO2 (ppm)	CO (ppm)	CO2 (% vol)	O2 (% vol)
1 ^ο Πείραμα	avg	29.3	0.42	222	2.68	14.9
	max	50.0	1.10	334	3.30	15.2
	min	16.4	0.10	141	2.48	14.1
2 ^ο Πείραμα	avg	13.9	0.56	276	2.06	16.3
	max	20.0	1.70	665	2.38	19.9
	min	8.10	0.30	173	1.89	15.0
3 ^ο Πείραμα	avg	26.8	0.38	159.5	2.29	15.9
	max	35.7	0.50	220.0	2.53	16.5
	min	21.2	0.10	96.00	2.16	10.1
BLANK (Χωρίς ακτινοβολία)	avg	30.0	0.60	256.6	3.21	15.0
	max	41.4	1.00	357.0	3.54	15.2
	min	21.3	0.10	129.0	3.07	14.5



Σχήμα 9.2.2 Διακύμανση συγκεντρώσεων εκπεμπόμενων NO (ppmv) από το οαυτοκίνητο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων

9.2.3.2 Εκτίμηση φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού P4 ως προς την αποδόμηση των NOx

Το ποσοστό της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του ρύπου από τον υπό μελέτη χώρο υπολογίστηκε από την ακόλουθη σχέση:

$$\%NOx_{\text{photo - removed}} = \left(\frac{[NOx]_{\text{in}} - [NOx]_{\text{u.v}}}{[NOx]_{\text{in}}} \times 100 \right) - \%NOx_{\text{car - reduction}} \quad (9.2.1)$$

όπου:

$$\%NOx_{\text{car - reduction}} = \left(\frac{BLANK[NOx]_{\text{in}} - BLANK[NOx]_{\text{fin}}}{BLANK[NOx]_{\text{in}}} \times 100 \right) \quad (9.2.2)$$

- $[NO_x]_{in}$ είναι η συγκέντρωση του ρύπου στην αρχική κατάσταση ισορροπίας (πριν ενεργοποιηθούν οι λαμπτήρες UV)
- $[NO_x]_{UV}$ είναι η τελική συγκέντρωση του ρύπου έπειτα από την ακτινοβολία UV.
- BLANK $[NO_x]_{in}$ είναι η συγκέντρωση του ρύπου στην αρχική κατάσταση ισορροπίας.
- BLANK $[NO_x]_{fin}$ είναι η τελική συγκέντρωση του ρύπου (στο τέλος του πειράματος χωρίς να ενεργοποιηθούν οι λαμπτήρες UV).

Στον πίνακα 9.2.2 και 9.2.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του NO και NO₂ αντίστοιχα.

Πίνακας 9.2.2 % NO φωτοαποδόμηση

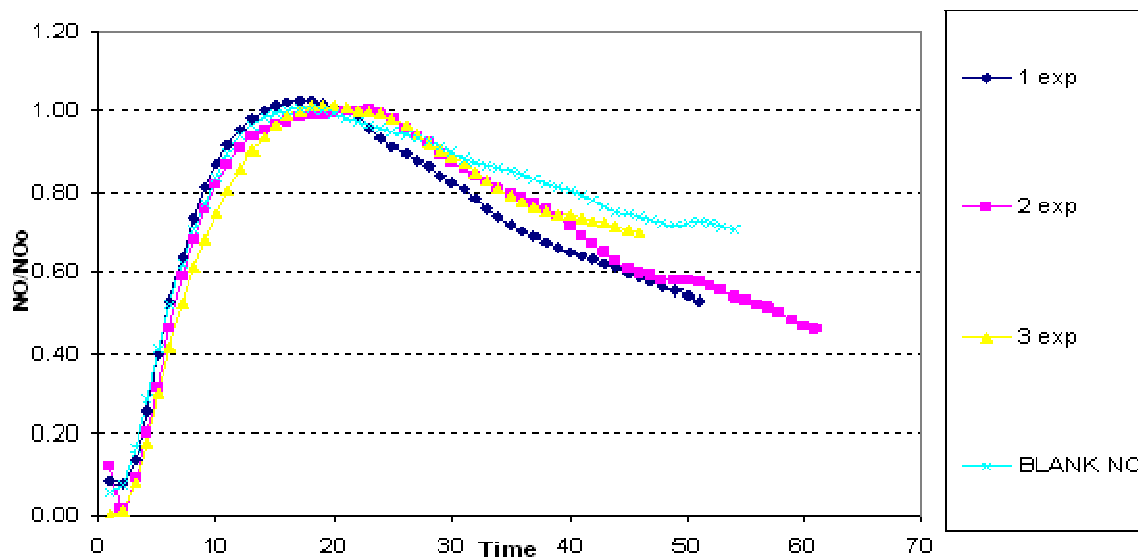
Ημέρα Πειράματος	Αρχική NO (ppbv) συγκέντρωση (steady state)	Χρόνος UV ακτινοβολίας (h)	Τελική NO συγκέντρωση (ppbv)	% NO Ολική απομάκρυνση	% NO ελάττωση λόγω ελάττωσης στις εκπομπές του αυτοκινήτου	% NO φωτοαποδόμηση λόγω TiO₂+UV
1	1092	5	581	46.8	28	18.8
2	623	5	351	43.6	28	15.6
3	1286	4	898	30.2	23.5	6.7
4 (BLANK)	1151	0	829	28 (5h)	28 (5h)	0
			880	23.5 (4h)	23.5 (4h)	

Πίνακας 9.2.3 % NO₂ φωτοαποδόμηση

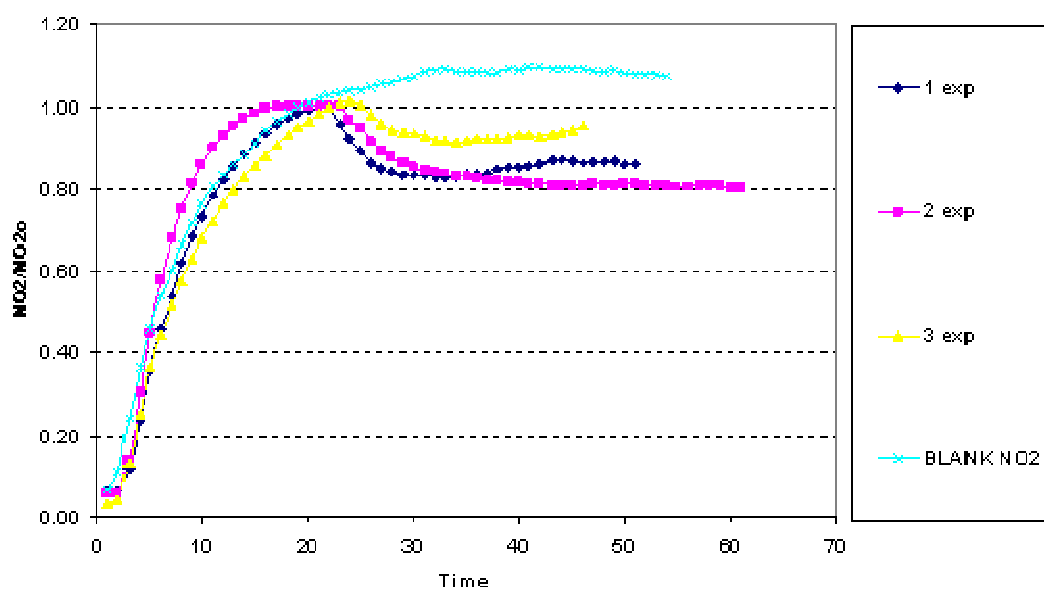
Ημέρα Πειράματος	Αρχική NO (ppbv) συγκέντρωση (steady state)	Χρόνος UV ακτινοβολίας (h)	Τελική NO ₂ συγκέντρωση (ppbv)	% NO ₂ Ολική απομάκρυνση	% NO ₂ ελάττωση λόγω ελάττωσης στις εκπομπές του αυτοκινήτου	% NO ₂ φωτοαποδόμηση λόγω TiO ₂ +UV
1	892	5	760	14.8	0	14.8
2	879	5	708	19.4	0	19.4
3	1123	4	1029	8.37	0	8.37
4 (BLANK)	1121	0	1117	0	0	0

Ένα γενικό συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί από τη μελέτη των παραπάνω πινάκων είναι ότι περίπου το 20% του NO και NO₂ στον χώρο αποδομήθηκαν λόγω της παρουσίας του φωτοκαταλυτικού υλικού. Η επίδραση της παρουσίας του φωτοκαταλυτικού υλικού στην ελάττωση του NO₂ είναι εμφανέστερη καθώς δεν υπάρχει διακύμανση των συγκεντρώσεών του από τις εκπομπές του αυτοκινήτου. Ακόμα όμως και στην περίπτωση του NO όπου η συγκέντρωσή του στο χώρο επηρεάζεται από την ελάττωση των εκπομπών του αυτοκινήτου, η επίδραση του φωτοκαταλυτικού υλικού είναι σημαντική.

Η διακύμανση των συγκεντρώσεων των NO και NO₂ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρουσιάζονται στα σχήματα 9.2.3 και 9.2.4 αντίστοιχα (Οι συγκεντρώσεις των NO_x και στα δυο διαγράμματα έχουν διαιρεθεί με την αρχική συγκέντρωση κάθε πειράματος προκειμένου η σύγκριση των αποτελεσμάτων να έχει την ίδια βάση).



Σχήμα 9.2.3 Διακύμανση NO/NO_0 κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (NO_0 είναι η συγκέντρωση στην θέση ισορροπίας)



Σχήμα 9.2.4 Διακύμανση NO_2/NO_{20} κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (NO_{20} είναι η συγκέντρωση στην θέση ισορροπίας)

Παρόμοια συμπεράσματα εξάγονται και από τη μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων. Παρατηρείται μείωση του NO σε όλα τα πειράματα αλλά στην περίπτωση των πειραμάτων UV είναι μεγαλύτερη από το αντίστοιχο τυφλό πείραμα. Στην περίπτωση του NO_2 υπάρχει

αισθητή πτώση της συγκέντρωσής του όταν ακτινοβολείται το υλικό ενώ στο τυφλό πείραμα μόλις η συγκέντρωσή του φτάσει μια μέγιστη τιμή παραμένει σταθερή στην πάροδο του χρόνου.

Προκειμένου να αποδοθεί με πιο ακριβή τρόπο η παρουσίαση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού, υπολογίστηκαν ο ρυθμός (Fd) και η ταχύτητα (Vd) φωτοκατάλυσης των ρύπων. Στο ρυθμό φωτοκατάλυσης ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) του ρύπου εκτός από την συγκέντρωσή του εισέρχονται στους υπολογισμούς και η επιφάνεια του υλικού καθώς και η ροή του αέρα στο χώρο, ενώ ο υπολογισμός της ταχύτητας φωτοαποδόμησης Vd (cm s^{-1}) του ρύπου, επιτρέπει την περιγραφή της φωτοκαταλυτικής του δραστηριότητας ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του ρύπου.

Ο Ρυθμός φωτοκατάλυσης υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Photooxidation - rate}(Fd) = \left(\frac{[\text{NOx}]_{\text{TiO}_2\text{UV}}}{A} * F \right)$$

(9.2.3)

- (Fd) είναι ο ρυθμός φωτοοξειδωσής ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$),
- $[\text{NOx}]_{\text{TiO}_2\text{UV}}$ η συγκέντρωση του NOx ($\mu\text{g m}^{-3}$) η οποία απομακρύνθηκε από το χώρο λόγω φωτοκατάλυσης από το TiO₂.
- F είναι η παροχή αέρα από τους κυκλοφορητές ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$),
- A είναι η επιφάνεια του χώρου η οποία έχει καλυφθεί με το φωτοκαταλυτικό υλικό (m^2).

Αντίστοιχα η ταχύτητα φωτοκατάλυσης (cm s^{-1}) υπολογίστηκε από τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{Photocatalytic - Velocity}(Vd) = \left(\frac{Fd}{\frac{[\text{NOx}]_{in} + [\text{NOx}]_{uv}}{2}} \right)$$

(9.2.4)

- Vd είναι η ταχύτητα φωτοκατάλυσης (cm s^{-1}).

- F_d είναι ο ρυθμός φωτοοξειδωσης ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$).
- $[\text{NO}_x]_{\text{in}}$ είναι η συγκέντρωση του ρύπου στην αρχική κατάσταση ισορροπίας ($\mu\text{g m}^{-3}$), πριν την ενεργοποίηση των λαμπτήρων UV.
- $[\text{NO}_x]_{\text{UV}}$ είναι η συγκέντρωση του NO_x ($\mu\text{g m}^{-3}$) στη φάση ακτινοβολήσης του υλικού από τους λαμπτήρες.

Στον πίνακα 9.2.4 παρουσιάζονται οι παράμετροι φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού για το NO και NO_2 σε κάθε ένα πείραμα. Παρατηρούμε ότι η ταχύτητα φωτοκατάλυσης παραμένει σταθερή ανεξάρτητα της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου, ενώ αντίθετα ο ρυθμός φωτοκατάλυσης αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του NO .

Πίνακας 9.2.4 Φωτοκαταλυτικοί παράμετροι για το NO και NO_2 .

Test Day	NO			NO ₂		
	(%) photo - removed	F_d ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	V_d (cm s^{-1})	(%) photo - removed	F_d ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	V_d (cm s^{-1})
1	18.8	0.13	0.01	14.8	0.12	0.01
2	15.6	0.06	0.01	19.5	0.16	0.01
3	6.7	0.05	0.004	8.4	0.09	0.004
BLANK	0	0	0	0	0	0

9.2.3.3 Εκτίμηση φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού P4 ως προς την αποδόμηση των VOCs

Τα VOCs τα οποία επιλέχθηκαν να μελετηθούν είναι το βενζόλιο, τολουόλιο, μ + π -ξυλόλιο και ο-ξυλόλιο καθώς αποτελούν τους κυριότερους πρωτογενείς ρύπους προερχόμενους καυσάεργια αυτοκινήτων.

Στον πίνακα 9.2.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων δειγμάτων VOC κατά τη διάρκεια πειραμάτων με ενεργοποίηση και χωρίς των λαμπτήρων UV. Παρατηρείται ότι η ελάττωση των συγκεντρώσεων των VOCs κατά την διάρκεια της ακτινοβολίας UV είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από το αντίστοιχο πείραμα χωρίς την ακτινοβολία. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι η ελάττωση των VOCs στο χώρο επηρεάστηκε σημαντικά από παράπλευρες επιδράσεις όπως για παράδειγμα ελάττωση εκπομπών από τον κινητήρα του αυτοκινήτου.

Πίνακας 9.2.5 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση των VOCs

	Initial Conc. ($\mu\text{g m}^{-3}$)	UV irradiance time (h)	Final Conc. ($\mu\text{g m}^{-3}$)	% Removal	% TiO ₂ Removal
BENZENE					
UV experiment	199	4	57.3	71.3	3.4
Blank	138	4	44.1	67.9	
TOLUENE					
UV experiment	304	4	49.1	83.8	3.6
Blank	179	4	35.5	80.2	
m+p- XYLENE					
UV experiment	99.5	4	18.0	81.9	7.9
Blank	66.2	4	17.2	74.0	
o-XYLENE					
UV experiment	42.1	4	8.58	79.6	15.4
Blank	24.1	4	8.63	64.2	

Από τις εξισώσεις (9.2.1), (9.2.3) και (9.2.4) υπολογίστηκαν οι φωτοκαταλυτικές παράμετροι των VOCs και παρουσιάζονται στον πίνακα 9.2.6

Πίνακας 9.2.6 Φωτοκαταλυτική παράμετροι των VOCs

	% photo-removed	Fd ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Vd (cm s^{-1})
BENZENE	3.4	0.003	0.003
TOLUENE	3.6	0.005	0.003
m+p XYLENE	7.9	0.004	0.007
o-XYLENE	15.4	0.003	0.013

Από τις τιμές των παραπάνω φωτοκαταλυτικών παραμέτρων γίνεται αντιληπτό ότι η φωτοκαταλυτική επίδραση του υλικού στην αποδόμηση των VOCs είναι ιδιαίτερα χαμηλή με ρυθμό φωτοκατάλυσης που κυμαίνεται από 0.003 έως 0.005 $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Η ταξινόμηση των υπό μελέτη VOCs (βενζόλιο, τολουόλιο, μ,π,ο-ξυλόλια) με σειρά αυξανόμενης ταχύτητας φωτοκατάλυσης έχει ως εξής: βενζόλιο < τολουόλιο < μ+π-ξυλόλιο < ο-ξυλόλιο. Η σειρά αυτή δικαιολογείται καθώς ο σημαντικότερος μηχανισμός οξείδωσης των οργανικών ενώσεων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα είναι οι $\cdot\text{OH}$ οι οποίες αντιδρούν γρηγορότερα με τα ξυλόλια ($k_{\text{o-ξυλόλιο}} = 14.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{μ-ξυλόλιο}} = 24.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{π-ξυλόλιο}} = 15.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), εν συνεχεία με το τολουόλιο ($k = 5.78 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) και έπειτα το βενζόλιο ($k = 1.23 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Atkinson 1997).

9.2.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων εργαστηριακής – πραγματικής κλίμακας

Το υλικό P4 το οποίο χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα στον υπόγειο χώρο στάθμευσης μελετήθηκε και σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας όπως αυτά περιγράφονται στην §8.4. Συγκεκριμένα σε εργαστηριακή κλίμακα το υλικό P4 έχει μελετηθεί κάτω από 3

διαφορετικές συνθήκες για το NO και το τολουόλιο και μια για το NO₂. Στον πίνακα 9.2.7 επιχειρείται μια σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων, εργαστηριακής – πραγματικής κλίμακας, ενώ γίνεται αναφορά και στις συνθήκες εκπόνησης του κάθε πειράματος.

Πίνακας 9.2.7 Σύγκριση αποτελεσμάτων εργαστηριακής-πραγματικής κλίμακας

	Συνθήκες Πειράματος	NO		Συνθήκες Πειράματος	NO ₂		Συνθήκες Πειράματος	ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ	
		Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Vd (cm s^{-1})		Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Vd (cm s^{-1})		Fd ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Vd (cm s^{-1})
Πραγματική Κλίμακα (Δυναμικό σύστημα)	NO ~1000ppbv + καυσαέρια	0.13	0.01	NO ₂ ~ 800 ppbv + καυσαέρια	0.12	0.01	Τολουόλιο ~300 $\mu\text{g m}^{-3}$ + καυσαέρια	0.005	0.003
	NO ~200ppbv	0.30	0.14	NO ₂ ~200ppbv 20% RH	0.11	0.03	Τολουόλιο 100 $\mu\text{g m}^{-3}$	0.01	0.01
	NO ~200ppbv + Toluene ~100 $\mu\text{g m}^{-3}$)	0.31	0.15	-	-	-	NO ~200ppbv + Toluene 100 $\mu\text{g m}^{-3}$	0.01	0.01
Εργαστηριακή Κλίμακα (Στατικό σύστημα)	NO ~1000ppbv + Toluene ~250 $\mu\text{g m}^{-3}$	0.91	0.09	-	-	-	NO ~1000ppbv + Toluene 250 $\mu\text{g m}^{-3}$	0.07	0.03

Είναι εμφανές από τον παραπάνω πίνακα (9.2.7) ότι ο ρυθμός και η ταχύτητα φωτοκατάλυσης του NO είναι αισθητά χαμηλότερες στην πραγματική κλίμακα συγκριτικά με τα πειράματα της εργαστηριακής κλίμακας. Το ίδιο ισχύει ακόμα και στο τρίτο κατά σειρά εργαστηριακό πείραμα, όπου οι συγκεντρώσεις NO και τολουολίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολύ κοντά της τιμές που μετρήθηκαν σε πραγματική κλίμακα. Η καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του υλικού στην εργαστηριακή κλίμακα είναι αναμενόμενη καθώς οι συνθήκες του πειράματος είναι περισσότερο ελεγχόμενες κυρίως στο παράγοντα χημικής σύστασης. Στην πραγματική κλίμακα υπάρχει ένα δυναμικό σύστημα το οποίο αποτελείται από ένα μείγμα χημικών ενώσεων (καυσαέρια) σε ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση, ενώ στην εργαστηριακή γίνεται μελέτη το πολύ μείγματος δυο χημικών ενώσεων σε στατικό σύστημα και επομένως δεν υπάρχει η επίδραση παραγόντων της η παρεμποδιστική δράση άλλων ενώσεων.

Στην περίπτωση του NO₂ παρατηρούμε ότι οι τιμές του ρυθμού και της ταχύτητας φωτοκατάλυσης του να είναι πολύ κοντά στα δυο πειράματα. Στην περίπτωση του οργανικού ρύπου (τολουόλιο) και στις δυο κλίμακες οι δείκτες φωτοαποδόμησης του είναι ιδιαίτερα χαμηλοί και κυρίως στην περίπτωση της πραγματικής κλίμακας. Τόσο στα πειράματα του NO όσο και του τολουολίου η μεγαλύτερη απόκλιση παρουσιάζεται ανάμεσα στην πραγματική κλίμακα και στο εργαστηριακό πείραμα που χρησιμοποιείται μείγμα υψηλών συγκεντρώσεων. Ενώ αντίθετα και για τις τρεις ενώσεις, οι τιμές των παραμέτρων φωτοκατάλυσης πραγματικής κλίμακας είναι πολύ κοντά στις αντίστοιχες της εργαστηριακής όπου μελετάται η κάθε ένωση αυτόνομα.

9.2.5 Συμπεράσματα μετρήσεων στον υπόγειο χώρο στάθμευσης

Ένας υπόγειος σταθμός αυτοκινήτων διαμορφώθηκε και εξοπλίστηκε κατάλληλα προκειμένου να εκτιμηθεί η ικανότητα του υλικού P4 (υλικό βαφής, 10% TiO₂) να φωτοαποδομεί αέριους ρύπους (NO, NO₂ VOCs) υψηλών συγκεντρώσεων σε εσωτερικό χώρο. Συγκεκριμένα, διαμορφώθηκε ένας χώρος 322 m², ελεγχόμενης παροχής αέρα, ενώ την πηγή ρύπανσης αποτέλεσε ο κινητήρας αυτοκινήτου καύσης πετρελαίου (diesel). Η οροφή του χώρου επικαλύφθηκε με το υπό μελέτη υλικό (P4) ενώ χρησιμοποιήθηκαν

λαμπτήρες UV, συμμετρικά τοποθετημένοι στην οροφή, για την ενεργοποίηση του TiO_2 – υλικού.

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του NO και NO_2 υπολογίστηκε περίπου στο 19% και 20% αντίστοιχα με τον ρυθμό φωτοκατάλυσης ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) να κυμαίνεται από 0.05 έως 0.13 για το NO και από 0.09 έως 0.16 για το NO_2 . Για το βενζόλιο, τολουόλιο και μ+π-ξυλόλιο, η φωτοαποδόμηση τους έδειξε να είναι ιδιαίτερα χαμηλή καθώς δεν ξεπέρασε το 3.4%, 3.6% και 7.9% αντίστοιχα. Καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση παρατηρήθηκε για το ο-ξυλόλιο (15.4%). Ο ρυθμός φωτοκατάλυσης των παραπάνω οργανικών ενώσεων δε ξεπέρασε τα $0.005 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, ενώ την χαμηλότερη (0.003 cm s^{-1}) και την υψηλότερη (0.013 cm s^{-1}) ταχύτητα φωτοκατάλυσης παρουσίασαν το βενζόλιο και ο-ξυλόλιο αντίστοιχα.

Επιχειρώντας μια σύγκριση ανάμεσα στην πραγματική και την εργαστηριακής κλίμακας μελέτη του συγκεκριμένου υλικού (P4), παρατηρείται ότι υπό τις ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες οι παράμετροι της φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού έχουν σχετικά υψηλότερες τιμές συγκριτικά με τις αντίστοιχες της πραγματικής. Η παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη καθώς οι παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοαποδόμηση ενός ρύπου σε ένα πραγματικό σύστημα ποικίλουν, με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή η απόλυτη προσομοίωση σε εργαστηριακή κλίμακα, άρα και τα παρόμοια αποτελέσματα στη φωτοκαταλυτική τους δράση. Παρόλα αυτά, οι εργαστηριακές τιμές δε δείχνουν να απέχουν πολύ από τις πραγματικές, γεγονός που μπορεί να μας οδηγήσει σε ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με τη δράση ενός ρύπου σε ένα πραγματικό φωτοκαταλυτικό σύστημα.

10. Μελέτη διάρκειας φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων

Μελετώντας τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενός υλικού θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που είναι η διάρκεια των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού. Δεν αρκεί δηλαδή ένα υλικό να παρουσιάζει μεγάλη φωτοκαταλυτική δράση φωτοοξειδώνοντας αέριους ρύπους με μεγάλο ρυθμό και ταχύτητα αλλά και να διατηρεί αυτήν την ικανότητά του στο πέρας του χρόνου και κάτω από πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες.

Για το λόγο αυτό υλικά τα οποία επέδειξαν σημαντική φωτοκαταλυτική δράση στις εργαστηριακές μελέτες, εκτέθηκαν σε πραγματικές συνθήκες για διάστημα περίπου δυο χρόνων προκειμένου να εκτιμηθεί κατά πόσον έχουν τη δυνατότητα να διατηρήσουν τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες.

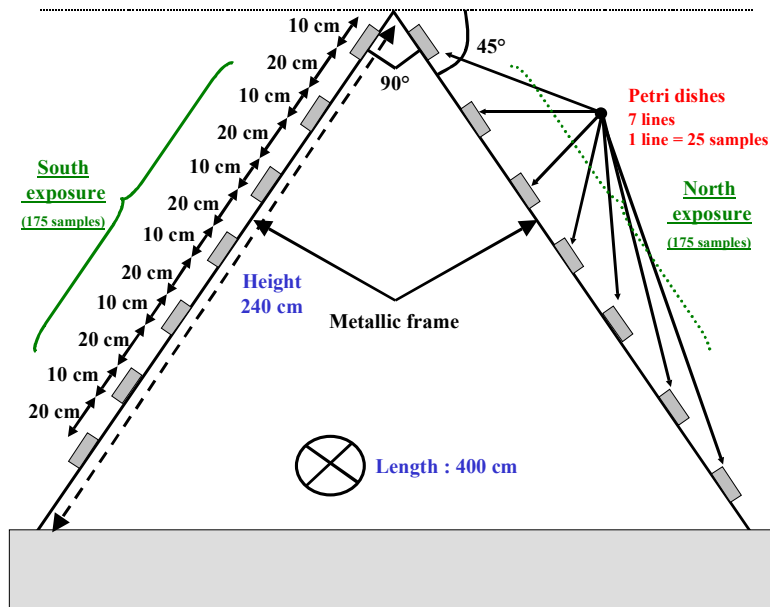
10.1 Προετοιμασία δειγμάτων και έκθεση τους σε φυσική γήρανση

Τα υλικά τα οποία επελέγησαν να μελετηθούν είναι εκείνα τα οποία έδειξαν να έχουν την καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά κατά την διάρκεια της εργαστηριακής κλίμακας μελέτης, αλλά και υλικά των οποίων η εφαρμογή είναι κυρίως σε εξωτερικούς χώρους. Για το σκοπό αυτό επελέγησαν τρία εκ των υλικών τύπου A και συγκεκριμένα τα A3 (με το αντίστοιχο αναφοράς O1), B1 και B2.

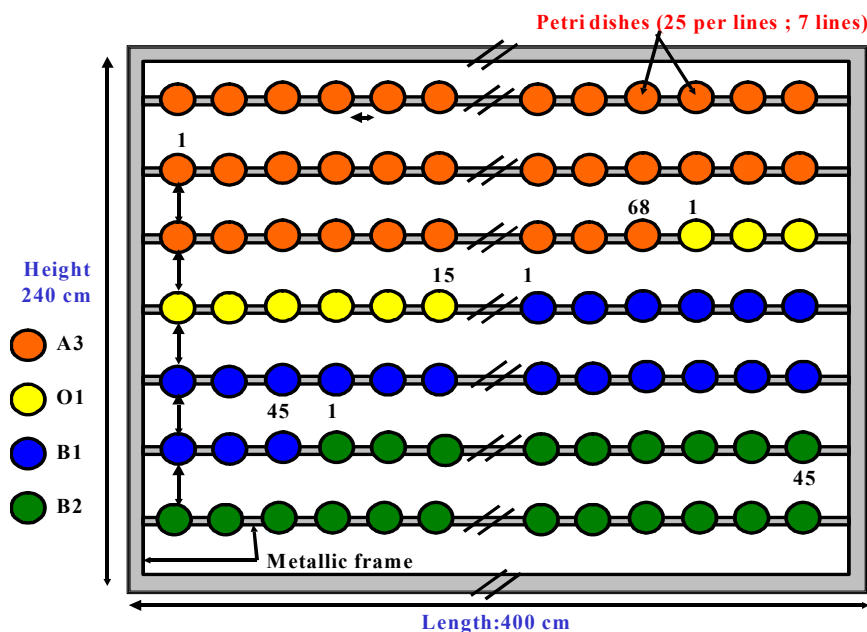
Η προετοιμασία και επεξεργασία των δειγμάτων ήταν παρόμοια με αυτή των αντίστοιχων που δόθηκαν για μελέτη σε εργαστηριακή κλίμακα (§ 7.1.1). Επίσης, η μελέτη των υλικών αυτών ως προς την ικανότητά τους να φωτοκαταλύουν το NO πραγματοποιήθηκε με τις ίδιες συνθήκες και διαδικασία που περιγράφεται στην § 7.1.2 και § 7.1.3.

Η έκθεση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στην οροφή κτιρίου στο Bergamo της Ιταλίας. Τα γυάλινα τριβλία, στα οποία ήταν τοποθετημένα τα δείγματα με τα υπό μελέτη υλικά, τοποθετήθηκαν σε ράβδους οι οποίες ήταν στηριγμένες σε ένα μεταλλικό πλαίσιο. Το πλαίσιο αυτό αποτελούντο από επτά σειρές ράβδων (400 x 4 x 0.4 cm) πάνω στις οποίες ήταν δυνατή η τοποθέτηση 25 τριβλίων (δειγμάτων). Η οριζόντια απόσταση κάθε δείγματος ήταν 5 cm ενώ η κάθετη 20 cm. Κατασκευάστηκαν δυο παρόμοια πλαίσια προκειμένου να εκτεθούν τόσο με προσανατολισμό τον βορρά, όσο και στον νότο.

Συνολικά, εκτίθηκαν 175 δείγματα ανά κατεύθυνση με γωνία έκθεσης της 45° (σχήμα 10.1.1 και 10.1.2). Η τοποθέτηση των 350 δειγμάτων πραγματοποιήθηκε το Σεπτέμβριο 2003, ενώ 21 μήνες αργότερα πραγματοποιήθηκαν οι πρώτες αναλύσεις για τον προσδιορισμό της διατήρησης των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων.



Σχήμα 10.1.1 Διάταξη τοποθέτησης δειγμάτων με γωνία έκθεσης 45°



Σχήμα 10.1.1 Διάταξη τοποθέτησης δειγμάτων στο μεταλλικό πλαίσιο

10.2 Αποτελέσματα διατήρησης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων

Στον πίνακα 10.2.1 παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των φωτοκαταλυτικών παραμέτρων (%PD, Fd και Vd) των υλικών A3, B1 και B2 αρχικά (0 μήνες) και έπειτα από 21 μήνες εκθέσεως τους σε πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες και υπό διαφορετική κατεύθυνση (βορράς, νότος).

Πίνακας 10.2.1 Αποτελέσματα μετρήσεων φωτοκαταλυτικών παραμέτρων των υλικών A3, B1 και B2 έπειτα από 21 μήνες έκθεσης σε πραγματικές συνθήκες

Χρόνος έκθεσης (μήνες)	Παράμετρος	A3		B1		B2	
		Βόρεια	Νότια	Βόρεια	Νότια	Βόρεια	Νότια
0	Fd [$\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	0.19		0.17		0.29	
	Vd [cm s^{-1}]	0.08		0.07		0.16	
21	Fd [$\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	0.15	0.14	0.07	0.06	0.21	0.21
	Vd [cm s^{-1}]	0.06	0.05	0.03	0.02	0.09	0.09

Μελετώντας τον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι υπάρχει μια ελάττωση του ρυθμού και της ταχύτητας φωτοκατάλυσης του NO από τα υλικά, έπειτα από περίπου δυο χρόνια έκθεσης και η οποία κυμαίνεται από 20% έως 60% (ανάλογα με το υλικό). Τη μεγαλύτερη ελάττωση στη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα παρουσίασε το υλικό B1 όπου ο ρυθμός φωτοοξείδωσης του NO μειώθηκε από $0.14 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ που ήταν αρχικά σε $0.07 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ έπειτα από 21 μήνες έκθεσης με την ταχύτητα αποδόμησης να ελαττώνεται από 0.07cm s^{-1} σε 0.03cm s^{-1} αντίστοιχα. Αντιθέτως, το υλικό A3 είναι εκείνο που διατήρησε σε μεγαλύτερο βαθμό τις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες, σημειώνοντας τη μικρότερη ελάττωση στο ρυθμό και την ταχύτητα φωτοοξείδωσης του NO.

Συγκρίνοντας τους δείκτες φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών με βάση τον προσανατολισμό των δειγμάτων (βορράς-νότος), παρατηρούμε ότι δεν υπήρξαν διαφορές ανάμεσα τους. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών

στις ιδιότητες των υλικών είναι ίδια ανεξαρτήτως του προσανατολισμού έκθεσής του κατά την εφαρμογή του σε μια εξωτερική επιφάνεια.

Η κύρια αιτία ελάττωσης των φωτοκαταλυτικών ικανοτήτων των υλικών έπειτα από την έκθεση τους στο φυσικό περιβάλλον είναι η απενεργοποίηση των ενεργών θέσεων του καταλύτη. Αυτό συμβαίνει λόγω σχηματισμού (ως παραπροϊόντων φωτοοξειδωσης) ή επικάλυψης (από το περιβάλλον) χημικών ενώσεων που δρουν παρεμποδιστικά στην προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του υλικού. (Rao et al. 2004, Hager et al. 1998, Roman et al. 1998, Soryan et al.. 1996). Με αυτόν τον τρόπο σταδιακά με την πάροδο του χρόνου συντελείται απενεργοποίηση του καταλύτη.

Όμως τα υπό μελέτη υλικά έχουν και την ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού. Αυτό σημαίνει ότι με φυσικούς τρόπους, όπως με τη βροχή, λαμβάνει χώρα διάλυση των υδατοδιαλυτών παραπροϊόντων στο νερό και ταυτόχρονη απομάκρυνσή τους από την επιφάνεια του καταλύτη, επαναενεργοποιώντας τον. Η ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού είναι εκείνη που συντηρεί σε χαμηλά επίπεδα την ελάττωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών. (Nimlos et al. 1996, Peral et al. 1992, Cao et al. 2000).

11. Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε ο τρόπος και οι συνθήκες που βρίσκει εφαρμογή στη βελτίωση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα η ιδιότητα του TiO_2 να οξειδώνει χημικές ενώσεις παρουσία ακτινοβολίας UV. Εκμεταλλευόμενοι αυτήν την ιδιότητά του, υλικά δόμησης όπως χρώματα, τσιμεντοειδή και ημιδιαφανή επιχρίσματα, επεξεργάστηκαν με TiO_2 και μελετήθηκε ο βαθμός επίδρασης τους στην απομάκρυνση επικίνδυνων χημικών ενώσεων.

Η μελέτη εκπονήθηκε για ένα μεγάλο αριθμό υλικών, σε διαφορετικά πειραματικά επίπεδα: μικρή και μεγαλύτερη εργαστηριακή κλίμακα, πιλοτικά και σε πραγματικές συνθήκες. Σε όλα αυτά τα στάδια τα υλικά μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να απομακρύνουν ατμοσφαιρικούς ρύπους καθώς και ως προς τον τρόπο που επιδρά σε αυτήν τους τη δυνατότητα η χημική τους σύσταση καθώς και οι πειραματικές συνθήκες. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε και στο σχηματισμό των παραπροϊόντων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών διεργασιών.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα από την μελέτη, κατηγοριοποιούνται και συνοψίζονται ως εξής:

10.1 Χημική σύσταση και φωτοκαταλυτική δράση των υλικών

- Όλα τα υλικά τα οποία μελετήθηκαν με εξαίρεση τα αναφοράς (χωρίς TiO_2) παρουσίασαν σημαντική ικανότητα στη φωτοξείδωση του NO. Το μέγεθος της φωτοκαταλυτικής τους ικανότητας ποικίλει από $0.03 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ έως $0.32 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ανάλογα με το είδος και τη χημική σύσταση του υλικού. Από τα χρώματα το P4 (ακρυλικό με στυρόλιο) παρουσίασε την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση ($0.18 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) ενώ το ημιδιαφανές επίχρισμα A και το τσιμεντοειδές Renocolor (B1) αποδομούσαν το NO σε εργαστηριακή κλίμακα με ρυθμό $0.06 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ και $0.22 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ αντίστοιχα.

Πολύ χαμηλή, έως μηδενική για κάποια υλικά, ήταν η επίδραση τους στην οξείδωση οργανικών ενώσεων, όπως είναι το τολουόλιο και το βενζόλιο.

Μεταβάλλοντας τις συνθήκες των πειραμάτων, κρατώντας τες όμως πάντα σε επίπεδα ρεαλιστικών συνθηκών αστικού περιβάλλοντος, παρατηρήσαμε ενεργοποίηση των υλικών ως προς τις οργανικές αυτές ενώσεις. Το γεγονός ότι η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του τολουολίου ήταν μεγαλύτερη από του βενζολίου μπορεί να αποδοθεί στην ισχυρότερη προσρόφηση του τολουολίου στο TiO_2 συγκριτικά με το βενζόλιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του φωτοκαταλυτικού ρυθμού του τολουολίου έναντι του βενζολίου. Επίσης, η διαφορετική σταθερά αντίδρασης των δυο αυτών οργανικών ενώσεων με τις OH^\bullet αποτελεί έναν ακόμη σημαντικό παράγοντα. Οι OH^\bullet αντιδρούν γρηγορότερα με το τολουόλιο ($k = 5.78 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) και έπεται το βενζόλιο ($k = 1.23 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Την ίδια σειρά φαίνεται να ακολουθούν οι οργανικές αυτές ενώσεις και στο φωτοκαταλυτικό τους ρυθμό στην παρούσα μελέτη.

- Το τσιμεντοειδές υλικό με το μεγαλύτερο ποσοστό TiO_2 στη σύνθεση του (10%) παρουσίασε μεγαλύτερη φωτοδραστικότητα από τα αντίστοιχα με χαμηλότερη περιεκτικότητα. Όμως επειδή η διαφορά στη φωτοκαταλυτική δράση δεν ήταν ιδιαίτερα μεγάλη έχει ως αποτέλεσμα η σύγκριση φωτοκαταλυτική ικανότητα – κόστος υλικού να οδηγεί στην επιλογή της ποσότητας 3% ως της βέλτιστης
- Το είδος του TiO_2 PC105 φάνηκε να προσδίδει στα υλικά τις καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες συγκριτικά με το PC 50 και σχεδόν παρόμοιες με το PC500. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα σωματίδια TiO_2 του PC105 έχουν μικρότερη διάμετρο από τα αντίστοιχα του PC50 με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια, άρα και καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Επειδή συγκριτικά με το PC500 παρουσίασε παρόμοιες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες αλλά μικρότερο κόστος, επιλέγη ως το ιδανικότερο.
- Η παρουσία του CaCO_3 στη σύνθεση των ημιδιαφανών υλικών φάνηκε να παίζει καθοριστικό ρόλο στις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το CaCO_3 αυξάνει το πορώδες του υλικού με αποτέλεσμα μεγαλύτερη επιφάνεια του TiO_2 να καθίσταται ενεργή, δηλαδή να είναι διαθέσιμη για πραγματοποίηση φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Με τον τρόπο αυτό δεν

χρειάζεται η προσθήκη μεγάλων συγκεντρώσεων TiO_2 προκειμένου να αυξηθεί η φωτοκαταλυτικότητα των υλικών, κάτι το οποίο μεταφράζεται σε χαμηλότερο κόστος. Παράλληλα το CaCO_3 αποτελεί ένα πληρωτικό υλικό το οποίο εκτός του ότι αυξάνει το πορώδες του υλικού δεν επιδρά στην κατάλυση του NO_x , ενώ παράλληλα αδρανοποιεί το νιτρικό οξύ που σχηματίζεται κατά τη φωτοαποδόμηση των οξειδίων του αζώτου. Καθώς όμως οι μεγάλες συγκεντρώσεις CaCO_3 επιδρούν ανασταλτικά στην ανθεκτικότητα του υλικού, θα πρέπει να επιλεγεί η βέλτιστη αναλογία $\text{TiO}_2 - \text{CaCO}_3$, προκειμένου το υλικό να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δυνατή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, χωρίς όμως αυτό να αντανακλά αρνητικά στη μηχανική αντοχή του.

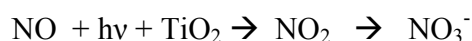
- Η δραστηριότητα όλων των υπό μελέτη υλικών ως προς το NO_2 παρουσιάστηκε περιορισμένη λόγω ισχυρής φυσικής προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του υλικού.
- Υλικά με την ίδια ακριβώς σύσταση, αλλά χωρίς να είναι επεξεργασμένα με TiO_2 δεν επηρεάζουν τη συγκέντρωση του NO , ενώ για το NO_2 δρουν απλά ως μέσο φυσικής προσρόφησης του ρύπου χωρίς να υφίσταται φωτοχημική αντίδραση.

10.2 Μηχανισμοί δράσης και παραπροϊόντα

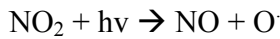
- Το NO_2 που εμφανίζεται στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO αποτελεί κατά κύριο λόγο προϊόν της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας και σε μικρότερο βαθμό προϊόν της απευθείας οξειδωσης του NO στην αέρια φάση από το O_2 και τα RO_2^\cdot . Εν συνεχεία το NO_2 φωτοκαταλύεται από το σύστημα προς νιτρικά.

Αέρια φάση

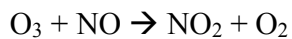
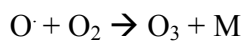
↑



- Το NO που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της φωτοαποδόμησης του NO₂ δεν αποτελεί προϊόν της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, αλλά φωτόλυσης του NO₂ από το hν. Εν συνεχεία το παραγόμενο NO φωτοκαταλύεται από το υλικό.



- Ο σχηματισμός O₃ κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO είναι μηδενικός, ενώ στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του NO₂ παρουσιάζεται ελαφρά αυξημένος. Δε φαίνεται η παρουσία του O₃ να σχετίζεται με τη φωτοκαταλυτική διεργασία αποδόμησης είτε του NO είτε του NO₂, αλλά να αποτελεί προϊόν των αντιδράσεων φωτόλυσης του NO₂.



Επίσης η οργανική σύνθεση των υλικών έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία οργανικών παραπροϊόντων στην αέρια φάση του συστήματος τα οποία ευνοούν τις αντιδράσεις σχηματισμού O₃.

- Προκειμένου να πιστοποιηθούν οι αντιδράσεις φωτοαποδόμησης των NO_x εκτός από τη μελέτη των προϊόντων που σχηματίζονται στην αέρια φάση πραγματοποιήθηκε και μελέτη χημικών ενώσεων που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη. Για το λόγο αυτό αναλύθηκαν οι συγκεντρώσεις των νιτρικών που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των υλικών. Οι διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα στα νιτρικά που αναμένουμε να σχηματιστούν βάσει των αντιδράσεων φωτοκατάλυσης και στα νιτρικά ιόντα που πραγματικά σχηματίστηκαν κυμαίνονται από 1.8 – 3.0 mg ανάλογα με το υλικό. Το γεγονός αυτό αποτελεί μια σημαντική ένδειξη της ορθότητας της θεωρητικής προσέγγισης για το μηχανισμό φωτοοξειδωσης των NO_x. Η ποσότητα που ανιχνεύθηκε στα αντίστοιχα υλικά αναφοράς P5, P6 και P7 είναι πολύ μικρή συγκριτικά με τα υλικά

που περιέχουν TiO_2 , αποδεικνύοντας ότι η παρουσία τους στην επιφάνεια των P1, P3 και P4 είναι αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 . Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων ακολουθεί την σειρά φωτοδραστικότητας των υλικών δηλαδή όσο πιο ισχυρά φωτοκαταλυτικό είναι το υλικό, τόσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στην επιφάνεια τους.

- Επίσης έγινε προσδιορισμός της χημικής σύστασης της επιφάνειας ενός φωτοκαταλυτικού υλικού πριν και μετά τη διαδικασία φωτοκατάλυσης με χρήση της τεχνικής ToF-SIMS. Τα αποτελέσματα έδειξαν την ύπαρξη κορυφών NO_2/NO_3 στο φάσμα. Επίσης, έγινε εμφανές ότι η φωτοξείδωση του NO στο ξηρό N_2 παρουσιάζει διαφορές από αυτήν στον υγρό αέρα αποδεικνύοντας μία ενδεχόμενη διαφοροποίηση των νιτρικών ιόντων που εναποτίθενται στην επιφάνεια των υλικών, κάτω από διαφορετικές συνθήκες υγρασίας.
- Με την επίδραση της ακτινοβολίας UV στα φωτοκαταλυτικά υλικά εκλύονται στην αέρια φάση του συστήματος ποσότητες φορμαλδεΐδης και ακεταλδεΐδης ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 στα οργανικά συνθετικά των υλικών. Η ποσότητα των καρβονυλικών ενώσεων που θα εκλυθούν στην αέρια φάση σχετίζεται κυρίως με τη χημική σύσταση του υλικού. Οι υψηλότερες τιμές φορμαλδεΐδης και ακεταλδεΐδης εμφανίζονται στο υλικό P3 (σιλοξάνιο) (φορμαλδεΐδη: $68 \mu\text{g m}^{-3}$), ενώ οι χαμηλότερες στο υλικό P1 (mineral silicate) (φορμαλδεΐδη $27 \mu\text{g m}^{-3}$). Ανάμεσα στο P1 και P4 (ανόργανο και οργανικό αντίστοιχα) και συνθήκες 23°C , 50%RH και 6h ακτινοβολίας UV, παρατηρήθηκαν πολύ υψηλότερες τιμές καρβονυλικών ενώσεων στο P4. Η διαφορά στην εκπομπή καρβονυλικών ενώσεων ανάμεσα σε υλικά με οργανικό και ανόργανο περιεχόμενο είναι πολύ εντονότερη συγκρίνοντας το ανόργανο B2 Rasante με το οργανικό A ημιδιαφανές επίχρισμα (Wacker BS45), όπου οι τιμές της φορμαλδεΐδης μετρήθηκαν σε $135 \mu\text{g m}^{-3}$ και $333 \mu\text{g m}^{-3}$ αντίστοιχα.
- Σε πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν α) χωρίς την παρουσία TiO_2 στο υλικό (υλικά αναφοράς) β) παρουσία μόνο των ρύπων (χωρίς υλικό) και γ) μη ενεργοποιήσεις της ακτινοβολίας UV, η συγκέντρωση των καρβονυλικών ενώσεων ήταν πολύ μικρή. Επομένως, ο σχηματισμός των οργανικών παραπροϊόντων σχετίζεται άμεσα με την παρουσία και τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 .

- Η χημική σύσταση της αέριας φάσης φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την εκπομπή των καρβονυλικών ενώσεων στο σύστημα καθώς σε πείραμα χωρίς την παρουσία αέριων ρύπων παρατηρήθηκε αισθητή μείωση αυτών όχι όμως και ελαχιστοποίηση τους.
- Σημαντικοί παράγοντες επίδρασης στην εκπομπή των καρβονυλικών ενώσεων είναι η RH και η θερμοκρασία. Αυξάνοντας τις τιμές της RH από 20% σε 50% (23°C, τολουόλιο) σχεδόν διπλασιάζονται οι συγκεντρώσεις των οξυγονούχων ενώσεων, ενώ αυξάνοντας τη θερμοκρασία από 23°C σε 40°C, διατηρώντας σταθερή την RH από (20%), σχεδόν τετραπλασιάζονται. Αυξητική είναι η πορεία τους και στην περίπτωση που αυξηθεί η ένταση της ακτινοβολίας
- Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης δρα αντιστρόφως ανάλογα της παρουσίας των καρβονυλικών ενώσεων. Αυξάνοντας τις αρχικές συγκεντρώσεις του NO και του τολουολίου, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της ακεταλδεΐδης, της ακετόνης καθώς και της φορμαλδεΐδης.

10.3 Επίδραση μεταβολής περιβαλλοντικών παραγόντων

- Με την ελάττωση της αρχικής συγκέντρωσης NO δεν παρατηρήθηκε μεταβολή του ρυθμού αποδόμησης το οποίο πιθανό να οφείλεται στην πολύ ισχυρή φωτοακαταλυτική δράση των υλικών έναντι του συγκεκριμένου ρύπου καθώς και στην ιδιαίτερα χαμηλή συγκέντρωση του NO που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πειραματική διάταξη. Αντιθέτως, παρατηρείται ελάττωση του ρυθμού φωτοαποδόμησης του NO₂ με τη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης.
- Η μείωση της επιφάνειας του υλικού από 4 m² στα 2 m² μέσα στον ίδιο θάλαμο των 30 m³ φαίνεται να έχει ισχυρή επίδραση στο ρυθμό φωτοαποδόμησης του NO και του NO₂, λόγω μείωσης των ενεργών θέσεων στις οποίες λαμβάνει χώρα η φωτοαποδόμηση του NO_x στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.
- Σε σύστημα φωτοκαταλυτικού υλικού και τολουολίου, η παρουσία του NO έχει συνεργική δράση στη φωτοκατάλυση του τολουολίου. Ο σχηματισμός ριζών OH από το NO αποτελούν την ισχυρότερη εξήγηση της συνεργικής δράσης του NO

στην φωτοκατάλυση του τολουολίου. Πολύ μικρότερη ως μηδενική είναι η συνεργική δράση του NO έναντι του βενζολίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ρίζες OH αντιδρούν γρηγορότερα με το τολουόλιο ($k = 5.78 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) συγκριτικά με το βενζόλιο ($k = 1.23 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

- Αντίθετα, η παρουσία βενζολίου ή τολουολίου στην αέρια φάση έχει παρεμποδιστική δράση στη φωτοκατάλυση του NO. Πιθανή αιτία ελάττωσης της αποτελεί ο σχηματισμός ενδιάμεσων οργανικών προϊόντων κατά τη φωτοκατάλυση των VOC τα οποία δρουν ανταγωνιστικά στην προσρόφηση του NO στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνοντας τον ρυθμό κατάλυσής του. Επίσης, η αντίδραση των $\cdot\text{OH}$ με τις οργανικές ενώσεις δρα ανταγωνιστικά ως προς την αντίδρασή τους με το NO.
- Η παρουσία του βενζολίου ή του τολουολίου στην αέρια φάση αυξάνει το ρυθμό σχηματισμού του NO_2 στην αέρια φάση συγκριτικά με την παρουσία μόνο του NO στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Η κάλυψη ενεργών θέσεων από τα οργανικά καθώς και ο ανταγωνισμός ως προς τις $\cdot\text{OH}$ δρουν ανασταλτικά στη φωτοαποδόμηση του σχηματιζόμενου NO_2 .
- Με την ελάττωση της σχετικής υγρασίας στο 20%, ενεργοποιείται η φωτοκαταλυτική δράση των υλικών έναντι των οργανικών ενώσεων και κυρίως του τολουολίου. Για το βενζόλιο η επίδραση της ελάττωσης της σχετικής υγρασίας ήταν μικρότερη. Η ισχυρότερη προσρόφηση του τολουολίου στο TiO_2 συγκριτικά με το βενζόλιο, καθώς και η υψηλότερη σταθερά αντίδρασής του με τις $\cdot\text{OH}$ αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες της μεγαλύτερης αποδόμησης του έναντι του βενζολίου.
- Η αύξηση των επιπέδων της υγρασίας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα δρα παρεμποδιστικά στη φωτοοξείδωση του NO. Η παρεμποδιστική δράση της υγρασίας οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνοντας τα επίπεδά της στο σύστημα, περισσότερα μόρια νερού προσροφώνται στην επιφάνεια του υλικού τα οποία σε συνδυασμό με τη χαμηλή συγκέντρωση ρύπου στο σύστημα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ανταγωνιστικότητας με τα μόρια των ρύπων για τις ενεργές θέσεις στον καταλύτη

- Υπολογίζοντας την συγκέντρωση των $\cdot\text{OH}$ στον περιβαλλοντικό θάλαμο στο πείραμα αποδόμησης του τολουολίου βρέθηκε $[\text{OH}] = 3.1 \times 10^6 \text{ mol cm}^{-3}$. Λαμβάνοντας υπόψη ότι στην ατμόσφαιρα η συγκέντρωση των $\cdot\text{OH}$ κυμαίνεται από $\sim 10^5 - 10^7 \text{ mol cm}^{-3}$ συμπεραίνουμε ότι το υπό μελέτη φωτοκαταλυτικό υλικό είναι δυνατό να οξειδώσει οργανικούς ρύπους όπως το τολουόλιο.

10.4 Εφαρμογή σε πραγματική κλίμακα

- **Συμπεράσματα μετρήσεων στο πιλοτικό πεδίο**

Το φωτοκαταλυτικό δομικό υλικό τύπου A, “Renocolor” μελετήθηκε σε πραγματικές συνθήκες, σε ένα πιλοτικό πεδίο αστικών χαραδρών. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι κάτω από παρόμοιες περιβαλλοντικές συνθήκες και παρόμοιες εκπομπές ρύπων, δυο δρόμοι μπορούν να εμφανίσουν διαφορετικά επίπεδα ρύπανσης ανάλογα με το υλικό με το οποίο έχουν επεξεργαστεί τα τοιχώματα τους. Στο δρόμο όπου έχει πραγματοποιηθεί εφαρμογή με το δομικό υλικό που περιέχει TiO_2 , η συγκέντρωση των ρύπων και ειδικότερα του NO_x είναι σημαντικά περιορισμένη συγκριτικά με δρόμους στον οποίων τα τοιχώματα έχει εφαρμοστεί το ίδιο υλικό, αλλά χωρίς να περιέχει TiO_2 στη σύνθεσή του.

Το πείραμα αυτό έρχεται να επικυρώσει τα αποτελέσματα της εργαστηριακής κλίμακας και να αποδείξει τη δυνατότητα εφαρμογής φωτοκαταλυτικών υλικών για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που συναντάμε κυρίως σε μια αστική περιοχή (π.χ NO_x)

- **Συμπεράσματα μετρήσεων σε εσωτερικό χώρο σταθμού αυτοκινήτων**

Ένας υπόγειος σταθμός αυτοκινήτων διαμορφώθηκε και εξοπλίστηκε κατάλληλα προκειμένου να εκτιμηθεί η ικανότητα του υλικού βαφής P4 να φωτοαποδομεί αέριους ρύπους (NO , NO_2 , VOCs) υψηλών συγκεντρώσεων σε εσωτερικό χώρο. Συγκεκριμένα,

διαμορφώθηκε ένας κλειστός χώρος, ελεγχόμενης παροχής αέρα ενώ την πηγή ρύπανσης αποτέλεσε ο κινητήρας αυτοκινήτου καύσης πετρελαίου (diesel). Η οροφή του χώρου επικαλύφθηκε με το υπό μελέτη υλικό (P4), ενώ χρησιμοποιήθηκαν λαμπτήρες UV, συμμετρικά τοποθετημένοι στην οροφή, για την ενεργοποίηση του TiO₂ – υλικού.

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του NO και NO₂ υπολογίστηκε περίπου στο 19% και 20% αντίστοιχα με το ρυθμό φωτοκατάλυσης ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) να κυμαίνεται από 0.05 έως 0.13 για το NO και από 0.09 έως 0.16 για το NO₂. Για το βενζόλιο, τολουόλιο και μ + π -ξυλόλιο η φωτοαποδόμηση τους έδειξε να είναι ιδιαίτερα χαμηλή, καθώς δε ξεπέρασε το 3.4%, 3.6% και 7.9% αντίστοιχα. Καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση παρατηρήθηκε για το ο-ξυλόλιο (15.4%). Ο ρυθμός φωτοκατάλυσης των παραπάνω οργανικών ενώσεων δεν ξεπέρασε τα $0.005 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, ενώ τη χαμηλότερη (0.003 cm s^{-1}) και την υψηλότερη (0.013 cm s^{-1}) ταχύτητα φωτοκατάλυσης παρουσίασαν το βενζόλιο και ο-ξυλόλιο αντίστοιχα.

Επιχειρώντας μια σύγκριση ανάμεσα στην πραγματική και την εργαστηριακής κλίμακας μελέτη του συγκεκριμένου υλικού (P4), παρατηρείται ότι υπό τις ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες οι παράμετροι της φωτοκαταλυτικής δράσης του υλικού έχουν σχετικά υψηλότερες τιμές συγκριτικά με τις αντίστοιχες της πραγματικής. Η παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη καθώς οι παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοαποδόμηση ενός ρύπου σε ένα πραγματικό σύστημα ποικίλουν, με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή η απόλυτη προσομοίωση σε εργαστηριακή κλίμακα, άρα και τα παρόμοια αποτελέσματα στη φωτοκαταλυτική τους δράση.

Παρόλα αυτά, οι εργαστηριακές τιμές δε δείχνουν να απέχουν πολύ από τις πραγματικές γεγονός που μπορεί να μας οδηγήσει σε ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με τη δράση ενός φωτοκαταλυτικού υλικού σε έναν εσωτερικό χώρο κατάλληλα διαμορφωμένο με σκοπό την απομάκρυνση επικίνδυνων χημικών ενώσεων.

- **Συμπεράσματα πειράματος διατήρησης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων**

Ορισμένα από τα υπό μελέτη υλικά εκτέθηκαν σε πραγματικές συνθήκες για διάστημα περίπου δυο χρόνων προκειμένου να εκτιμηθεί κατά πόσο έχουν τη δυνατότητα να διατηρήσουν τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες.

Παρατηρήθηκε ελάττωση του ρυθμού και της ταχύτητας φωτοκατάλυσης του NO από τα υλικά, έπειτα από τα δυο περίπου χρόνια έκθεσης και η οποία κυμαίνεται από 20% έως 60% (ανάλογα με το υλικό). Τη μεγαλύτερη ελάττωση στη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα παρουσίασε το υλικό B1, όπου ο ρυθμός φωτοοξειδωσης του NO μειώθηκε από $0.14 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ που ήταν αρχικά σε $0.07 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ έπειτα από 21 μήνες έκθεσης με την ταχύτητα αποδόμησης να ελαττώνεται από 0.07 cm s^{-1} σε 0.03 cm s^{-1} αντίστοιχα. Αντιθέτως, το υλικό A3 είναι εκείνο που διατήρησε σε μεγαλύτερο βαθμό τις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες, σημειώνοντας τη μικρότερη ελάττωση στο ρυθμό και την ταχύτητα φωτοοξειδωσης του NO.

Η κύρια αιτία ελάττωσης των φωτοκαταλυτικών ικανοτήτων των υλικών έπειτα από την έκθεση τους στο φυσικό περιβάλλον είναι η απενεργοποίηση των ενεργών θέσεων του καταλύτη. Αυτό συμβαίνει λόγω σχηματισμού (ως παραπροϊόντα φωτοοξειδωσης) ή επικάλυψης (από το περιβάλλον) χημικών ενώσεων που δρουν παρεμποδιστικά στην προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του υλικού. Με αυτόν τον τρόπο σταδιακά με την πάροδο του χρόνου συντελείται απενεργοποίηση του καταλύτη.

Όμως τα υπό μελέτη υλικά έχουν και την ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού. Αυτό σημαίνει ότι με φυσικούς τρόπους, όπως με τη βροχή, λαμβάνει χώρα διάλυση των υδατοδιαλυτών παραπροϊόντων στο νερό και ταυτόχρονη απομάκρυνσή τους από την επιφάνεια του καταλύτη, επαναενεργοποιώντας τον. Η ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού είναι εκείνη που συντηρεί σε χαμηλά επίπεδα την ελάττωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών.

Γενικά οι προοπτικές ανάπτυξης και εφαρμογής της τεχνολογίας του TiO_2 στην προσπάθεια βελτίωσης της ποιότητας της ατμόσφαιρας και γενικότερα του περιβάλλοντος είναι μεγάλες και μπορούν, όπως φάνηκε από τα αποτελέσματα της εργασίας, να έχουν εντυπωσιακά αποτελέσματα. Το στοιχείο εκείνο στο οποίο κυρίως χρειάζεται να στραφεί το ενδιαφέρον και να ενταθεί η μελέτη είναι η ελαχιστοποίηση των παραπροϊόντων των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη ρύθμιση της χημικής σύστασης του υλικού χωρίς με τον τρόπο αυτό να απολέσει το υλικό τις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες. Αυτό θα συντελέσει στη βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας, προσφέροντας ένα ισχυρό εργαλείο αντιμετώπισης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

11. Βιβλιογραφία

- Abdullah M., Low G.K.-C., Mathews R.W. 1990, "Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon over Illuminated Titanium Dioxide" *J. Phys.Chem.*,94, 6820.
- Anpo M. 2000, "Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry" *Pure Appl. Chem.*, 72, 1265-1270.
- Ao C.H., Lee S.C., Mak C.L., Chan L.Y. 2003, "Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO" *Appl. Catal., B: Environmental*, 42, 171-177.
- Ao C.H., Lee S.C., Yu J.C. 2003, "Photocatalyst TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO₂" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 156,171-177.
- Ao C.H., Lee S.C., Zou S.C. Mak C.L. 2004, "Inhibition effect of SO₂ on NO_x and VOCs during the photodegradation of synchronous indoor air pollutants at parts per billion (ppbv) level by TiO₂" *Appl. Catal., B: Environmental*, 49, 187-193.
- 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" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 161, 131-140.
- Ao C.H., Lee S.C. 2005, "Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner" *Chem Eng Sci.*, 60, 103-109.
- Atkinson R.1998, "Gas- phase degradation of organic compounds in the troposphere" *Pure&Appl. Chem.*, 70, 1327-1334.
- Blanco J., Avila P., Bahamonde A., Alvarez E., Sanchez B., Romero M.1996, "Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst" *Catal. Today*, 29, 437-442.

- Bouzaza A., Laplanche A. 2002, " Photocatalytic degradation of toluene in the gas-phase: comparative study of some TiO₂ supports" J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 150, 207-212.
- Cao L., Gao Z., Suib S.L., Obee T.N., Hay S.O., Freighaut J.D. 2000, "Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration" J. Catal., 196, 253-261.
- Cao L., Huang A., Spiess F.-J., Suib S.L. 1999, "Gas- phase Oxidation of 1- Butene Using Nanoscale TiO₂ Photocatalysts" J. Catal., 188, 48-57.
- Chen H.Y., Zahraa O., Bouchy M. 1997, "Inhibition of the absorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions" J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 108, 37-44.
- Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. 1994, "The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics" J. Phys. Chem., 98, 13669-13679.
- Dalton J.S., Janes P.A., Jones N.G., Nicholson J.A., Hallam K.R., Allen G.C. 2002, " Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach" Environ. Pollut., 120, 415-422.
- Demeestere K., Dewulf J., Langenhove H.V. 2003, " Gas- solid adsorption of selected organic compounds on titanium dioxide Degussa P25" Chem Eng Sci., 58, 2225-2267.
- Devahasdin S., Chiun Fan Jr., Kuyen. Li Chen D.H. 2003, "TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics" J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 156, 161-170.
- Dillert R., Fornefett I., Siebers U., Bahnemann D., 1996, "Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide" J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 94, 231-236.
- Einaga H., Futamura S., Ibusuki T. 2002, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst" Appl. Catal., B: Environmental, 387, 215-225.

- Fox M.A. and Dulay M.T. 1993, "Heterogeneous Photocatalysis" Chem. Rev., 93, 341-357.
- Fujishima, A., Hashimoto K., Watanabe, T. 1999, "TiO₂ Photocatalysis" Fundamentals and Applications, BKC Inc., Tokyo, 1999.
- Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. 2000, "Titanium dioxide photocatalysis" J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 1, 1-21.
- Gerischer H., Heller A. 1992, " Photocatalytic oxidation of Organic Molecules at TiO₂ Particles by Sunlight in Aerated Water" J Electrochem Soc., 139, 113-118.
- Hager S. and Bauer R. 1999, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium dioxide" Chemosphere, 38, 1549-1559.
- Hashimoto K., Wasada K., Toukai N., Kominami H., Kera Y. 2000, "Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide over titanium (IV) oxide nanocrystals large size areas" J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 136, 103-109.
- Herrmann J.-M. 1995, "Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems" Catal. Today, 24, 157-164.
- Hoffman M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. 1995, Chem. Rev., 95,69-96.
- Ibusuki T. and Takeuchi K. 1986, "Toluene oxidation on U.V.- irradiated titanium dioxide with and without O₂, NO₂ or H₂O at ambient air temperature" Atmos Environ., 20, 1711-1715.
- ISO 16000-3:2001. Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds – Active sampling method
- ISO/DIS 16000-6.2: 2002. Determination of VOCs in indoor and chamber Air by active sampling on TENAX TA sorbent thermal desorption and GC using MSD/FID
- Ireland J.C., Klostermann P., Rice E.W., Clark R.M. 1993, "Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation" Appl Environ Microb. 59, 1668-1670.

- Ishibashi K.-I., Nosaka Y., Hashimoto K., Fujishima A. 1998, " Time-Dependent Behaviour of Active Oxygen Species Formed on Photoirradiated TiO₂ Films in Air" *J. Phys. Chem. B*, 102 (12), 2118-2120.
- Ishibashi K.-I., Fujishima A. Watanabe T., Hashimoto K. 2000, " Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 134, 139-142.
- Jacoby W.A., Blake D.M., Fennell J.A., Boulter J.E., Vargo L.M., George M.C., Dolberg S.K. 1996, "Heterogeneous Photocatalysis for Control of Volatile Organic Compounds in Indoor Air" *Air&Waste Manage. Assoc.*, 46, 891-898.
- Jacoby W.A., Nimlos M.R., Blake D.M. 1994, " Products, Intermediates, MASS Balances, and Reaction Pathways for the oxidation of Trichloroethylene in Air via heterogeneous Photocatalysis" *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1661-1668.
- Jo W.-K., Park J.-H., Chun H.-D. 2002 "Photocatalytic destruction of VOCs for in-vehicle air cleaning" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148, 109-119.
- Kaneko M. and Okura I. 2002, *Photocatalysis Science and Technology*, Springer
- Kikutsi Y., Sunada K., Ioda T., Hashimoto K., Fujishima A. 1997, "Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 106, 51-56.
- Kim S.B. and Hong S.C. 2002, "Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst" *Appl. Catal. B:Environmental*, 35, 305-315.
- Larson S.A., Falconer J.L., 1997, *Catal. Lett.* 44, 57.
- Limousy L., Mahzoul H., Brillhac J.F., Gilot P., Garin F., Maire G. 2003, "SO₂ sorption on fresh and aged SO_x traps" *Appl. Catal. B:Environmental*, 42, 237-249.
- Linsebigler A., Lu G., Yates J.T. Jr. 1995, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results" *Chem. Rev.*, 95, 735-758.
- Linsebigler A., Lu G., Yates J.T. Jr. 1996, "CO Photooxidation on TiO₂(110)" *J. Phys.Chem.*, 100, 6631-6636.
- Litter M.I. 1999, "Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems" *Appl. Catal. B:Environmental*, 23, 89-114.

- Lu G., Linsebigler A., Yates J.T. Jr. 1995, "Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂ (110): A Mechanism Not Involving H₂O" *J. Phys.Chem.*, 989, 7626-7631.
- Luo Y. and Ollis D.F. 1996, "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene and Toluene Mixtures in Air: Kinetic Promotion and Inhibition, Time- Dependent Catalyst Activity" *J Catal.*, 163, 1-11.
- **Maggos Th. (a)**, Bartzis J.G., Leva P. and Kotzias D. 2007, "Application of photocatalytic technology for NO_x removal " *Applied Physics A*, DOI: 10.1007/s00339-007-4033-6
- **Maggos Th. (b)**, Leva P., Bartzis J.G., Vassilakos Ch. Kotzias D. 2007 'Gas phase photocatalytic oxidation of VOC using TiO₂-containing paint: Influence of NO and relative humidity' *Air Pollution XV*, Eds C.A. Borrego, C.A. Brebbia, WIT press, ISBN: 978-1-84564-067-5 p.585
- **Maggos Th. (c)**, Plassais A., Bartzis J.G, Vasilakos Ch., Moussiopoulos N., Bonafous L., 2007, ' Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels' *Environmental Monitoring and Assessment.*, DOI:10.1007/s10661-007-9722-2
- **Maggos Th., (d)** Bartzis J.G., Liakou M., Gobin, 2007, 'Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study'. *Journal of Hazardous Material*, DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.04.079
- **Maggos Th.**, Bartzis J.G., Kotzias D., Vassilakos Ch., Agriodimas Ch., Michopoulos J., Geiss O., Helmis C., 2006, " Traffic-related air pollution measurements in two streets with different geometry in Athens Greece" *Fresenius Environmental Bulletin*. Vol.15; No.7/8/9.
- **Maggos Th.**, Kotzias D., Bartzis J.G., Leva P., Bellintani A., Vassilakos Ch., 2005, "Investigation of TiO₂-containing construction materials for the decomposition of NO_x in environmental champers" 5th International Conference on Urban Air Quality, 29-31 March Valencia, Spain proceedings p.68.
- **Maggos Th.**, Kotzias D., Bartzis J.G., Leva P., Vassilakos Ch., 2003, "'Photo-Induced Degradation of NO_x on Photocatalytic Surfaces Containing Titanium Dioxide" 12th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region. Antalya, Turkey. Abstracts: p.189

- Maira A.J., Yeung K.L., Soria J., Coronado J.M., Belver C., Lee C.Y., Augugliaro V. 2001, "Gas- phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂catalysts" *Appl. Cata., B: Environmental*, 29, 327-336.
- Maira A.J., Coronado J.M., Augugliaro V., Yeung K.L., Conesa J.C., Soria J. 2001, "Fourier Transform Infrared Study of the Performance of Nanostructured TiO₂ Particles for the Photocatalytic Oxidation of Gaseous Toluene" *J Catal.*, 202, 413-420.
- Maltby J., MacIntyre R., Stratton J., Moussiopoulos. A clearer way to a cleaner future. European Coatings show 2005, Construction Chemicals. Nuremburg, Germany, 27 April 2005
- Matsubara H., Takada M., Koyama S., Hashimoto K., Fujishima A. 1995, "Photoactive TiO₂ Containing Paper: Preparation and its Photocatalytic Activity under Weak UV Light Illumination" *Chem Lett.*, 767.
- Mendez-Roman R., Cardona-Martinez N. 1998, "Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene" *Catal Today*, 40, 353-365.
- Mimic O.I., Zhang Y., Cromack K.R., Trifunac A.D., Thurnauer M.C. 1993, "Trapped Holes on TiO₂ Colloidis Studied by Paramagnetic Resonance" *J. Phys.Chem.* 97, 7277-7283.
- Moussiopoulos N., Ossanlis I., Barbas P., Bartzis J.G. "Comparison of numerical and experimental results for the evaluation of the depollution effectiveness of photocatalytic coverings in street canyons. 5th International Conference on Urban Air Quality, 29-31 March Valencia, Spain proceedings p.70.
- Nakaoka Y. and Nosaka Y. 1997, "ESR Investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO₂ powder" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 110, 299-305.
- Nimlos M.R., Wolfrum E.J., Brewer M.L., Fennell J.A., Bintner G. 1996, "Gas-phase Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethanol: Pathways and Kinetic Modelling" *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3102-3110.

- Noguchi T., Fujishima A., Sawunyama P., Hashimoto K. 1998, "Photocatalytic Degradation of Gaseous Formaldehyde Using TiO₂ Film" *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3831-3833.
- Obee T.N. and Brown R.T 1995, "TiO₂ Photocatalysis for Indoor Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels On the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3 Butadiene" *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1223-1231.
- Obee T.N. and Hey S.O. 1997, "Effects of Moisture and Temperature on the photooxidation of Ethylene on Titania" *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2034-2038.
- Ohko Y., Hashimoto K., Fujishima A. 1997, "Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low- Intensity UV Illumination on Titanium Dioxide Thin Films" *J. Phys.Chem. A.*, 101, 8057-8062.
- Pengyi Z., Fuyan L., Gang Y., Qing C., Wanpeng Z. 2003, " A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/ TiO₂/UV" *J. Photochem. Photobiol.*, 156, 189-194.
- Peral J. and Ollis D.F. 1992, " heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and m-Xylene Oxidation" *J. Catal.*, 136, 554-565.
- Rao K.V.S., Subrahmanyam M., Boule P. 2004, "Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity" *Appl. Catal. B: Environmental*, 49, 239-249.
- Rasko J., Kecskes T., Kiss J. 2004, "Formaldehyde formation in the interaction of HOOCH with Pt supported on TiO₂" *J Catal.*, 224, 261-268.
- Raup G.B. and Junio C.T. 1993, "Photocatalytic oxidation of oxygenated air toxics" *Appl. Surf. Sci.*, 72, 321-327.
- Rodriguez J.A., Jirsak T., Liu G., Hrbek J., Dvorak J., Maiti A. 2001, " Chemistry of NO₂ on Oxide Surfaces:Formation of NO₃ on TiO₂(110) and NO₂ ↔ O Vacancy Interactions" *J. Am. Soc.*, 123, 9597-9605.
- Romero M., Blanco J., Sanchez B., Vidal A., Malato S., Cardona A.I., Garcia E. 1998, " Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants:challenges and perspectives" *Sol. Energ.*, 66, 169-182.

- Riegel G. and Bolton J.R. 1995, "Photocatalytic Efficiency Variability in TiO₂ Particles" *J. Phys.Chem.*, 99, 4215-4224.
- Sclafani A., Mozzanega M.-N., Herrmann J.-M. 1997, "Influence of Silver Deposits on the Photocatalytic Activity of Titania" *J. Catal.*, 168, 117-120
- Sakai H., Baba R., Hashimoto K., Kubota Y., Fujishima A. 1999, "Selective Killing of a Single Cancerous T24 Cell with TiO₂ Semiconducting Microelectrode under Irradiation" *Chem. Lett.*, 24, 185
- Sakkas V.A., Arabatzis I.M., Konstantinou I.K, Dinou A.D., Albanis T.A., Falaras P. 2004, "Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts" *Appl Catal B-Environ*, 49, 195-205.
- Serpone N. 1997, "Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis" *J. Photochem. Photobiol. A* 104, 1-12.
- Serpone N. and Emeline A.V. 2002, "Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis" *Int J Photoenergy*, 4, 91-131.
- Shang J., Zhu Y., Du Y., Xu Z. 2002, "Comparative Studies on the Deactivation and Regeneration of TiO₂ Nanoparticles in three Photocatalytic Oxidation Systems: C₇H₁₆, SO₂, and C₇H₁₆- SO₂" *J. Solid State Chem.*, 166, 395-399.
- Shen Y.S. and Ku Y. 2002, "Decomposition of gas-phase trichloroethene by the UV/ TiO₂ process in the presense of ozone" *Chemosphere*, 46, 101-107.
- Sopyan I., Murasawa S., Hashimoto K., Fujishima A. 1994, "Highly efficient TiO₂ film photocatalyst. Degradation of gaseous acetaldehyde" *Chem Lett.*, 723-726.
- Sopyan I., Watanabe M., Murasawa S., Hashimoto K., Fujishima A. 1996, "Efficient TiO₂ Powder and Film photocatalysis with Rutile Crystal Structure" *Chem Lett.*, 69-71.
- Sopyan I., Watanabe M., Murasawa S., Hashimoto K., Fujishima A. 1996, "A film-type photocatalyst incorporating highly active TiO₂ powder and fluororesin binder: photocatalytic activity and long term stability" *J. J Electroanal Chem.*, 415, 183-186.
- Stradella L. 1993, "Photochemical reactions of halogenated hydrocarbons on pure and doped titanium dioxide" *Chemosphere*, 27, 1129-1136.

- Strini A., Cassese S., Schiavi L. 2005, "Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor" Appl. Catal. B: Environmental, 61, 90-97.
- Sun L. and Bolton J.R. 1996, "Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO₂ Suspensions" J. Phys.Chem., 100, 4127-4134.
- Tatsuma T., Tachibana S.-I., Miwa T., Tryk D.A., Fujishima A. 1999, "Remote Bleaching of Methylene Blue by UV-irradiated TiO₂ in the gas-phase" J. Phys.Chem. B, 103, 8033-8035.
- Tsoukleris D., **Maggos T.**, Vasilakos C., Falaras P., 2006, 'Photocatalytic degradation of VOCs on TiO₂ embedded glass spherules' Solar Chemistry and Photocatalysis Environmental Applications 4th European Conference, Las Palmas, Spain, 8-10 November 2006.
- Tsoukleris D.S., Arabatzis I.M., **Maggos Th.**, Kontos A.I., Vassilakos Ch., Ibadon A.and Falaras P., 2005, "Heterogeneous photocatalytic Oxidation of VOC'S in a packed bed photoreactor" IEEEES 2005, 3-7 July , Kos, Greece.
- Vassilakos Ch., **Maggos Th.**, Bartzis J.G., Papagianakopoulos P. 2005, "Determination of Atmospheric sulfur compounds near a volcanic area in Greece". Journal of Atmospheric Chemistry, Vol. 52, Number 2, pp. 101-116(16)
- Vallee F., Ruot B.,...Bartzis J.G., **Maggos Th.**,...Kotzias D., Pichat P., 2004, 'Innovative self-cleaning and de-polluting façade surfaces. CIB World Building Congress. Toronto, Canada, 1-7 may 2004.
- Vallee F., Ruot B.,...Bartzis J.G., **Maggos Th.**,...Kotzias D., Pichat P., 2004, 'Cementitious materials for self cleaning and depolluting façade surfaces. RILEM International Symposium on Environmental Conscious Materials and Systems for sustainable development. Koriyama, Japan, 6-7 September 2004.
- Wang J.H. and Ray M.B. 2000, "Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in gas-phase" Separat. Purif. Technol., 19, 11-20.

- Wang K.-H., Tsai H.-H., Hsieh Y.-Y. 1998, "A study of photocatalytic degradation of trichloroethylene in vapor phase on TiO₂ photocatalyst" *Chemosphere*, 36, 2763-2773.
- Yanxin C., Yi J., Wenzhao L., Rongchao J., Shaozhen T., Wenbin H. 1999, "Adsorption and interaction of H₂S/SO₂ on TiO₂" *Catal Today*, 50, 39-47.
- Zhang J., Ayusawa T., Minagawa M., Kinugawa K., Yamashita H., Matsuoka M., Anpo M. 2001, "Investigations of TiO₂ photocatalysts for the decomposition of NO in the flow system" *J Catal.*, 198, 1-8.
- Zhao J. and Yang X. 2003, "Photocatalytic oxidation for indoor purification: a literature review" *Building and Environ.*, 38, 645-654.