

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ



Ηχο/Φωτοκαταλυτική αποδόμηση υδάτινων οργανικών
ρύπων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΣ ΧΑΤΖΟΠΟΥΛΟΥ

Επιβλέπων : Χρήστος Αργυρούσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2020

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	6
1. Οργανικοί ρύποι – Αζωχρώματα	6
1.1 Υγρά απόβλητα- Οργανικοί ρύποι.....	6
1.2 Χημεία των χρωμάτων.....	7
1.3 Αζωχρώματα.....	9
1.4 Αζωχρώματα ως οργανικοί ρύποι.....	10
1.5 Εφαρμοζόμενες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αζωχρωμάτων	13
2. Προηγμένες Μέθοδοι Οξειδωσης (AOPs)	16
2.1 Φωτοκατάλυση με τιτανία (TiO ₂)	18
2.2 Οξειδωση με αντιδραστήριο Fenton σε συνδυασμό με υπεριώδη ακτινοβολία (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	23
2.3 Ηχοκατάλυση	26
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	30
1. Πειραματική διάταξη.....	30
2. Αντιδραστήρια.....	37
3. Προετοιμασία μελετούμενων δειγμάτων	38
3.1 Προσθήκη αντιδραστηρίων	38
3.2 Επεξεργασία με διοξείδιο του τιτανίου	39
3.3 Επεξεργασία με αντιδραστήριο Fenton με ρυθμισμένο ή μη pH	39
3.4 Επεξεργασία με τιτανία παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας.....	39
3.5 Επεξεργασία με αντιδραστήριο Fenton με ρυθμισμένο ή μη pH παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας.....	39
3.6 Επεξεργασία με τιτανία και υπερήχους χαμηλών (20kHz) και υψηλών (860kHz) συχνοτήτων	40

3.7 Επεξεργασία με αντιδραστήριο Fenton με ρυθμισμένο ή μη pH και υπερήχους χαμηλών (20kHz) και υψηλών (860kHz) συχνοτήτων	40
3.8 Επεξεργασία με συνδυασμένη ακτινοβολία υπεριώδους και υπερήχων για τα δύο είδη αντιδραστηρίων	40
3.9 Πραγματοποίηση μετρήσεων	41
3.10 Καθαρισμός οργάνων	41
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	42
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	44
Διαγράμματα και σχολιασμός	44
Παρατηρήσεις	56
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	57
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	58
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	64
ΕΠΕΞΗΓΗΣΗ ΑΚΡΩΝΥΜΙΩΝ	66

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη, εξετάζεται η αποτελεσματικότητα μεθόδων προηγμένης οξείδωσης στην αποδόμηση υγρών οργανικών ρύπων, συγκεκριμένα στον αποχρωματισμό υδατικών διαλυμάτων μαύρου και κόκκινου αζωχρώματος. Τα χρώματα αυτά απαντώνται σε υγρά απόβλητα βιομηχανιών κλωστοϋφαντουργίας και βυρσοδεψίας, ως υπολείμματα από τις διαδικασίες βαφής των ινών. Η πρώτη μέθοδος που μελετάται είναι η φωτοκαταλυτική οξείδωση με χρήση διοξειδίου του τιτανίου συγκεκριμένης συγκέντρωσης σε κάθε διάλυμα, με ή χωρίς ταυτόχρονη ηχοβόληση με υπερήχους 20 ή 860 kHz. Το μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού παρατηρείται στο κόκκινο χρώμα (46,92% σε 150 λεπτά), όταν η φωτοκατάλυση πραγματοποιείται σε συνδυασμό με υπερήχους 20kHz. Η δεύτερη μέθοδος που μελετάται είναι η οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton σε καθεμία από τις προαναφερθείσες επεξεργασίες. Αρχικά, μελετάται αν η ρύθμιση του pH στο 3 είναι απαραίτητη για την απόδοση μεγαλύτερου ποσοστού αποχρωματισμού. Το γεγονός αυτό διαπιστώνεται πειραματικά, τόσο σε κάθε διαφορετική επεξεργασία με αντιδραστήριο Fenton, όσο και σε κάθε χρώμα. Έχοντας διαπιστώσει ότι το βέλτιστο pH είναι το 3, συγκρίνεται το ποσοστό αποχρωματισμού για κάθε μέθοδο με αντιδραστήριο Fenton στο pH αυτό. Στο κόκκινο χρώμα μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού προκύπτει στη μέθοδο φωτοκατάλυσης με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας 20kHz, ενώ στο μαύρο χρώμα η φωτοκατάλυση με χρήση υπερήχων 860kHz. Μάλιστα, σε χρόνο περίπου 100 λεπτών επιτυγχάνεται πλήρης αποχρωματισμός με τις τελευταίες μεθόδους. Γνωρίζοντας ότι η εναπόθεση ανεπεξέργαστων αποβλήτων με χρωστικές σε υδάτινο αποδέκτη προκαλεί υποβάθμιση της αισθητικής του, οι μελετούμενες μέθοδοι μπορούν να αποτελέσουν λύση.

Λέξεις Κλειδιά: Επεξεργασία υγρών αποβλήτων, οργανικοί ρύποι, αζωχρώματα, προηγμένες μέθοδοι οξείδωσης, αποχρωματισμός/αποδόμηση, ακτινοβόληση στο υπεριώδες, φωτοκατάλυση, ακτινοβόληση με υπερήχους, διοξείδιο του τιτανίου, αντιδραστήριο Fenton, βέλτιστο pH αντιδραστηρίου Fenton

ABSTRACT

In the present thesis, a study of chosen Advanced Oxidation Processes (AOPs) in terms of efficiency on the treatment of organic pollutants in wastewater, more specifically on the treatment of aqueous solutions of black and red azo dyes, was performed. These substances end up in textile industry wastewater as waste products from the dyeing baths. The first process under study is the heterogenous photocatalysis on titanium dioxide surfaces used in specific concentration, with or without parallel ultrasound irradiation of frequencies 20kHz or 860kHz. The biggest percentage of decolorization achieved (46,92%) is from the red color, after photocatalysis and parallel irradiation with 20kHz ultrasound for 150 minutes. The second process studied is the Fenton oxidation, tested under all the processes mentioned above. Firstly, the pH dependence of the Fenton reaction in every process of this study is tested, to assume its setting to 3 performs better decolorization percentage in all of the methods. Comparing the results of every method for the Fenton reaction in pH 3, the red azodye solution decolorization percentage is better when processed with photocatalysis under 20kHz ultrasound irradiation, while the black gives better results with photocatalysis under 860kHz ultrasound irradiation. In 100 minutes time the samples are completely decolorized. As unprocessed coloured wastewater may end up in watercourses, thus polluting the aquatic ecosystem, the methods tested proved to provide a solution towards sustainable and environmentally friendly processes in the textile industry.

Keywords: Treatment of wastewater, organic pollutants, azodyes, Advanced Oxidation Processes, decolorization/degradation, UV irradiation, photocatalysis, US irradiation, titanium dioxide, Fenton reaction, Fenton reaction optimum pH

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάπτυξη της βιομηχανίας και η μαζική παραγωγή προϊόντων οδηγεί στην αυξημένη χρήση οργανικών ενώσεων. Ποσότητες των οργανικών αυτών ενώσεων διαφεύγουν ή εναποτίθενται στο περιβάλλον με αποτέλεσμα τη ρύπανσή του και την εισαγωγή των ενώσεων αυτών στον υδάτινο ορίζοντα. Οι υπάρχουσες μέθοδοι επεξεργασίας θεωρούνται ανεπαρκείς, αφού δεν είναι καταστρεπτικές, ενώ συνήθως χρήζουν περαιτέρω κατεργασίας, που είναι ζημιωτικό τόσο για το περιβάλλον, όσο και για τη βιομηχανία. Με αφορμή το παραπάνω γεγονός πραγματοποιείται η παρούσα εργασία, επίκεντρο της οποίας είναι η μελέτη μεθόδων αποικοδόμησης των οργανικών ρύπων προς αποφυγή περαιτέρω ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία σκοπός είναι η μελέτη της αποδόμησης υδάτινων οργανικών ρύπων με χρήση προηγμένων διεργασιών οξειδωσης. Ως οργανικοί ρύποι χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα αζωχρωμάτων της υφαντουργίας και της βυρσοδεψίας.

Συγκεκριμένα, η μελέτη εστιάζει στην αποδόμηση των αζωχρωμάτων μέσω της χρήσης ακτινοβολίας στο φάσμα του υπεριώδους σε διάλυμα που περιέχει φωτοκαταλύτη, στην οξειδωση του διαλύματος με αντιδραστήριο Fenton, καθώς και στο κατά πόσο βελτιώνεται το αποτέλεσμα με συνδυασμένη χρήση υπερήχων υψηλής (860kHz) και χαμηλής (20kHz) συχνότητας. Ως φωτοκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε το διοξείδιο του τιτανίου, ενώ η οξειδωση με αντιδραστήριο Fenton πραγματοποιήθηκε και σε περιβάλλον υπεριώδους ακτινοβολησης. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι τα αζωχρώματα είναι ενώσεις των οποίων η αποικοδόμηση εξαρτάται άμεσα από τη δομή τους και τον τρόπο παραγωγής τους, η χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων και μεθόδων δίνει αντίστοιχα διαφορετικά αποτελέσματα για κάθε είδος αζωχρώματος.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1. Οργανικοί ρύποι – Αζωχρώματα

1.1 Υγρά απόβλητα- Οργανικοί ρύποι

Ως απόβλητα ορίζονται τα παραπροϊόντα της ανθρώπινης δραστηριότητας, τα οποία δεν έχουν άμεση χρησιμότητα στον άνθρωπο και πρέπει να διατεθούν. Αν τα απόβλητα αυτά παράγονται από παραγωγικές δραστηριότητες του πρωτογενούς και του δευτερογενούς τομέα της οικονομίας, ονομάζονται βιομηχανικά απόβλητα. Ανάλογα με τη βασική τους φάση χωρίζονται σε υγρά και στερεά, ενώ η σύστασή τους διαφέρει ανάλογα με το είδος της βιομηχανίας.

Όταν τα υγρά απόβλητα διατίθενται στους υδάτινους αποδέκτες χωρίς επεξεργασία, οδηγούν στην πρόκληση περιβαλλοντικών προβλημάτων, αφού το ρυπαντικό φορτίο τους είναι σημαντικό. Η μελέτη κάθε ρύπου που περιέχεται στα υγρά απόβλητα ως μονάδα ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της οδηγεί στη δημιουργία κατάλληλων τεχνικών επεξεργασίας. Έτσι, μπορούν αυτά να αποτεθούν ασφαλώς στους υδάτινους αποδέκτες.

Ανάλογα με το είδος της βιομηχανίας η σύσταση σε ρύπους των αποβλήτων ποικίλλει. Μεταξύ των ρύπων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα είναι και οι οργανικοί ρύποι, δηλαδή ρύποι που αποτελούνται από ενώσεις του άνθρακα. Οι περισσότεροι από αυτούς τους ρύπους δεν απαντώνται φυσικά, αλλά είναι τεχνητές ουσίες που μπορεί να αποβούν τοξικές για τον άνθρωπο και το περιβάλλον ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις. Ακόμα και οργανικές ενώσεις που θεωρούνται ακίνδυνες, δύνανται να προκαλέσουν προβλήματα με τα προϊόντα που προκύπτουν από την αποσύνθεσή τους. [1]

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υγρά απόβλητα της κλωστοϋφαντουργίας και της βυρσοδεψίας, αφού είναι βιομηχανίες με τη μεγαλύτερη παραγωγή παγκοσμίως. Τα απόβλητα αυτών των βιομηχανιών περιέχουν μεγάλη ποσότητα μη βιοδιασπώμενων ουσιών, όπως πρόσθετα, απορρυπαντικά και βαφές. Ο οργανικός ρύπος που επικρατεί σε τέτοιου είδους βιομηχανίες είναι τα χρώματα που χρησιμοποιούνται για τη βαφή των υφασμάτων και των δερμάτων, κατά τη διαδικασία πρόσδοσης χρώματος.[2]

1.2 Χημεία των χρωμάτων

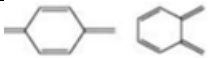
Τα χρώματα παίζουν σπουδαίο ρόλο στη ζωή του ανθρώπου από τα αρχαία κιόλας χρόνια. Η ανάπτυξη βαφών με απόδοση κάθε χρώματος του ορατού φάσματος αποτελεί επίτευγμα του 19^{ου} αιώνα. Η ιστορία των χρωμάτων χωρίζεται σε δύο μεγάλες εποχές, προ και μετά ανιλίνης (η απλούστερη αρωματική αμίνη). Η πρώτη εμπορική χρήση της ανιλίνης έγινε το 1856, οπότε δημιουργήθηκε συνθετική βαφή ικανή να αποδώσει χρώμα στο μετάξι. Αρχικά οι βαφές που χρησιμοποιούνταν ευρέως ήταν φυτικής ή ζωικής προέλευσης, ενώ οι συνθετικές βαφές βρέθηκαν στο επίκεντρο κατά τα τέλη του 19^{ου} αιώνα.[3] Οι τελευταίες συμπεριλαμβάνονται στους σημαντικότερους οργανικούς ρύπους, αφού παράγονται και χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία σε μεγάλες ποσότητες.

Θεωρία του Witt

Ως χρώμα περιγράφεται ένα χρωμοφόρο υλικό που έχει τη δυνατότητα να βάψει κάποιο άλλο υλικό είτε άμεσα, είτε μέσω κάποιας κατεργασίας. Σύμφωνα με τον Witt, το μόριο μιας χρωστικής ύλης αποτελείται από το χρωμογόνο και την αυξόχρωμη ομάδα. Το χρωμογόνο αποτελείται από τη χρωμοφόρο ομάδα και ένα υπόστρωμα, ενώ δεν έχει τη δυνατότητα να χρωματίζει υλικά. Αυτό επιτυγχάνεται με την εισαγωγή της αυξόχρωμης ομάδας στο μόριό του.

Οι χρωμοφόρες ομάδες είναι ακόρεστα συστήματα, αποτελούν δέκτες ηλεκτρονίων, απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία μήκους κύματος της ορατής περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και προκαλούν την εμφάνιση του χρώματος. Οι χρωμοφόρες ομάδες δεν αποδίδουν διαλυτότητα στα χρώματα, ώστε να είναι σε θέση να βάψουν ίνες. Οι κυριότερες ρίζες που μπορούν να αποτελέσουν τη χρωμοφόρο ομάδα φαίνονται στον πίνακα 1.1. [4] Τα υποστρώματα είναι γραμμικές ή κυκλικές ενώσεις που διαθέτουν συστήματα συζυγιακών διπλών δεσμών. Το υπόστρωμα με το οποίο συνδέονται οι χρωμοφόρες ομάδες μπορεί να είναι αρωματικές ενώσεις, όπως το βενζόλιο, το ναφθαλένιο και συμπυκνωμένοι βενζολικοί δακτύλιοι.

Πίνακας 1.1 Χρωμοφόρες Ομάδες

Όνομασία	Χημικός Τύπος	Όνομασία	Χημικός Τύπος
Αζω-ομάδα	-N=N-	Καρβυλική ομάδα	R-C=O
Αζωαμινομάδα	-N=N-NH	Ανθρακική ομάδα	RC=CR'
Νιτρωδομάδα	-N=O -N-OH	Θειοσουλφονική ομάδα	RC=S
Νιτροομάδα	-NO ₂	Ομάδα άνθρακας-άζωτο	RC=NH
Κινοειδής δομή			

Οι αυξόχρωμες ομάδες είναι κορεσμένες ομάδες με μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, που σε συζυγιακή θέση με τα χρωμοφόρα προκαλούν υπερχρωμία, δηλαδή αύξηση της έντασης απορρόφησης ή τροποποίηση της απορρόφησης. Είναι βασικές ή όξινες, οπότε είναι σε θέση να σχηματίσουν άλατα με τις ίνες. Οι κυριότερες ρίζες που μπορούν να αποτελέσουν την αυξόχρωμη ομάδα φαίνονται στον πίνακα 1.2. [5] [6]

Πίνακας 1.2 Αυξόχρωμες Ομάδες

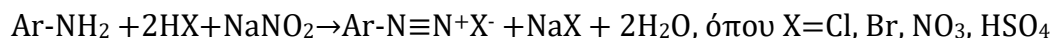
Όνομασία	Χημικός Τύπος	Όνομασία	Χημικός Τύπος
Πρωτοταγείς, Δευτεροταγείς, Τριτοταγείς Αμίνες	-NH ₂ -NHR -NR ₂	Σουλφονική ομάδα	-SO ₃ H
Μεθυλομάδα	-CH ₃	Καρβοξυλομάδα	-COOH
Υδροξυλομάδα	-OH	Νιτροομάδα	-NO ₂

1.3 Αζωχρώματα

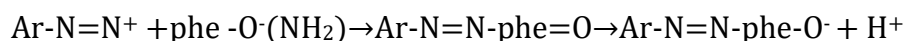
Μια από τις κυριότερες κατηγορίες των συνθετικών χρωμάτων είναι τα αζωχρώματα. Πρόκειται για ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους μία ή περισσότερες αζω-ομάδες -N=N-, οι οποίες είναι γειτονικές ως προς άτομα άνθρακα με sp^2 - υβριδισμό (βενζολικό, ναφθαλενικό ή ετεροκυκλικό αρωματικό δακτύλιο). Κατατάσσονται σύμφωνα με τον αριθμό των αζω-ομάδων σε μονο-,διδ-,τρις-, πολυαζωχρώματα. Στην αγορά υπάρχουν περίπου 2000 είδη αζωχρωμάτων. [7-9]

Στην ύπαρξη αυτού του διπλού δεσμού (αφού -N=N- είναι η χρωμοφόρος ομάδα) οφείλεται το χρώμα που τους προσδίδεται. Ο εν λόγω δεσμός δεν μπορεί να συμβεί φυσικά, έτσι τα χρώματα αυτά είναι συνθετικά (κατηγορία ξενοβιοτικών). Η μέθοδος παραγωγής τους είναι απλή και πραγματοποιείται σε δυο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο γίνεται αντίδραση αρωματικής πρωτοταγούς αμίνης με νιτρώδες νάτριο σε όξινο περιβάλλον προς σχηματισμό του διπλού δεσμού μεταξύ των αζώτων (διαζώτωση). Στο δεύτερο στάδιο γίνεται η σύζευξη των διαζωνώσεων με φαινόλες, ενόλες ή αρωματικές αμίνες (αζωσύζευξη), με προσθήκη του διαλύματος του διαζωνικού άλατος στο διάλυμα της προ σύζευξης ένωσης με σύγχρονη ανάδευση και ψύξη. Ακολουθεί το μηχανισμό της ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης.

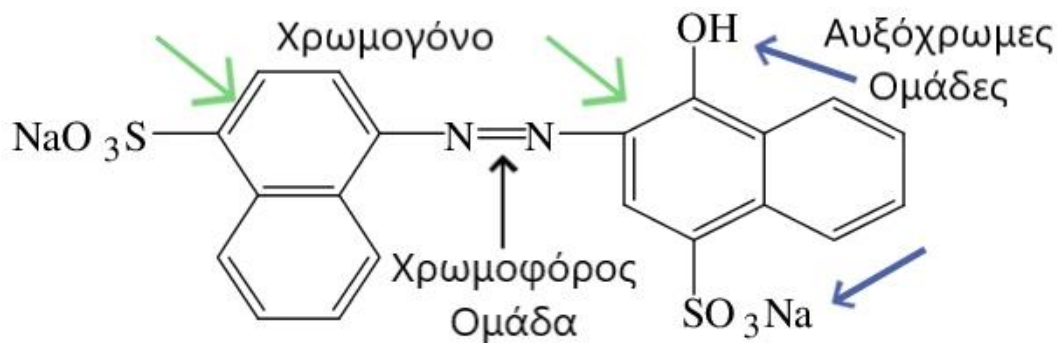
1^ο στάδιο: Διαζώτωση



2^ο στάδιο: Αζωσύζευξη



Στην εικόνα 1.1 παρουσιάζεται η χημική δομή του κόκκινου όξινου αζωχρώματος (azo dye acid red B 515 nm) με επεξήγηση της κάθε ομάδας που αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.1. Με μαύρο συμβολίζεται η χρωμοφόρος ομάδα, με μπλε οι αυξόχρωμες ομάδες και με πράσινο το υπόστρωμα του χρωμογόνου.



Εικόνα 1.1 Χημική δομή κόκκινου όξινου αζοχρώματος (azo dye acid red B 515nm)

1.4 Αζωχρώματα ως οργανικοί ρύποι

Σήμερα, τα αζοχρώματα αποτελούν το 60-70% των βαφών της αγοράς. Η έντονη χρήση τους οφείλεται στην απλή διαδικασία σύνθεσής τους, στην ποικιλία χρωμάτων που προσφέρουν και στην αντοχή τους. Μερικές από τις εφαρμογές τους αφορούν:

(α) Την κλωστοϋφαντουργία και τη βυρσοδεψία. Τα αζωχρώματα αποδίδουν χρώμα σε κυτταρινούχες ίνες (π.χ βισκόζη, βαμβάκι), σε πρωτεϊνικές ίνες (π.χ. μαλλί, μετάξι, δέρμα) (συνθετικά, βισκόζη, μαλλί, μετάξι, δέρμα, βαμβάκι) καθώς και σε συνθετικές ίνες (π.χ πολυαμίδια, ακριλικά). [10]

(β) Τη βιομηχανία των τροφίμων. Το χρώμα ενός τροφίμου είναι από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του, αφού το καθιστά ελκυστικό στον καταναλωτή. Τα αζωχρώματα αποδίδουν αποχρώσεις στα ζαχαρωτά, στα παγωτά, τα αναψυκτικά και κάποια είδη φαγητού (π.χ. sunset yellow) [11]. Για το χρωματισμό των τροφίμων χρησιμοποιούνται χρώματα τόσο φυσικής όσο και συνθετικής προέλευσης. Τα φυσικά χρώματα αποδομούνται πολύ εύκολα κατά την επεξεργασία του τροφίμου, σε αντίθεση με τα αζωχρώματα που είναι σταθερές ενώσεις. [12]

(γ) Τη βιομηχανία των καλλυντικών. Πάνω από το 80% των χρωστικών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των καλλυντικών είναι οργανικές ενώσεις, ενώ περίπου το 60% είναι πηγμένα αζωχρωμάτων. [13]

(δ) Στην εκτυπωτική μελάνη σε μορφή πηγματος.

(ε) Στα πλαστικά και σε βερνίκια

(στ) Ως δείκτες του pH.

Όπως είναι φανερό, οι εφαρμογές των αζωχρωμάτων ποικίλλουν, ομοίως και οι επιπτώσεις από τη χρήση τους, αναλόγως το κριτήριο με το οποίο εξετάζονται. Όπως έχει προαναφερθεί, μια από τις κυριότερες βιομηχανίες, στην οποία χρησιμοποιούνται τα αζωχρώματα, είναι η κλωστοϋφαντουργία/βυρσοδεψία. Από τις βιομηχανίες αυτές παράγονται υγρά απόβλητα που περιέχουν αζωχρώματα.

Στο λουτρό βαφής των ινών, δεν προσροφάται από αυτές όλη η ποσότητα χρώματος που χρησιμοποιείται, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται υγρά βιομηχανικά απόβλητα με συγκεντρώσεις 5-1500mg/L σε αζοχρώματα [14-15]. Απόβλητα που περιέχουν αζωχρώματα προκύπτουν κατά τη διαδικασία παραγωγής τους και κατά την κατεργασία υλικών με αυτά, αφού δεν κατακρατείται όλη η ποσότητα χρώματος από τα υλικά. Εκτός από την άμεση έκθεση στο περιβάλλον μέσω των υγρών αποβλήτων, τα αζωχρώματα απελευθερώνονται και κατά την τελική εναπόθεση προϊόντων που έχουν χρωματίσει. Η φυσική βιοδιάσπαση των ουσιών αυτών δεν πραγματοποιείται σε ικανοποιητικό βαθμό, αφού η παρασκευή τους είναι τέτοια ώστε να μην επηρεάζονται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τις μικροβιακές προσβολές.

Η κατάληξη των αζωχρωμάτων στον υδροφόρο ορίζοντα έχει ως αποτέλεσμα τα εξής προβλήματα:

- Παρεμποδίζουν τη φωτοσύνθεση των οργανισμών του υδροφόρου ορίζοντα, είτε επειδή μειώνουν τη διαπερατότητα της ηλιακής ακτινοβολίας, είτε επεμβαίνοντας στο μηχανισμό της φωτοσύνθεσης (η ανιλίνη που είναι παραπροϊόν της διάσπασης των αζωχρωμάτων επιδρά σε ουσίες υπεύθυνες για τη μεταφορά οξυγόνου στους οργανισμούς), είτε προκαλώντας τοξικότητα στα κύτταρα που φωτοσυνθέτουν. Έτσι, επηρεάζεται το οικοσύστημα το οποίο επιμολύνεται. [16]
- Προκαλούν τοξικότητα στα θηλαστικά και τα ψάρια όταν προσληφθούν από αυτά σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις. Η αναγωγή των αζωχρωμάτων στον οργανισμό των θηλαστικών καταλύεται από ηπατικά ένζυμα στο συκώτι και από βακτήρια με

αζωαναγωγικές ιδιότητες στο έντερο. Έτσι, παράγονται ενώσεις που είναι τοξικές και καρκινογενείς.[17-18]

- Νερό από τους μολυσμένους υδάτινους αποδέκτες χρησιμοποιείται και για άρδευση. Το γεγονός αυτό επηρεάζει τη χημική και βιολογική σύσταση του εδάφους, υποβαθμίζοντας τη γονιμότητά του και, κατά συνέπεια, την παραγωγικότητά του.[18]
- Αναστέλουν τη δράση και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, όταν οι συγκεντρώσεις τους είναι υψηλές στον υδάτινο περιέκτη.
- Η αναγωγική διάσπαση του διαζωδεσμού υπό αναερόβιες συνθήκες-σε μερικές κατηγορίες χρωμάτων-οδηγεί στην παραγωγή επικίνδυνων αρωματικών αμινών, όπως η βενζιδίνη, οι οποίες είναι καρκινογενείς και μέσω της τροφικής αλυσίδας μπορεί να καταλήξουν στον άνθρωπο [19]
- Υποβάθμιση αισθητικής του αποδέκτη, αφού διάλυση μικρής ποσότητας του χρώματος σε νερό μπορεί να αποδώσει την απόχρωσή της σε μεγάλο όγκο του (Εικόνα 1.2).



Εικόνα 1.2 *Bangladesh-Ποταμοί βιολογικά νεκροί λόγω της εναπόθεσης αποβλήτων κλωστοϋφαντουργίας.*

Τα παραπάνω εξετάζουν μόνο τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των μη επεξεργασμένων λυμάτων των βιομηχανιών που περιέχουν αζωχρώματα, αφού τα χρώματα αυτά μπορούν να προκαλέσουν και προβλήματα υγείας στον ανθρώπινο οργανισμό κατά την άμεση επαφή (αλλεργίες) [20-21].

1.5 Εφαρμοζόμενες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αζωχρωμάτων

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, τα απόβλητα που έχουν χρωματιστεί πρέπει να οδηγηθούν σε προεπεξεργασία προκειμένου να εκτεθούν ασφαλώς στον υδάτινο αποδέκτη. Οι ήδη υπάρχουσες μέθοδοι επεξεργασίας των αποβλήτων απομακρύνουν μεν τους οργανικούς ρύπους από τα υγρά απόβλητα, αλλά δεν έχουν τη δυνατότητα διάσπασης των συνθετικών χρωμάτων λόγω της πολύπλοκης πολυαρωματικής δομής και της ανθεκτικότητάς τους.

(α)Κροκίδωση-συσσωμάτωση. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται ασβέστης, αλουμίνια, πολυηλεκτρολυτικά ή σιδηρούχα άλατα και είναι δημοφιλής για τον περιορισμό των οργανικών ουσιών στα απόβλητα. Δεν είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση χρωμάτων μεγάλης διαλυτότητας, ενώ ταυτόχρονα οδηγεί στην παραγωγή υπολογίσιμης ποσότητας λάσπης, η διαχείριση και διάθεση της οποίας αποτελεί πρόβλημα.[21-22]

(β)Ρόφηση σε ενεργό άνθρακα. Πρόκειται για την πιο συχνά εφαρμοζόμενη μέθοδο απομάκρυνσης χρώματος σε κατιοντικές, όξινες, στερεωτικές μογιές. Σε μικρότερο βαθμό χρησιμοποιείται για άμεσες, μη υδατοδιαλυτές, αντιδραστικές μογιές, πήγματα και χρώματα διασποράς (χρώματα αδιάλυτα στο νερό στα οποία η βαφή γίνεται με προσρόφηση του χρώματος στη βασική πρώτη ύλη). Η μέθοδος μπορεί να θεωρεί επιτυχής για συγκεκριμένες κατηγορίες χρωμάτων (π.χ. ιονικού τύπου και υδροφοβικές) για συγκεκριμένα είδη άνθρακα και σε συγκεκριμένες συνθήκες pH. Είναι μη καταστρεπτική, αφού μεταφέρει το ρύπο από τη διεσπαρμένη κατάσταση στα απόβλητα σε μία στερεή

μήτρα, η οποία πρέπει να ανακτηθεί ή να αποτεφρωθεί και τα απόβλητα χρειάζονται προεπεξεργασία. Συνδυάζεται με τη μέθοδο κροκίδωσης-συσσωμάτωσης.

(γ) Ρόφηση σε πολυμερικά/μεταλλικά προσροφητικά μέσα (όπως τύρφη, ιπτάμενη τέφρα, άνυδρο πήκτωμα πυριτίου, θρύμματα ξύλου). Πρόκειται για μια ιδιαίτερα δημοφιλή μέθοδο, αφού είναι σχετικά φθηνή, δεν οδηγεί στη δημιουργία επικίνδυνων παραπροϊόντων και μπορεί να εφαρμοστεί με διάφορους τρόπους λειτουργίας. Οι διεργασίες αυτές είναι μη επιλεκτικές, οπότε στο ροφητικό μέσο ροφούνται και ουσίες εκτός των χρωμάτων, με αποτέλεσμα οι υπόλοιπες ουσίες που προσροφόνται να μην επιτρέπουν στα χρώματα να ροφηθούν. Επίσης, μεταφέρουν, όπως και ο ενεργός άνθρακας, τα χρώματα από την υγρή φάση στη στερεή, αφού είναι μη καταστρεπτικές.
[23]

(δ) Νανοφιλτράρισμα. Με τη μέθοδο αυτή παρακρατούνται από τις μεμβράνες οργανικά συστατικά μεγάλου μοριακού βάρους, δισθενή ιόντα ή μεγάλα μονοσθενή ιόντα, όπως υδρολυμένες χρωστικές. Οι μέθοδοι φιλτραρίσματος μέσω μεμβρανών, όπως το νανοφιλτράρισμα και το υπερφιλτράρισμα, είναι αποτελεσματικές, αλλά η επεξεργασία των λυμάτων που παράγονται καθώς και τα λειτουργικά κόστη τους αποτελούν πρόβλημα.

(ε) Υπερφιλτράρισμα. Καθιστά δυνατό τον περιορισμό των μακρομορίων, αλλά όχι την πλήρη απομάκρυνσή τους (31-76%). Η ποιότητα των επεξεργασμένων αποβλήτων δεν είναι ικανοποιητική ώστε να μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν στο χρωματισμό των υφασμάτων. Έτσι, χρησιμοποιείται ως προεπεξεργασία για την αντίστροφη όσμωση.**[24]**

(στ) Αντίστροφη όσμωση. Θεωρείται αποτελεσματική και απομακρύνει σε ποσοστό 90% τα ιοντικά συστατικά. Ο αποχρωματισμός και περιορισμός των χημικών ουσιών που περιέχονται στα απόβλητα της κλωστοϋφαντουργίας μπορεί να γίνει σε ένα μόνο βήμα. Απομακρύνονται τα άλατα, οι υδρολυμένες αντιδραστικές μογιές και οποιαδήποτε άλλα χημικά στοιχεία περιέχονται στα απόβλητα. Με αύξηση της συγκέντρωσης των αλάτων που περιέχονται στα απόβλητα, αυξάνεται η απαίτηση σε υψηλές πιέσεις, άρα και η κατανάλωση ενέργειας.**[25-27]**

(ζ)Κλασσική χημική οξείδωση (με χρήση υπεροξειδίου υδρογόνου, υποχλωριώδους νατρίου και άλλων χημικών παραγόντων). Πρόκειται για μια αποτελεσματική και εύκολα εφαρμόσιμη μέθοδο που χρησιμοποιείται ευρέως στην κλωστοϋφαντουργία, αλλά το κόστος της επεξεργασίας αυτής είναι αυξημένο λόγω των ακριβών αντιδραστηρίων.

(ζ)Βιοδιάσπαση. Τα συνθετικά χρώματα που χρησιμοποιούνται είναι κατασκευασμένα ώστε να είναι ανθεκτικά στη μικροβιακή μόλυνση, ενώ ταυτόχρονα έχουν τοξικά αποτελέσματα στους έμβιους οργανισμούς.

Η αποτελεσματικότητα των μεθόδων αυτών εξαρτάται από το είδος των χρωμάτων που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, οπότε η εφαρμογή τους είναι περιορισμένη. Οι περισσότερες από αυτές είναι αποτελεσματικές όταν γίνεται συνδυασμένη χρήση τους. Επίσης, σε αρκετές από τις εν λόγω μεθόδους, απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία για καταστροφή των στερεών αποβλήτων που δημιουργούνται. Έτσι, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη καταστρεπτικών μεθόδων, που θα έχουν τα επιθυμητά αποτελέσματα, χωρίς να είναι απαραίτητη περισσότερη επεξεργασία των αποβλήτων.

2. Προηγμένες Μέθοδοι Οξειδωσης (AOPs)

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, η ανάπτυξη μεθόδων που να αποσυνθέτουν κατευθείαν το χρώμα στην υγρή μορφή είναι απαραίτητη. Μια πολλά υποσχόμενη θεώρηση για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων χωρίς παραγωγή ιλύος ή επικίνδυνων στερεών κατάλοιπων είναι η χρήση Προηγμένων Μεθόδων Οξειδωσης (AOPs). Πραγματοποιούνται σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ενώ είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Η λειτουργία των διεργασιών αυτών στηρίζεται στη δημιουργία ελεύθερων ριζών (κάθε άτομο ή μόριο με ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα) υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$), που είναι ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο.

Οι ρίζες αυτές είναι ηλεκτρονιόφιλες, ενώ αντιδρούν γρήγορα και μη επιλεκτικά σχεδόν με κάθε οργανική/ανόργανη ένωση. Το οξειδωτικό δυναμικό τους είναι περίπου ίσο με +2,73V, οπότε οξειδώνουν σε μεγαλύτερους ρυθμούς από άλλα οξειδωτικά μέσα όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το υπερμαγγανικό κάλιο. [28] Οι ρίζες υδροξυλίου έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής και είναι εξαιρετικά οξειδωτικές απέναντι στις οργανικές ενώσεις. Παρακάτω φαίνονται τα τρία είδη μηχανισμών με τους οποίους η ρίζα υδροξυλίου προσβάλλει την οργανική ένωση και οδηγεί στην αποδόμησή της, όπου R η οργανική ένωση που αντιδρά [29]:

- Στα οργανικά συστατικά που περιέχουν αρωματικό δακτύλιο ή πολλαπλούς δεσμούς μεταξύ ανθράκων ο μηχανισμός που περιγράφει την αντίδραση είναι η προσθήκη της ρίζας στην ένωση, λόγω των πι δεσμών στον αρωματικό δακτύλιο
$$\text{R} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{ROH}$$
- Η απόσπαση υδρογόνου από τη ρίζα είναι συνήθης σε ακόρεστα οργανικά συστατικά.
$$\text{RH} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$$
- Η μεταφορά ηλεκτρονίων
$$\text{R}^n + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{R}^{n-1} + \text{OH}\cdot$$

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται διεργασίες που ανήκουν στις ανεπτυγμένες μεθόδους οξειδωσης [30]:

Πίνακας 2.1 Μέθοδοι επεξεργασίας που ανήκουν στις AOPs

Μη φωτοχημικές διεργασίες	Φωτοχημικές διεργασίες
<i>Ομογενείς διεργασίες</i>	
Οζόνωση σε αλκαλικό περιβάλλον (O ₃ /HO ⁻)	Φωτόλυση νερού υπό κενό (VUV)
Οζόνωση με υπεροξείδιο υδρογόνου (O ₃ /H ₂ O ₂)	US/UV
Αντιδραστήριο Fenton (Fe ²⁺ ή Fe ³⁺ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂
Ηλεκτρο-Fenton	UV/O ₃
Ηλεκτροχημική Οξείδωση	UV/O ₃ /H ₂ O ₂
Υπέρηχοι//Fenton	Φωτο-Fenton (Fe ²⁺ ή Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV)
O ₃ /Υπέρηχοι (US)	US/Φωτο-Fenton
H ₂ O ₂ /Υπέρηχοι	
Μικροκύματα (MW) /H ₂ O ₂	
Ραδιοκατάλυση γ	
Οξείδωση υγρού αέρα (WAO)	
<i>Ετερογενείς διεργασίες</i>	
US/H ₂ O ₂ /Καταλύτης	Ετερογενής φωτοκατάλυση με ZnO/UV, SnO ₂ /UV, TiO ₂ /UV, TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
Καταλυτική οζόνωση	Φωτοκαταλυτική οζόνωση (O ₃ /TiO ₂ /UV)
O ₃ /TiO ₂ /ακτινοβόληση με ηλεκτρόνια	Ετερογενής φωτο-Fenton

Τέλος, παρατίθενται κάποια από τα μειονεκτήματα των AOPs, όπως οι απαιτήσεις σε ηλεκτρικό ρεύμα για την παραγωγή φωτονίων με τεχνητές πηγές φωτός, η κατανάλωση χημικών αντιδραστηρίων για την οξείδωση, οι ρίζες υδροξυλίου καταναλώνονται από άλλα συστατικά που μπορεί να υπάρχουν στα απόβλητα και η πιθανή παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων που να έχουν μεγαλύτερη τοξικότητα από το προς επεξεργασία απόβλητο.

2.1 Φωτοκατάλυση με τιτανία (TiO₂)

Φωτοκατάλυση

Η έννοια φωτοκατάλυση δεν είναι ιδιαίτερα εύκολο να οριστεί, αφού υπάρχουν ποικίλλες εφαρμογές που εμπεριέχονται στο πεδίο αυτό. Όπως η κατάλυση, έτσι και η φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας αντίδρασης (φωτοαντίδρασης) παρουσία ενός καταλύτη. Πάντως, ως φωτοκατάλυση, μπορεί να οριστεί κάθε διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων, κυρίως ριζών υδροξυλίου, σε υδατικό διάλυμα, παρουσία ενός φωτοκαταλύτη, υπό ακτινοβολία καθορισμένου μήκους κύματος. [31-32]

Η διαδικασία οξείδωσης οργανικών και ανόργανων ενώσεων ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης.

Φωτοκαταλύτης

Ως φωτοκαταλύτης ορίζεται κάθε στερεό που ενεργοποιείται με ακτινοβολία στο ορατό φάσμα, δεν καταναλώνεται στη διαδικασία στην οποία χρησιμοποιείται και μπορεί να συμμετέχει σε περισσότερους από έναν καταλυτικούς κύκλους. Μερικά από τα χαρακτηριστικά που καθιστούν ένα φωτοκαταλύτη χρηστικό είναι η φωτοενεργότητα, η φωτοσταθερότητα, η ενεργοποίησή του με ακτινοβολία σε κάθε μήκος κύματος του ορατού φάσματος, το χαμηλό κόστος και η μη τοξικότητα.

Σχεδόν όλοι οι φωτοκαταλύτες είναι ημιαγωγοί. Η ετερογενής φωτοκατάλυση λαμβάνει χώρα σε υδατικά αιωρήματα κόνεων ημιαγωγών (TiO₂, ZnO, CdS) παρουσία ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας.

Εξήγηση της λειτουργίας των ημιαγωγών με τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών

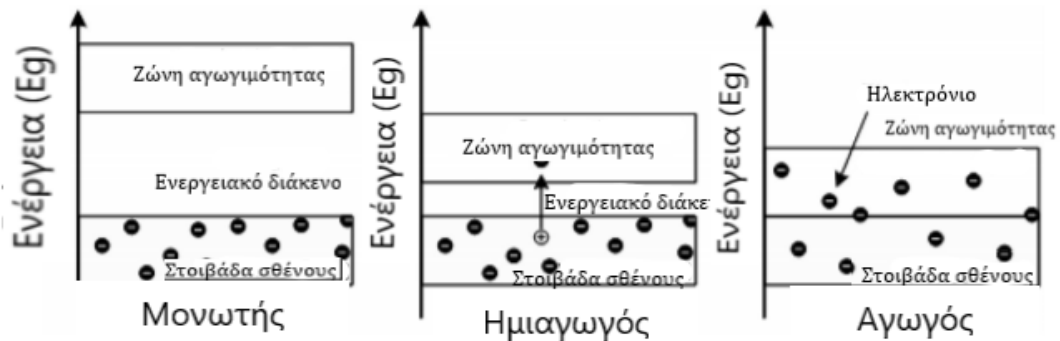
Μεταξύ των κατελημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους και των μη κατελημμένων αντιδεσμικών τροχιακών στη ζώνη αγωγιμότητας παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται ενεργειακό χάσμα/διάκενο (E_g). Βάσει του ενεργειακού διάκενου, τα υλικά μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες

(α) *Μέταλλα ή αγωγοί:* Παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ελεύθερων ηλεκτρονίων. Το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μικρό, οπότε μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας δημιουργείται ενεργειακό συνεχές ($E_g < 1.0 \text{ eV}$)

(β) *Ημιαγωγοί:* Παρουσιάζουν μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων. Τα περισσότερα ηλεκτρόνια βρίσκονται στη στοιβάδα σθένους. Με ακτινοβολήση διεγείρονται και κινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας. ($1.5 < E_g < 3.0 \text{ eV}$)

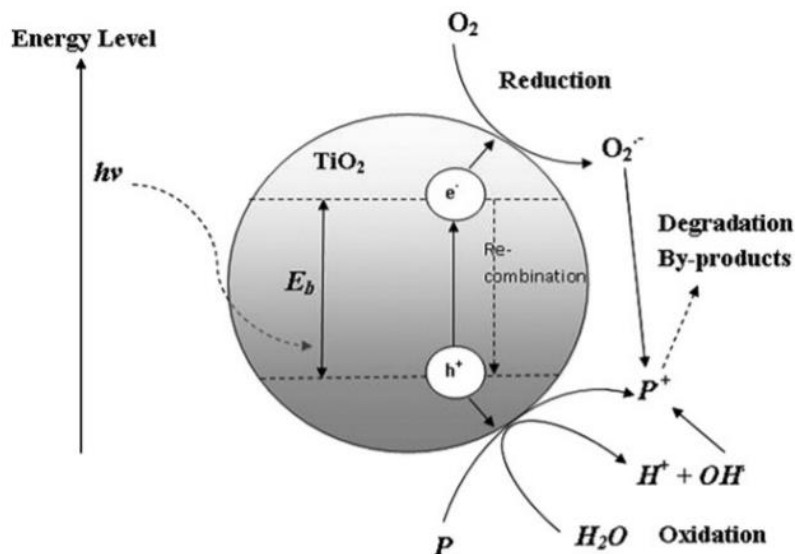
(γ) *Μονωτές:* Διαθέτουν ελάχιστα έως καθόλου ελεύθερα ηλεκτρόνια. $E_g > 5.0 \text{ eV}$ [33-34]

Στην παρακάτω εικόνα 2.1 παρατίθενται οι ενεργειακές ζώνες κάθε είδους υλικού.



Εικόνα 2.1 Ενεργειακές ζώνες κάθε υλικού και ενέργεια χάσματος

Μηχανισμός λειτουργίας φωτοκαταλύτη (TiO₂)-φωτοκατάλυσης

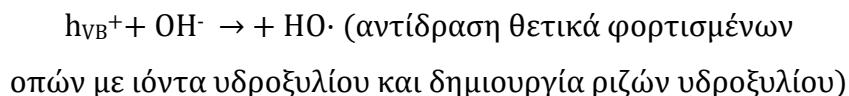
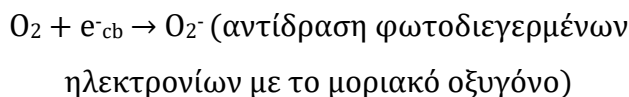
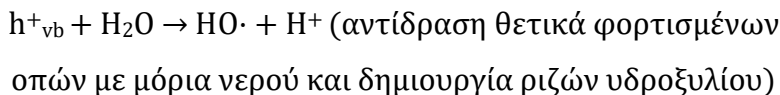
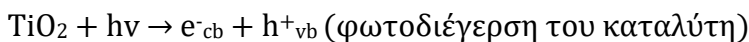


Σχήμα 2.1 Μηχανισμός οξείδωσης ένωσης σε κόκκο διοξειδίου του τιτανίου-Μηχανισμός φωτοκατάλυσης.

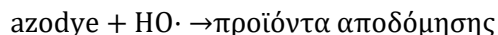
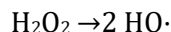
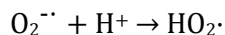
Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται ο μηχανισμός λειτουργίας της οξείδωσης σε κάθε κόκκο φωτοκαταλύτη. Η διαδικασία ξεκινάει όταν το σύστημα φωτοκαταλύτη-διαλύματος εκτίθεται σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος στο ορατό φάσμα. Η ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας απορροφάται από ηλεκτρόνιο της στοιβάδας σθένους (e^-_{vb}) του φωτοκαταλύτη. Το ηλεκτρόνιο διεγείρεται και μεταπηδά από τη στοιβάδα σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Σημειώνεται ότι, για να συμβεί αυτό, πρέπει η ενέργεια του φωτονίου να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος (ενέργεια ενεργοποίησης E_g) του χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη.

Το παραπάνω έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών θέσεων στη στοιβάδα σθένους (από όπου έχουν φύγει ηλεκτρόνια) που ονομάζονται σπές και είναι θετικά φορτισμένες. Στη διεγερμένη αυτή κατάσταση έχουν δημιουργηθεί ζεύγη e^-_{cb} στη ζώνη αγωγιμότητας και h^+_{vb} στη ζώνη σθένους. Τα ζεύγη αυτά είτε επανασυνδέονται, οπότε μετατρέπονται σε θερμική ενέργεια την ενέργεια των φωτονίων, είτε κινούνται προς την επιφάνεια του ημιαγωγού, όπου αντιδρούν με μόρια που πιθανώς είναι προσροφημένα στην επιφάνειά

του. Δέκτης ηλεκτρονίου είναι το μοριακό οξυγόνο (O_2) και δότης ηλεκτρονίου είναι τα μόρια του νερού (H_2O). Οι αντιδράσεις σε αυτό το σημείο είναι[35-36]:



Η τελευταία αντίδραση που πραγματοποιείται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη είναι η αντίδραση των κατιόντων υδρογόνου που έχουν δημιουργηθεί σε προηγούμενη αντίδραση με το ανιόν του υπεροξειδίου[37]:

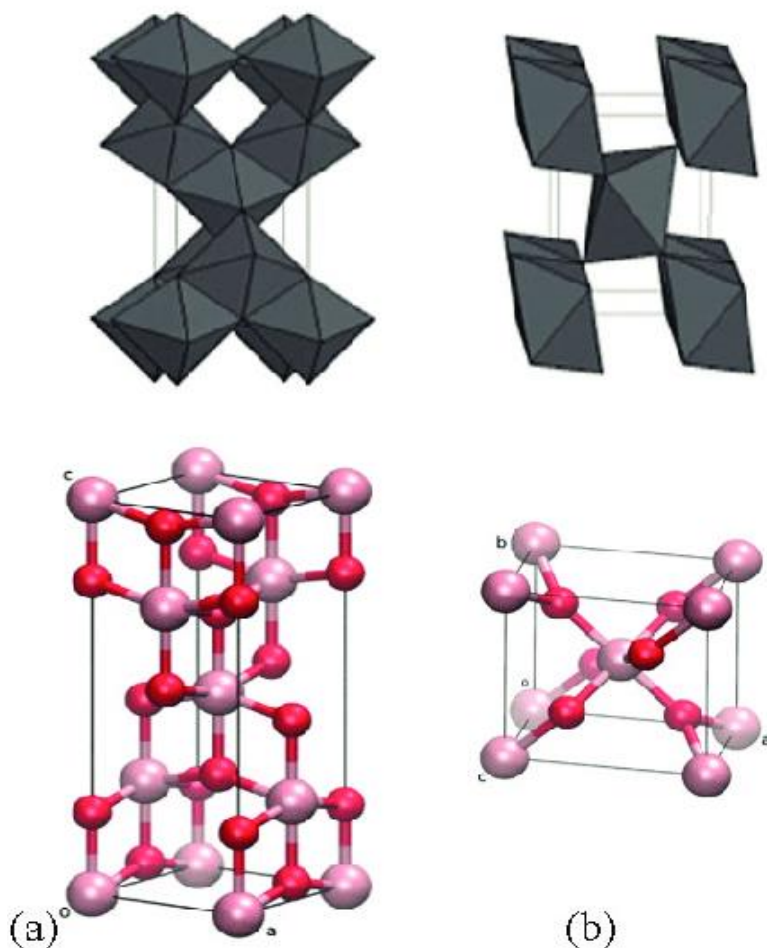


Διοξείδιο του τιτανίου

Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχουν διάφοροι ημιαγωγοί που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοκαταλύτες. Ένας από αυτούς είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), γνωστό και ως τιτανία, και παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς τα χαρακτηριστικά του, όπως μεγάλη δραστηριότητα, μη τοξικότητα, ανθεκτικότητα στη φωτοδιάβρωση (σε αντίθεση με το ZnO που φωτοδιαβρώνεται, ειδικά σε χαμηλά pH) και βιολογική αδράνεια. Το διοξείδιο του τιτανίου χαρακτηρίζεται από μεγάλο ενεργειακό διάκενο, πράγμα το οποίο αποτρέπει τη φωτοενεργοποίησή του από την ηλιακή ακτινοβολία. Οι ιδιότητες της τιτανίας μπορούν να βελτιωθούν αν στην επιφάνεια των σωματιδίων αποτεθούν σωματίδια ευγενών μετάλλων (Au, Pd κτλ). Η αποτελεσματικότητα της τιτανίας εξαρτάται από πολλούς

παράγοντες όπως η κρυσταλλικότητα, το μέγεθος των σωματιδίων και των κρυσταλλικών δομών της.

Οι δύο τύποι τιτανίας που χρησιμοποιούνται στην φωτοκατάλυση είναι το ρουτίλιο και το ορυκτό ανατάσης, με το ανατάσης να είναι καλύτερος φωτοκαταλύτης, λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά του και του χαμηλού βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ . Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από τη δομή του, αφού οι οκταεδρικές δομές της ανατάσης είναι περισσότερο περιστραμμένη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2. Έτσι, οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων τιτανίου είναι μακρύτερες ενώ οι αποστάσεις μεταξύ τιτανίου και οξυγόνου μικρότερες. [38-40]

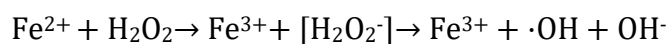


Εικόνα 2.2 Δομή των δυο διαφορετικών τύπων τιτανίας που χρησιμοποιούνται α) ανατάση
β) ρουτίλιο

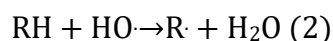
2.2 Οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton σε συνδυασμό με υπεριώδη ακτινοβολία (Fe²⁺/H₂O₂/UV)

Ο συνδυασμός του υπεροξειδίου υδρογόνου με σιδηρούχα άλατα προς παραγωγή αντιδραστικών συστατικών αναφέρεται ως αντιδραστήριο Fenton. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται δημιουργία αντιδραστηρίου Fenton από άλατα δισθενούς σιδήρου. Η οξείδωση υδατικού διαλύματος οργανικού ρύπου με το αντιδραστήριο Fenton είναι μια ομοκαταλυτική διαδικασία οξείδωσης. Τα πλεονεκτήματα της οξείδωσης με Fenton είναι ότι τα συστατικά του αντιδραστηρίου χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος, απλή προετοιμασία και χρήση. Συνοπτικά, όταν προστεθεί υπεροξείδιο υδρογόνου σε όξινο υδατικό διάλυμα με οργανικό συστατικό και ιόντα σιδήρου (άλας δισθενούς σιδήρου), πραγματοποιείται μια σύνθετη αντίδραση οξειδωαναγωγής. Το οξειδωτικό μόριο που δημιουργείται και στην περίπτωση του αντιδραστηρίου Fenton είναι η ρίζα υδροξυλίου.

Ο κλασικός μηχανισμός της αντίδρασης του αντιδραστηρίου αυτού είναι σύνθετος, αφού συμπεριλαμβάνει και αντιδράσεις παγίδευσης των ριζών υδροξυλίου, όμως μπορεί να περιγραφεί απλουστευμένα από την παρακάτω αντίδραση. Στην αντίδραση αυτή παρατηρείται μεταφορά ηλεκτρονίων προς παραγωγή ριζών υδροξυλίου.



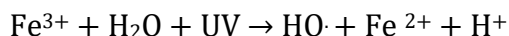
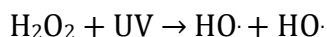
Ο δισθενής σίδηρος προκαλεί και καταλύει την αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, οδηγώντας στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου. [41] Στη συνέχεια, οι ρίζες που έχουν δημιουργηθεί προκαλούν χημική αποσύνθεση (οξείδωση) στις οργανικές ουσίες του διαλύματος, με απόσπαση υδρογόνου και προσθήκη απλού δεσμού μεταξύ ανθράκων:



Ακτινοβόληση μείγματος οργανικού ρύπου με αντιδραστήριο Fenton στο υπεριώδες

Αν ο τρισθενής σίδηρος που παράγεται μπορεί να ανακυκλωθεί σε δισθενή σίδηρο, τότε ο μπορεί να δράσει καταλυτικά στην αντίδραση. Αυτό επιτυγχάνεται με έκθεση του μείγματος ρύπου και αντιδραστηρίου Fenton σε υπεριώδη ακτινοβολία. Συγκεκριμένα πραγματοποιούνται:

(α) Η συνεχής αναγωγή των ιόντων τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) σε ιόντα δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}). Έτσι, πραγματοποιούνται εκ νέου οι αντιδράσεις (1) και (2) με χρήση του δισθενούς σιδήρου που παράγεται από την φωτοκατάλυση. Σε αντίθετη περίπτωση, αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων τρισθενούς σιδήρου, με αποτέλεσμα να μη συνεχίζεται η αντίδραση.



Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό, αφού δεν χρειάζεται μεγάλη ποσότητα άλατος δισθενούς σιδήρου, πράγμα που οδηγεί σε μειωμένο κόστος διεργασίας και σε αποφυγή παραγωγής λυμάτων σιδήρου.

(β) Η παραγωγή επιπρόσθετων ριζών υδροξυλίου λόγω φωτόλυσης.

Στη συνέχεια οι ρίζες λειτουργούν με μία από τις μεθόδους που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο AOPs[42].

Σημειώνεται σε αυτό το σημείο ότι, η ομογενής φάση της αντίδρασης διευκολύνει τη διείσδυση του φωτός, και η επαφή ανάμεσα στον οξειδωτικό παράγοντα και τον οργανικό ρύπο δεν υπόκειται σε περιορισμούς μεταφοράς μάζας.

Επίδραση του pH στην απόδοση της επεξεργασίας με αντιδραστήριο Fenton

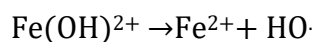
Μια σημαντική παράμετρος για μεγαλύτερο ποσοστό αποδόμησης οργανικού ρύπου με το αντιδραστήριο Fenton είναι η διατήρηση του pH σε χαμηλά επίπεδα, όταν η θερμοκρασία είναι 25 βαθμοί Κελσίου. Σε κάθε εύρος τιμών pH υπερισχύουν διαφορετικές ενώσεις του

τριθενούς σιδήρου και κάθε μια απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία σε άλλο ποσοστό. Διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:

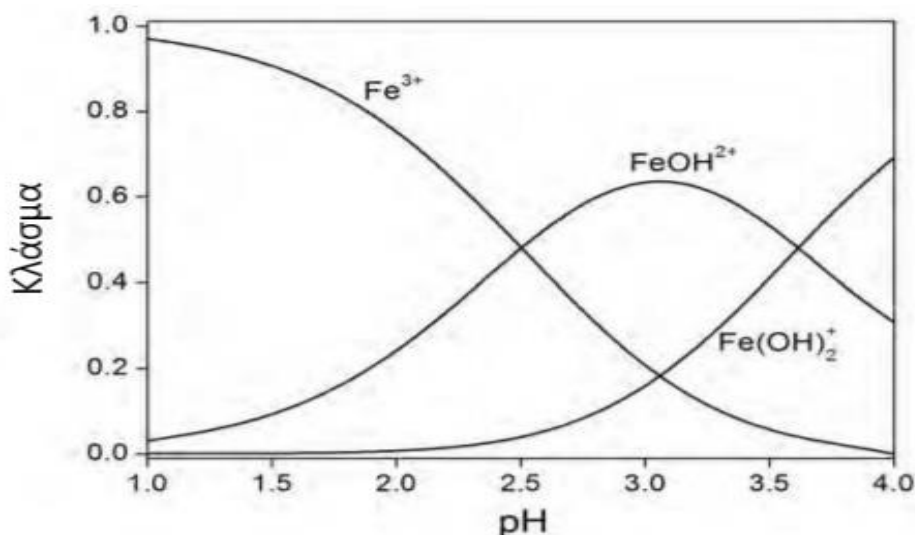
(α) Σε τιμές pH μικρότερες από 2, το κυρίαρχο είδος του διαλύματος είναι το $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Η συγκεκριμένη ένωση δεν απορροφά ικανοποιητικά την υπεριώδη ακτινοβολία άνω των 300nm. Έτσι, δεν πραγματοποιείται αναγέννηση του δισθενούς σιδήρου.

β) Όταν το pH είναι μεγαλύτερο από 3, οδηγείται το διάλυμα στη δημιουργία του κολλοειδούς υδροξειδίου του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

γ) Όταν το pH είναι ίσο με 3, το κυρίαρχο είδος είναι το $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, το οποίο απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία και παράγει ιόντα δισθενούς σιδήρου και ρίζες υδροξυλίου σύμφωνα με την αντίδραση:



Στο Διάγραμμα 2.1 φαίνεται η συσχέτιση του pH και του μοριακού κλάσματος των ενώσεων του αντιδραστήριου Fenton. [43]



Διάγραμμα 2.1 Συσχέτιση pH με μοριακό κλάσμα ενώσεων Fenton

2.3 Ηχοκατάλυση

Υπερηχητικό κύμα

Ο όρος ήχος παραπέμπει περισσότερο στην επιστήμη της φυσικής και όχι τόσο της χημείας, παρά τούτα είναι μια πολλά υποσχόμενη οξειδωτική μέθοδος χημικών ενώσεων. Ο ήχος είναι ένα διαμήκες κύμα πίεσης που μεταδίδεται σε ένα μέσο (στερεό, υγρό, αέριο) προς όλες τις κατευθύνσεις του, με εισαγωγή παλλόμενης κίνησης στα μόρια του μέσου.

Οι υπέρηχοι είναι διαμήκη ελαστικά κύματα με συχνότητα από 20kHz (μέγιστη συχνότητα που αντιλαμβάνεται το ανθρώπινο αισθητήριο όργανο) και πάνω. Στη χημεία χρησιμοποιούνται συνήθως υπέρηχοι 20kHz έως 2MHz, αφού σε αυτό το εύρος συχνοτήτων μπορεί να προκληθεί το φαινόμενο της σπηλαίωσης σε υγρό μέσο.

Φαινόμενο σπηλαίωσης

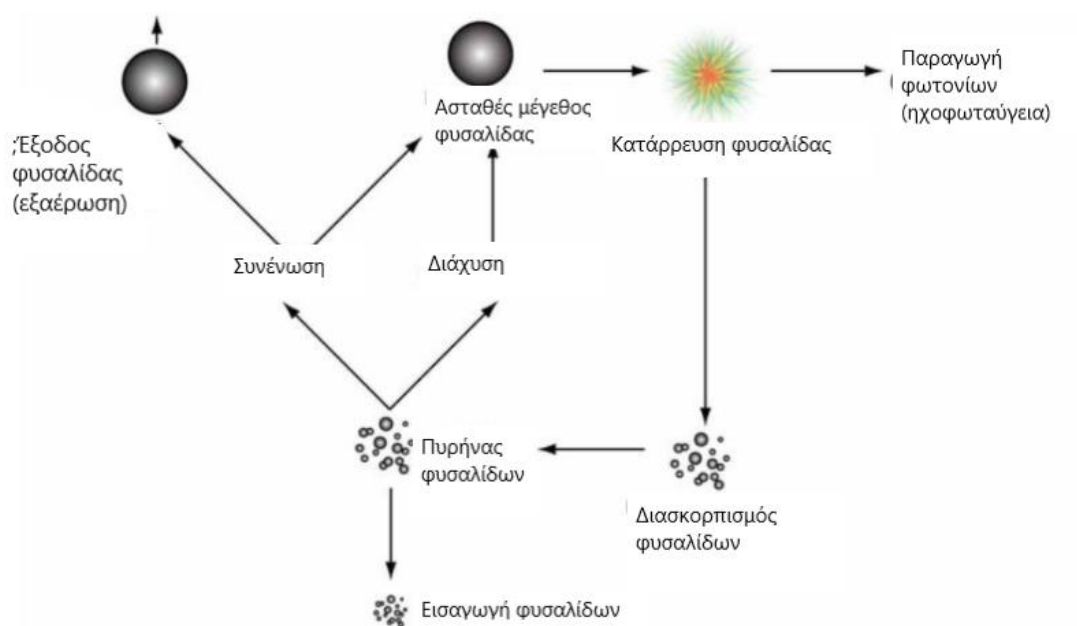
Σπηλαίωση είναι η παραγωγή φουσαλίδων μικρού μεγέθους σε υγρό μέσο, λόγω της πρόκλησης αρνητικής πίεσης σε αυτό. Το φαινόμενο αυτο πραγματοποιείται με δύο τρόπους. Ο ένας είναι η εισαγωγή πίεσης στο υγρό σύστημα είτε μέσω της ροής ρευστού (υδροδυναμική σπηλαίωση) είτε με χρήση υπερήχων (ακουστική σπηλαίωση). Ο άλλος τρόπος είναι με την εισαγωγή ενέργειας τοπικά στο σύστημα (με λέιζερ, θέρμανση κ.α.).

Οι υπέρηχοι μπορούν να οδηγήσουν στο φαινόμενο της σπηλαίωσης. Όταν ένα υπερηχητικό κύμα εφαρμόζεται σε υγρό μέσο, η μοριακή δομή του μέσου εκτίθεται στους κύκλους συμπίεσης/έκτασης του κύματος. Η μέση απόσταση μεταξύ των μορίων του υγρού μέσου μεταβάλλεται, καθώς οι κύκλοι αυτοί διαδίδονται στο μέσο. Κατά την έκταση απομακρύνονται τα μόρια, ενώ κατά τη συμπίεση συσπειρώνονται. Με εφαρμογή κατάλληλου υπερηχητικού κύματος, κατά τον κύκλο της αραιώσης υπερνικούνται οι ενδομοριακές δυνάμεις που είναι υπεύθυνες τη συνεκτικότητα του υγρού μέσου (υπέρβαση της κρίσιμης μοριακής απόστασης), με αποτέλεσμα την απότομη πτώση πίεσης και τη δημιουργία φουσαλίδων από ατμώδεις ουσίες εντός του όγκου του υγρού συστήματος.

Συμπεριφορά δημιουργούμενης φυσαλίδας

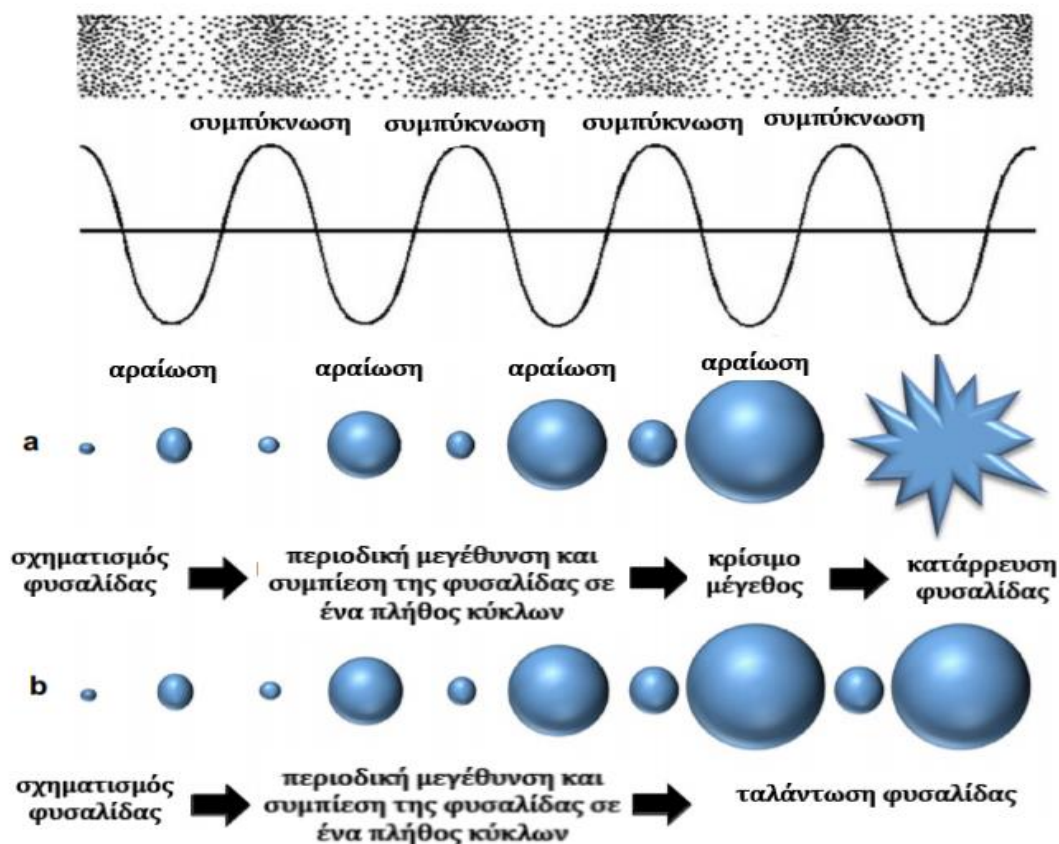
Οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται σε διάφορες συχνότητες, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Σύμφωνα με μελέτες, όσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα, τόσο μεγαλύτερες είναι οι φυσαλίδες που σχηματίζονται[44]. Στο σχήμα 2.2 φαίνεται ποιες είναι οι οδοί που ακολουθεί μια σχηματιζόμενη φυσαλίδα.

Οι φυσαλίδες που δημιουργούνται λόγω των υπερήχων λειτουργούν διαφορετικά. Μια φυσαλίδα μπορεί να ενωθεί με άλλη φυσαλίδα και να δημιουργήσουν μια ενιαία μεγαλύτερου μεγέθους. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται συνένωση. Στα υδατικά διαλύματα, σε κάποια οριακή τιμή πίεσης, μερικές από τις φυσαλίδες συνεχίζουν να μεγενθύνονται με την πάροδο των ακουστικών κύκλων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται έσω διάχυση. Αν οι φυσαλίδες αυτές αναπτύξουν συγκεκριμένο μέγεθος, εξέρχονται από το σύστημα λόγω πλευστότητας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται εξαέρωση (degassing). [45]



Σχήμα 2.2 Οδοί που ακολουθούν οι σχηματιζόμενες φυσαλίδες

Οι φυσαλίδες που δεν εξέρχονται από τον όγκο του διαλύματος είναι δύο ειδών: οι σταθερές, που παραμένουν στο σύστημα και ταλαντώνονται, και οι παροδικές, που καταρρέουν βίαια. Το μέγεθος των φυσαλίδων μεταβάλλεται κατά τους κύκλους αραίωσης/συμπίεσης. Συγκεκριμένα, η μέση ακτίνα της φυσαλίδας αυξάνεται λόγω ανορθωτικής διάχυσης (π.χ. με διάχυση αερίου ή ατμού από το κύριο σώμα του υγρού στην κοιλότητα της φυσαλίδας) κατά τους εξακολουθούμενους κύκλους έκτασης. Το μέγεθος της φυσαλίδας δεν αυξάνεται επ' αόριστον, αλλά έχει μια μέγιστη τιμή που εξαρτάται από τη συχνότητα, τη δύναμη και το περιβάλλον της φυσαλίδας. Κατά τη φάση της συμπίεσης οι παροδικές φυσαλίδες λαμβάνουν ένα ασταθές μέγεθος και καταρρέουν. Το παραπάνω φαινόμενο πραγματοποιείται σε κλάσματα του δευτερολέπτου, ξεκινάει από αδύναμα σημεία του υγρού (μικρά πυκνώματα αερίου ή σταθερές φυσαλίδες από προηγούμενους κύκλους), ονομάζεται ακουστική σπηλαιώση και περιγράφεται παρακάτω σχηματικά στο σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3 Φαινόμενο σπηλαιώσης σε (a) παροδική φυσαλίδα (b)σταθερή φυσαλίδα

Επεξήγηση φαινομένων κατά την κατάρρευση της φυσαλίδας

Υπάρχουν τρεις διαφορετικές θεωρίες που επεξηγούν τις δράσεις κατά την κατάρρευση της φυσαλίδας:

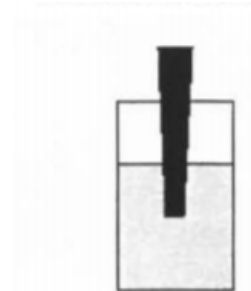
(α) *Θεωρία hot spot*. Η βίαιη κατάρρευση προκαλεί εντοπισμένα και στιγμιαία δραστικές συνθήκες, δηλαδή θερμοκρασίες 2000-5000K και πιέσεις 1800-3000atm στην καταρέουσα κοιλότητα. Επίσης, το περιβάλλον υγρό της κοιλότητας έχει θερμοκρασίες 1500-2000 K.

(β) *Θεωρία πλάσματος*. Η κατάρρευση δημιουργεί μικροπλάσμα, φορτισμένο με ενέργεια, εντός της καταρέουσας κοιλότητας.

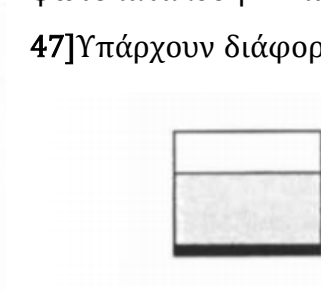
(γ) *Ηλεκτρική θεωρία*. Επικεντρώνεται στην ανάπτυξη ηλεκτρικού πεδίου κατά την ασύμμετρη κατάρρευση στη φυσαλίδα, οπότε και πραγματοποιείται ηλεκτρική αποφόρτιση καθώς η φυσαλίδα σπάει.

Η πιο δημοφιλής από τις παραπάνω θεωρίες είναι η θεωρία hot spot, στην οποία και επικεντρώνεται η επεξήγηση της δράσης των υπερήχων. Τα μόρια του ατμού μέσα στις φυσαλίδες διασπώνται σε άτομα υδρογόνου και ρίζες υδροξυλίου. Οι ρίζες αυτές, που είναι το βασικό αντιδραστήριο των AOPs, αντιδρούν με τους οργανικούς ρύπους που περιβάλλουν την καταρέουσα κοιλότητα ή που βρίσκονται εντός αυτής. Οι υδρόφιλες, μη πτητικές (δεν μπορούν να εισέλθουν στη φυσαλίδα) και μεγάλες ενώσεις, όπως τα αζωχρώματα, δεν εισέρχονται στη φυσαλίδα εύκολα, ούτε συγκεντρώνονται γύρω από τη φυσαλίδα, που είναι τα δύο σημεία πραγματοποίησης της διάσπασης. Για το λόγο αυτό, οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικός παράγοντας σε άλλες μεθόδους, όπως η φωτοκατάλυση και η προσθήκη αντιδραστηρίων.[46-

47]Υπάρχουν διάφορες συνδεσμολογίες συσκευών υπερήχου και μέσου ακτινοβολίας με αυτούς. Στις διπλανές εικόνες φαίνονται τα διαθέσιμα είδη εξ αυτών στο εργαστήριο.



Αντιδραστήρας με
υπερηχητική ράβδο



Αντιδραστήρας με μεταδότη
στον πυθμένα

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για την παρούσα πειραματική έρευνα χρησιμοποιούνται αζωχρώματα της βυρσοδεψίας και της υφαντουργίας ως υδάτινοι ρύποι. Τα πειράματα χωρίζονται σε τρεις φάσεις. Αρχικά, προετοιμάζονται οι κατάλληλες αραιώσεις των χρωμάτων, προστίθενται οι επαγωγοί των αντιδράσεων, δηλαδή η τιτανία και το αντιδραστήριο Fenton και αφήνονται υπό ανάδευση χωρίς ακτινοβολία. Στη συνέχεια, αφού γίνει η κατάλληλη προετοιμασία των διαλυμάτων, πραγματοποιείται μια σειρά πειραμάτων για τη μελέτη της αποδόμησης των υδατικών διαλυμάτων αζωχρωμάτων με χρήση τιτανίας και αντιδραστήριου Fenton. Τα διαλύματα με τους παράγοντες επαγωγής της οξείδωσης ακτινοβολούνται είτε με υπεριώδη ακτινοβολία είτε με υπεριώδη ακτινοβολία και υπερήχους. Κατά την τελευταία φάση προετοιμάζονται υδατικά διαλύματα με ρυθμισμένο pH σε τιμή ίση με 3 και πραγματοποιείται οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton χωρίς ακτινοβολία, υπό ακτινοβολία με υπεριώδη είτε με συνδυασμού υπεριώδους και υπερήχων.

1. Πειραματική διάταξη

Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας

Ο φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας αποτελείται από 6 λάμπες Actinic BL PL-S/PL-L ισχύος 11,6 W η καθεμία. Τα ειδικά γυάλινα δοχεία που περιέχουν το υπό μελέτη δείγμα με τα αντιδραστήρια τοποθετούνται εντός του αντιδραστήρα σε απόσταση 12cm από τη φωτεινή πηγή. Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι μήκους κύματος 315-400nm. Φαίνεται η διάταξη στην Εικόνα 1.1. Η συσκευή μαγνητικής ανάδευσης που βρίσκεται εντός της διάταξης αφαιρείται κατά την επεξεργασία δειγμάτων με υπερήχους, αφού στην περίπτωση αυτή, η ανάδευση του δείγματος γίνεται με τη μετακίνηση των φουσαλίδων.



Εικόνα 1.1 Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας

Φασματοφωτόμετρο

Για τη μέτρηση του αποχρωματισμού των δειγμάτων χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο Hitachi. Το φως που παράγεται από ένα λαμπτήρα κατευθύνεται με μία ορισμένη ισχύ (P_0) προς ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει μια ουσία σε ορισμένη συγκέντρωση. Το υδατικό διάλυμα απορροφάει τμήμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

και έτσι η ακτινοβολία που απομακρύνεται από αυτό έχει ισχύ P μικρότερη από την αρχική P_0 . Το φασματοφωτόμετρο χρησιμοποιεί τρεις περιοχές της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, την υπεριώδη (UV), την ορατή και την υπέρυθρη. Τα πιο συνηθισμένα είναι αυτά που χρησιμοποιούν την υπεριώδη περιοχή, όπως και στην περίπτωση του εργαστηρίου. Χρησιμοποιείται η μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος σε μήκη κύματος 400 έως 800 nm με ταχύτητα σάρωσης 200nm/min. Οι κυψελίδες είναι από ειδικό πλαστικό. Το φασματοφωτόμετρο φαίνεται στην Εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2 Φασματοφωτόμετρο

Μαγνητική πλάκα ανάδευσης

Κατά την πραγματοποίηση της φωτοκατάλυσης και των πειραμάτων χωρίς διέλευση φωτός χρησιμοποιείται μαγνητικός αναδευτήρας καθώς και κατά τη φωτοκατάλυση,

χρησιμοποιείται μαγνητική πλάκα ανάδευσης τύπου Heidolph mr hei-standard, η οποία φαίνεται στην εικόνα 1.3. Οι στροφές ρυθμίζονται ανάλογα με το μέγεθος του αναδευτήρα που χρησιμοποιείται στο διάλυμα.

Εικόνα 1.3 Μαγνητική πλάκα ανάδευσης



Σύστημα ψύξης – Σύνδεση με αντιδραστήρες για ακτινοβολήση με υπερήχους

Κατά την επεξεργασία των δειγμάτων με υπερήχους, αυξάνεται η θερμοκρασία του επεξεργαζόμενου δείγματος. Έτσι, είναι απαραίτητη η σύνδεση στο χρησιμοποιούμενο αντιδραστήρα ενός συστήματος ψύξης. Το σύστημα ψύξης αποτελείται από ένα λουτρό που περιέχει απιονισμένο νερό, του οποίου η θερμοκρασία ρυθμίζεται και διατηρείται σταθερή, εδώ ίση με 25 βαθμούς Κελσίου. Το λουτρό είναι CORIO CD-200F (Εικόνα 1.4). Συνδέεται μέσω κατάλληλων σωληνώσεων με τον αντιδραστήρα (οι εν λόγω σωληνώσεις φαίνονται στην Εικόνα 1.4 στο πίσω μέρος του λουτρού). Συγκεκριμένα, η είσοδος του λουτρού (έξοδος του συστήματος του αντιδραστήρα) συνδέεται με την πάνω υποδοχή του αντιδραστήρα, ενώ η έξοδος του λουτρού (είσοδος συστήματος ψύξης του αντιδραστήρα) συνδέεται με την κάτω υποδοχή. Στις εικόνες 1.5 και 1.6 φαίνεται η πάνω και η κάτω υποδοχή κάθε χρησιμοποιούμενου αντιδραστήρα.



Εικόνα 1.4 Συσκευή ψύξης



Εικόνα 1.5 Υπο δοχή και έξοδος νερού ψύξης στον αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται κατά την ακτινοβόληση με υπερήχους 20kHz



Εικόνα 1.6 Υποδοχή και έξοδος νερού ψύξης στον αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται κατά την ακτινοβόληση με υπερήχους 860kHz

pH – μετρο

Στη μία σειρά πειραμάτων είναι απαραίτητη η διατήρηση του pH σε τιμές κοντά στο 3. Το pHμετρο χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του pH του παρασκευαζόμενου ρυθμιστικού διαλύματος και του pH του διαλύματος πριν και μετά τη διεξαγωγή των πειραμάτων με αντιδραστήριο Fenton ρυθμισμένου pH. Πρώτα, με χρήση κατάλληλων διαλυμάτων pH 4 και pH 7, επιβεβαιώνεται η ορθή λειτουργία (βαθμονόμηση) του pHμετρου. Οι μετρήσεις γίνονται με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του pHμετρου σε ποσότητα δείγματος 50mL. Μεταξύ των μετρήσεων καθαρίζεται το ηλεκτρόδιο με απιονισμένο νερό. Στο μετρητή της συσκευής λαμβάνεται η τιμή, όταν αυτή σταθεροποιηθεί.

Εικόνα 1.7 pH μετρο εργαστηρίου



2. Αντιδραστήρια

Στον Πίνακα ταδε ταδε αναφέρονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τις μεθόδους επεξεργασίας.

Αντιδραστήριο	Περιγραφή
Αζώχρωμα κόκκινο βυρσοδεψίας	
Αζώχρωμα μαύρο βυρσοδεψίας	
Ακετόνη	
Αιθανόλη	
Απιονισμένο νερό	Παράγεται από στήλη του εργαστηρίου
Διοξείδιο του τιτανίου	Τύπος Ανατάση
Κρυσταλλικός θειικός υποσίδηρος ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	
Οξικό Νάτριο	
Οξικό οξύ	
Υπεροξείδιο του υδρογόνου	

Πίνακας 1 Αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται

Ρυθμιστικό διάλυμα

Για τη διατήρηση του pH ίσο με 3 παρασκευάζεται ρυθμιστικό διάλυμα με χρήση οξικού νατρίου και οξικού οξέος. Για την παρασκευή ενός λίτρου διαλύματος διαλυτοποιούνται 70mg οξικού νατρίου σε 500mL απιονισμένου νερού και 2,86mL οξικού οξέος σε 500mL απιονισμένου νερού. Τα υδατικά διαλύματα που προκύπτουν αναμειγνύονται σε κωνική φιάλη και μετράται το pH τους. Φυλάσσονται στην κωνική φιάλη, η οποία κλείνει με παραφιλμ ώστε να μην αλλοιωθεί το περιεχόμενο.

3. Προετοιμασία μελετούμενων δειγμάτων

Τα αζωχρώματα είναι σε στερεή μορφή (σκόνη), οπότε πραγματοποιείται η διαλυτοποίησή τους σε απιονισμένο νερό. Οι αρχικές αραιώσεις για κάθε είδος και χρώμα αζωχρώματος φαίνεται στον Πίνακα Α.1 του Παραρτήματος, ενώ παρασκευάζεται ένα λίτρο αρχικής αραιώσης για κάθε χρώμα. Ζυγίζεται η επιθυμητή ποσότητα σκόνης, που ακολουθείται από την αραιώση σε κωνική φιάλη του ενός λίτρου.

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται περαιτέρω αραιώση κάθε παρασκευασμένου δείγματος όπως φαίνεται στον Πίνακα Α.2 του Παραρτήματος. Έτσι, για τις αραιώσεις 1:15, παραλαμβάνονται 33,3 mL του αρχικού δείγματος και αραιώνονται σε ογκομετρική φιάλη όγκου 500mL με απιονισμένο νερό. Για τις αραιώσεις 1:20, παραλαμβάνονται 25 mL του αρχικού δείγματος και αραιώνονται σε ογκομετρική φιάλη όγκου 500mL με απιονισμένο νερό.

Σημειώνεται ότι, στη μελέτη του αντιδραστηρίου Fenton με ρύθμιση του pH, η προετοιμασία των δειγμάτων περιγράφεται από την ίδια ακριβώς διαδικασία με τη διαφορά ότι χρησιμοποιείται ρυθμιστικό διάλυμα αντί για απιονισμένο νερό.

3.1 Προσθήκη αντιδραστηρίων

Μετά τη δημιουργία διαλυμάτων αζωχρωμάτων με τις επιθυμητές αραιώσεις πραγματοποιείται η προσθήκη των ουσιών που επάγουν τη δημιουργία υδροξυλίου.

α) Προσθήκη διοξειδίου του τιτανίου

Από κάθε είδους τελική αραιώση παραλαμβάνονται με ογκομετρικό κύλινδρο 50mL διάλυμα, στο οποίο προστίθεται ποσότητα διοξειδίου της τιτανίας ίση με 2mg. Αν χρειαστεί μεγαλύτερος όγκος διαλύματος ακολουθείται η ίδια αραιώση.

β) Προσθήκη αντιδραστηρίου Fenton

Σε κατάλληλο ποτήρι ζέσεως διαλυτοποιείται ποσότητα ίση με 10mg νιτρικού σιδήρου και 1mL υπεροξειδίου του υδρογόνου σε 50mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια το διάλυμα αυτό προστίθεται σε 350 mL από κάθε είδους χρώματος αραιώση.

Στην περίπτωση μελέτης του αντιδραστηρίου Fenton με ρυθμισμένο pH, διαλυτοποιούνται 10mg νιτρικού σιδήρου και 1mL υπεροξειδίου του υδρογόνου σε 50mL ρυθμιστικού διαλύματος. Στη συνέχεια το διάλυμα αυτό προστίθεται σε 350 mL από κάθε είδους αραίωση με ρυθμισμένο pH.

3.2 Επεξεργασία με διοξείδιο του τιτανίου

Ο όγκος των 50mL που έχει προετοιμαστεί αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση, προστατευόμενο από την ηλιακή ακτινοβολία. Λαμβάνεται δείγμα προς μέτρηση κάθε 15 λεπτά.

3.3 Επεξεργασία με αντιδραστήριο Fenton με ρυθμισμένο ή μη pH

Από κάθε δείγμα που έχει προετοιμαστεί λαμβάνονται 50 mL και μεταβιβάζονται σε γυάλινη εργαστηριακή φιάλη των 100mL. Αφήνονται υπό συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα, προστατευόμενα από την ηλιακή ακτινοβολία και λαμβάνεται δείγμα προς μέτρηση κάθε 20 λεπτά σε διάλυμα με μη ρυθμισμένο pH και κάθε 10 λεπτά σε διάλυμα με ρυθμισμένο pH.

3.4 Επεξεργασία με τιτανία παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας

Από κάθε κατάλληλα παρασκευασμένο δείγμα λαμβάνονται 50mL και μεταφέρονται σε γυάλινη εργαστηριακή φιάλη των 100mL, διαπερατή από το UV φάσμα. Αφήνονται στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα υπό συνεχή ανάδευση. Λαμβάνεται μέτρηση κάθε 15 λεπτά.

3.5 Επεξεργασία με αντιδραστήριο Fenton με ρυθμισμένο ή μη pH παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας

Τα δείγματα που έχουν παρασκευαστεί μετά την ανάμειξη με τα κατάλληλα αντιδραστήρια αναδεύονται με μαγνητικό αναδευτήρα. Στη συνέχεια λαμβάνονται 50mL από κάθε μείγμα και μεταβιβάζονται σε γυάλινη εργαστηριακή φιάλη των 100mL, διαπερατή από το UV φάσμα ακτινοβολίας. Αφήνονται στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα υπό συνεχή ανάδευση. Στα δείγματα με διοξείδιο του τιτανίου και με αντιδραστήριο Fenton χωρίς ρύθμιση pH λαμβάνεται ποσότητα προς μέτρηση κάθε 20 λεπτά. Στα δείγματα με αντιδραστήριο Fenton με ρυθμισμένο το pH λαμβάνεται μέτρηση κάθε 10 λεπτά.

3.6 Επεξεργασία με τιτανία και υπερήχους χαμηλών (20kHz) και υψηλών (860kHz) συχνοτήτων

Η ακτινοβολία με υπερήχους χωρίζεται σε δυο κατηγορίες, ακτινοβολία με υπερήχους 20kHz και με υπερήχους 860kHz. Επαναλαμβάνονται τα πειράματα της φωτοκατάλυσης, με ίδιες αναλογίες αντιδρώντων, αλλά με διαφορετικό όγκο διαλύματος. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιούνται 220mL διαλύματος, παρασκευασμένο με τις ίδιες αναλογίες τιτανίας στο διάλυμα. Στη δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιούνται 600mL διαλύματος, παρασκευασμένο με τις ίδιες αναλογίες τιτανίας στο διάλυμα. Λαμβάνεται μέτρηση κάθε 15 λεπτά. Τα δείγματα προστατεύονται από την ηλιακή ακτινοβολία.

3.7 Επεξεργασία με αντιδραστήριο Fenton με ρυθμισμένο ή μη pH και υπερήχους χαμηλών (20kHz) και υψηλών (860kHz) συχνοτήτων

Λόγω της χρήσης δύο διαφορετικών κυλινδρικών φιαλών αντίδρασης διαπερατών από το UV φάσμα ακτινοβολίας διαφορετικού όγκου, κάθε ακτινοβολία απαιτεί διαφορετική προετοιμασία του δείγματος. Στη μεν πρώτη περίπτωση, ο απαιτούμενος όγκος είναι περίπου 220 mL, οπότε η προετοιμασία του διαλύματος πραγματοποιείται όπως έχει ήδη περιγραφεί, στις ίδιες αναλογίες για κάθε δείγμα. Στη δε δεύτερη απαιτούνται 600 mL διαλύματος, οπότε χρησιμοποιούνται 525 mL διαλύματος χρώματος και προστίθενται 15mg νιτρικού σιδήρου, 75mL απιονισμένο νερό ή ρυθμιστικό διάλυμα και 1,5 mL υπεροξειδίου του υδρογόνου. Λαμβάνεται μέτρηση κάθε 20 λεπτά στα διαλύματα με ρυθμισμένο pH και κάθε 10 λεπτά στα διαλύματα με ρυθμισμένο. Τα δείγματα προστατεύονται από την ηλιακή ακτινοβολία.

3.8 Επεξεργασία με συνδυασμένη ακτινοβολία υπεριώδους και υπερήχων για τα δύο είδη αντιδραστηρίων

Ακολουθούνται οι διαδικασίες που περιγράφηκαν στις παραγράφους 2.7 και 2.7, με τοποθέτηση των φιαλών αντίδρασης στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα.

Παρατήρηση: Η πρώτη μέτρηση κάθε σειράς απορροφήσεων λαμβάνεται πριν την ακτινοβολία του δείγματος.

3.9 Πραγματοποίηση μετρήσεων

Σε χρονικές στιγμές, όπως έχουν περιγραφεί παραπάνω, συλλέγονται περίπου 3mL διαλύματος από τη γυάλινη φιάλη στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση σε ειδικές κυψελίδες. Η κυψελίδα τοποθετείται στην κατάλληλη θέση του φασματοφωτόμετρου και λαμβάνεται μέτρηση ανάλογη με τις ρυθμίσεις του όργανου. Το δείγμα τοποθετείται πίσω στη φιάλη που πραγματοποιείται η αντίδραση. Οι μετρήσεις σταματούν όταν σταθεροποιηθεί το ποσοστό αποχρωματισμού (οι κορυφές της κάθε μέτρησης από την προηγούμενη να είναι σχεδόν ίδιες). Το όργανο αδυνατεί να δώσει κορυφές μετά από ένα σημεί αποχρωματισμού για κάθε χρώμα. Μετά από κάθε σετ πειραμάτων οι κυψελίδες ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και αιθανόλη.

3.10 Καθαρισμός οργάνων

Αφού τα όργανα πλυθούν με σαπούνι, ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και ακετόνη και αφήνονται να στεγνώσουν. Αν είναι επιτακτική η ανάγκη στεγνώματος τοποθετούνται στο πυριατήριο.

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Υπολογισμός ποσοστού αποχρωματισμού

Χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις του Πίνακα Α.3 του Παραρτήματος υπολογίζεται ο βαθμός αποχρωματισμού του χρώματος. Πρόκειται για τη μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής μέγιστης απορρόφησης, που είναι χαρακτηριστική του χρώματος, μετά την ακτινοβολία του διαλύματος από κάθε είδος ακτινοβολίας. Η σχέση που εκφράζει τον αποχρωματισμό του διαλύματος της χρωστικής είναι:

$$\text{Αποχρωματισμός}\% = \left[1 - \left(\frac{Abs}{Abs_0} \right) \right] \times 100$$

όπου A_0 και A είναι η μέγιστη απορρόφηση της χρωστικής πριν και μετά την ακτινοβολία με κάθε είδος ακτινοβολίας.

Η απορρόφηση που δίνει το δείγμα στο φασματοφωτόμετρο, συνδέεται με τη συγκέντρωση του αζωχρώματος μέσω της σχέσης Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

όπου ε : η σταθερά μοριακής απορρόφησης του αναλύτη σε συγκεκριμένο μήκος κύματος

l : το μήκος που διανύει η ακτίνα μέσα στο διάλυμα, δηλαδή το πάχος της κυψελίδας

c : η συγκέντρωση του αναλύτη

Στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται κατευθείαν η απορρόφηση για την εύρεση του αποχρωματισμού.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών για κάθε δείγμα και κάθε μέθοδο παρουσιάζονται στον Πίνακα Α.4. Στη συνέχεια κατασκευάζονται τα διαγράμματα αποχρωματισμού των αζωχρωμάτων σε συνάρτηση με το χρόνο κατεργασίας.

Περιεχόμενο διαγραμμάτων – Μελετώμενη παράμετρος

Για τη μελέτη της αποτελεσματικότητας του διοξειδίου του τιτανίου, κατασκευάζεται ένα διάγραμμα για κάθε χρώμα με όλες τις μεθόδους, ώστε να προκύψει συμπέρασμα για το ποια μέθοδος λειτουργεί καλύτερα σε κάθε χρώμα.

Για τη μελέτη της επίδραση του pH κατασκευάζονται διαγράμματα για αντιδραστήριο Fenton χωρίς ρυθμισμένο pH και με ρυθμισμένο pH για κάθε διεργασία, ώστε να γίνει σύγκρισή τους και να προκύψει συμπέρασμα για το κατά πόσο η ρύθμιση του pH βελτιώνει τον αποχρωματισμό.

Αφού εξαχθεί συμπέρασμα για το αν η ρύθμιση του pH αποχρωματίζει σε μεγαλύτερο ποσοστό τα χρώματα, κατασκευάζονται διαγράμματα με όλες τις μεθόδους για κάθε χρώμα σε pH ρυθμισμένο ή μη. Έτσι, εξάγονται συμπεράσματα για την πιο αποτελεσματική μέθοδο με τη χρήση του αντιδραστηρίου Fenton.

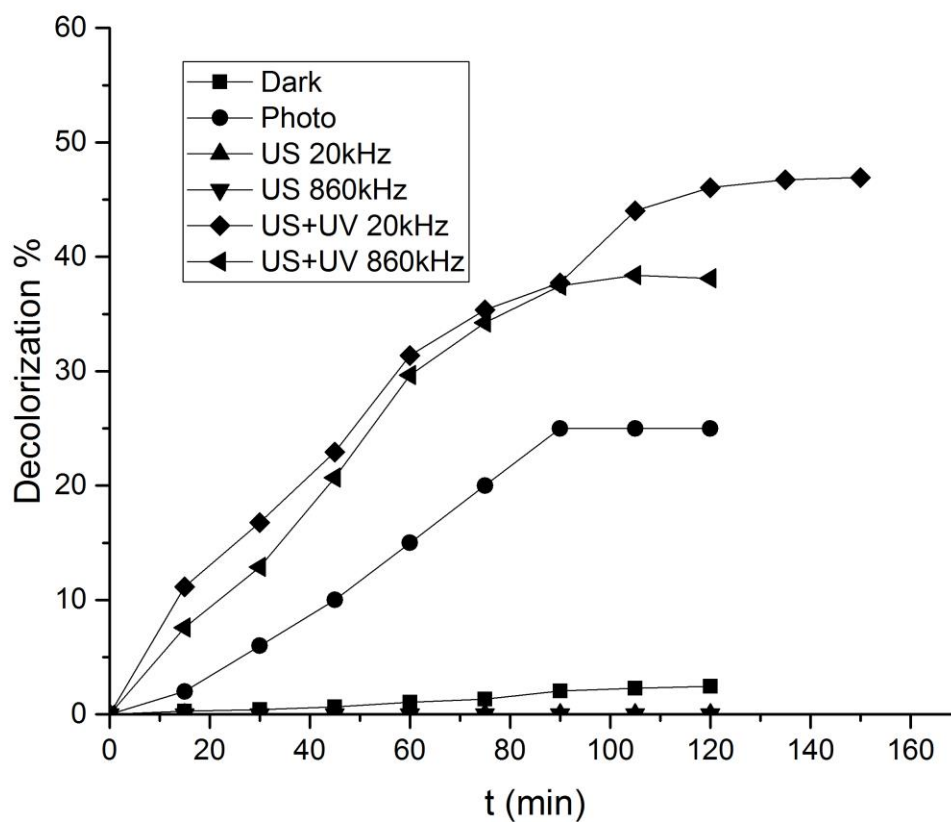
Πληροφορίες για τα διαγράμματα

Στα διαγράμματα στον x άξονα τοποθετείται ο χρόνος σε λεπτά και στον y άξονα το ποσοστό αποχρωματισμού. Σε όλα τα διαγράμματα ο y άξονας ξεκινάει από 0 και τελειώνει σε 100, αφού αυτό είναι το μέγιστο ποσοστό αποχρωματισμού που μπορεί να επιτευχθεί για κάθε χρώμα. Με τον τρόπο αυτό είναι πιο εμφανές το πόσο απέχει η κάθε μέθοδος από το στόχο. Εξαίρεση αποτελούν τα διαγράμματα επεξεργασίας με διοξείδιο του τιτανίου, όπου ο y άξονας ξεκινάει από 0 και τελειώνει σε 60 και 30 για το κόκκινο και μαύρο αντίστοιχα, αφού ο αποχρωματισμός δεν πραγματοποιήθηκε σε ικανοποιητικά ποσοστά.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Διαγράμματα και σχολιασμός

Επεξεργασία δειγμάτων κόκκινου χρώματος βυρσοδεψίας με χρήση διοξειδίου του τιτανίου



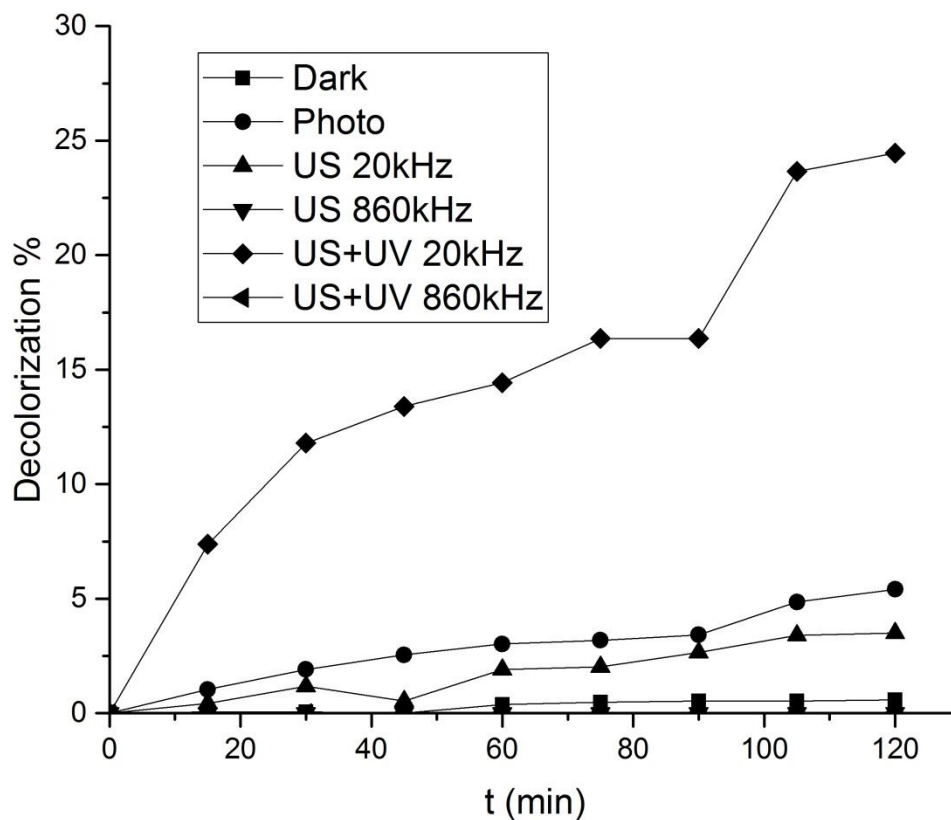
Διάγραμμα 1 Αποχρωματισμός κόκκινου βυρσοδεψίας με χρήση διοξειδίου του τιτανίου

Κόκκινο χρώμα

Στο διάγραμμα 1 παριστάνεται ο αποχρωματισμός του κόκκινου αζωχρώματος της βυρσοδεψίας με φωτοκαταλύτη το διοξείδιο του τιτανίου. Ο φωτοκαταλύτης δοκιμάζεται στις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας που μελετώνται. Από το διάγραμμα προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

- Ο αποχρωματισμός του αζωχρώματος γίνεται πιο αποτελεσματικά με συνδυασμένη ακτινοβολία του δείγματος με υπεριώδη ακτινοβολία και υπερήχους συχνότητας 20 kHz.
- Στις περιπτώσεις ακτινοβολίας του διαλύματος μόνο με υπερήχους δεν πραγματοποιείται καθόλου αποχρωματισμός του δείγματος, αφού η ενέργεια που προσδίδεται στον καταλύτη δεν επαρκεί για τη μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη στοιβάδα σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.
- Η συνδυασμένη φωτοκατάλυση και ακτινοβολία με υπερήχους 860 kHz δίνει επίσης ικανοποιητικά αποτελέσματα.
- Τα έστω μικρά ποσοστά «αποχρωματισμού» κατά την υπεριώδη ακτινοβολία του δείγματος οφείλονται στην προσρόφηση ποσότητας του χρώματος στην επιφάνεια του καταλύτη.
- Από τα 90 λεπτά και έπειτα παρατηρείται σταθεροποίηση του ποσοτού αποχρωματισμού στις μεθόδους φωτοκατάλυσης και συνδυασμένης φωτοκατάλυσης με υπερήχους. Αφού αρχικά οι μέθοδοι αποχρωμάτιζαν το αζώχρωμα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι υπάρχουν παράγοντες που αναστέλουν τη λειτουργία του καταλύτη. Το παραπάνω μπορεί να αιτιολογηθεί είτε με τη συσσωμάτωση του καταλύτη, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της επιφάνειας αντίδρασης, είτε λόγω προσρόφησης συστατικών στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα να μην απορροφά επιθυμητή ενέργεια φωτονίων [48].
- Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όσο μεγαλύτερη η συχνότητα των υπερήχων, τόσο μεγαλύτερες φυσαλίδες δημιουργούνται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μέρος των φυσαλίδων να απάγεται από το σύστημα, ενώ για την επιτυχή λειτουργία πρέπει οι φυσαλίδες να καταρέουν βίαια. Το γεγονός αυτό εξηγεί γιατί η χαμηλότερη συχνότητα στους υπερήχους δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε αυτή την περίπτωση.

Επεξεργασία δειγμάτων μαύρου χρώματος βυρσοδεψίας με χρήση
διοξειδίου του τιτανίου



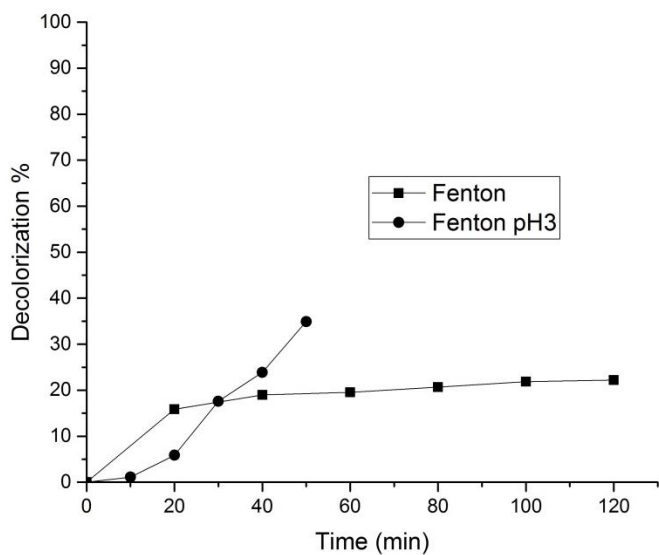
Διάγραμμα 2 Αποχρωματισμός μαύρου βυρσοδεψίας με χρήση διοξειδίου του τιτανίου

Μαύρο Χρώμα

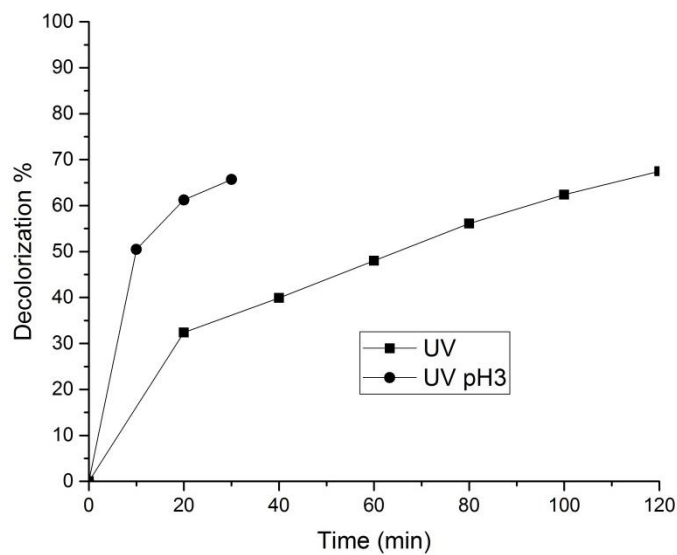
Στο διάγραμμα 2 παριστάνεται ο αποχρωματισμός του μαύρου αζωχρώματος της βυρσοδεψίας με φωτοκαταλύτη το διοξείδιο του τιτανίου. Ο φωτοκαταλύτης δοκιμάζεται στις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας που μελετώνται. Παρατηρώντας το διάγραμμα προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

- Ο αποχρωματισμός του αζωχρώματος γίνεται πιο αποτελεσματικά με τη συνδυασμένη ακτινοβολήση υπεριώδους ακτινοβολίας και υπερήχων συχνότητας 20kHz.
- Οι μειωμένες αποδόσεις των διεργασιών στο μαύρο χρώμα είναι φανερές στο διάγραμμα. Πιθανές εξηγήσεις είναι η μη διέλευση αρκετής ενέργειας φωτονίων στο φωτοκαταλύτη ώστε να ενεργοποιηθεί, λόγω του σκούρου χρώματος.
- Όπως εξεξηγήθηκε και στο κόκκινο χρώμα, έτσι και εδώ, οι υπέρηχοι συχνότητας 20kHz δίνουν καλύτερα αποτελέσματα λόγω μεγαλύτερης ποσότητας φυσαλίδων που καταρέουν βίαια.

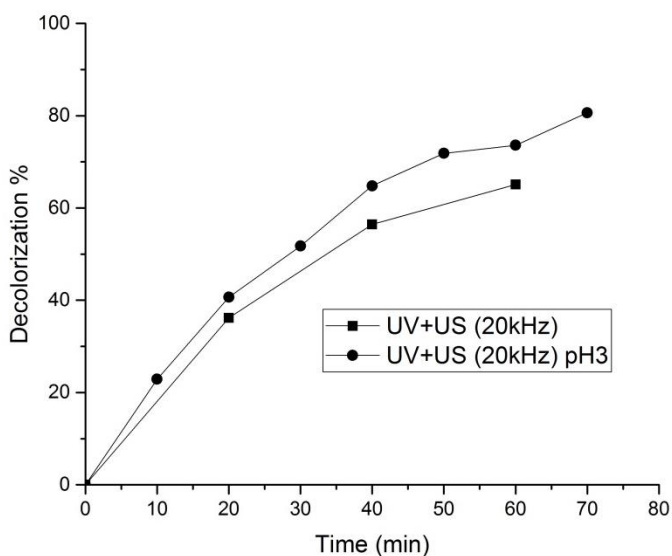
Επεξεργασία δειγμάτων κόκκινου βυρσοδεψίας με χρήση αντιδραστήριου Fenton προς μελέτη της επίδρασης του pH



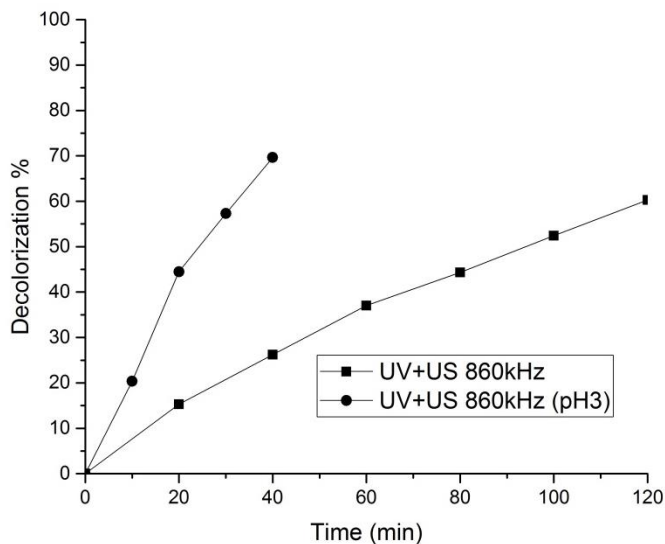
(a)



(b)



(c)



(d)

Διαγράμματα 3 a-d Επεξεργασία κόκκινου χρώματος με αντιδραστήριο Fenton σε pH 3 και σε μη ρυθμισμένο pH

Επίδραση του pH στην επεξεργασία του κόκκινου αζωχρώματος με αντιδραστήριο Fenton

Στα διαγράμματα 3 a-d φαίνεται ο αποχρωματισμός του κόκκινου αζωχρώματος με χρήση αντιδραστήριου Fenton. Σε κάθε διάγραμμα φαίνεται η πραγματοποίηση κάθε μεθόδου στα διαφορετικά pH. Από τα διαγράμματα προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις: Στην επεξεργασία με το αντιδραστήριο Fenton (Διάγραμμα 3α) η ρύθμιση του pH δίνει μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού στον ίδιο χρόνο επεξεργασίας.

Στην επεξεργασία με υπεριώδη ακτινοβολήση του δείγματος που περιέχει το αντιδραστήριο Fenton η ρύθμιση του pH δίνει επίσης μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού στον ίδιο χρόνο (Διάγραμμα 3b).

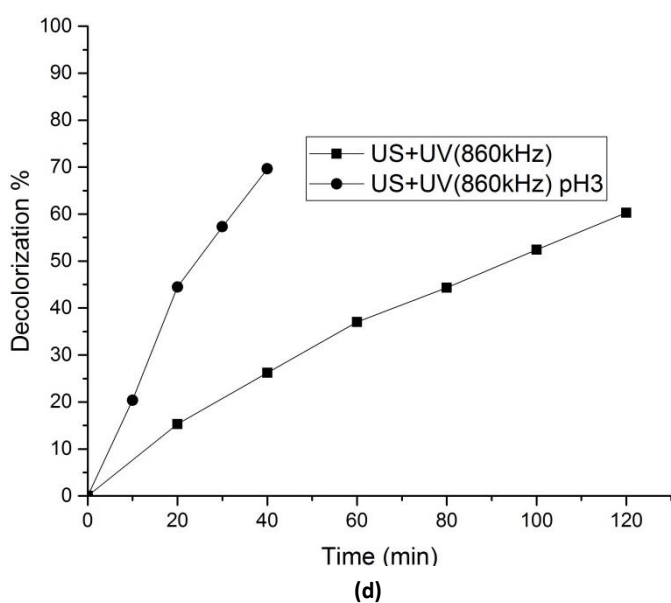
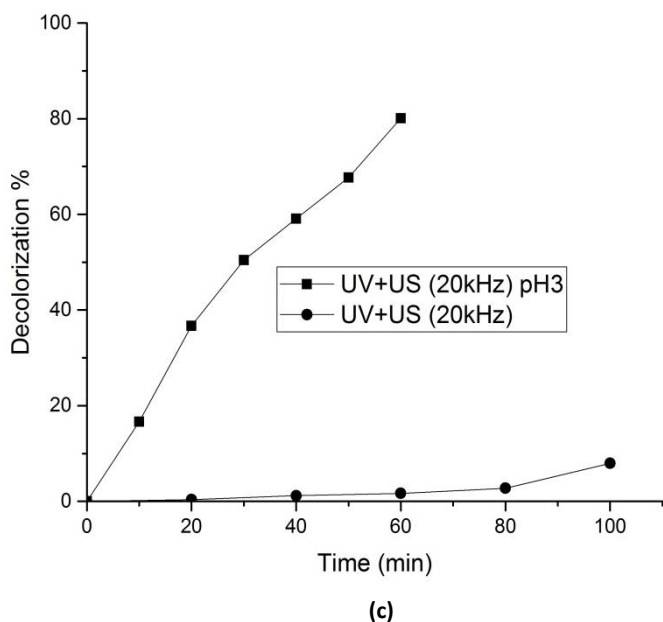
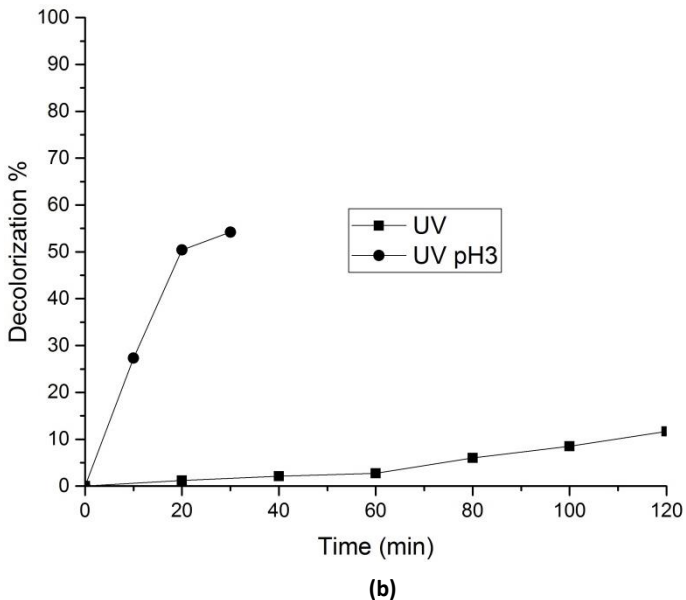
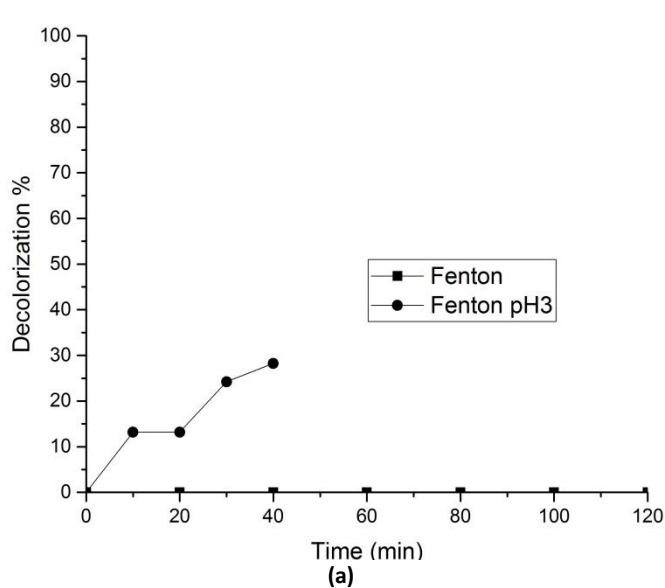
Στην επεξεργασία με συνδυασμένη ακτινοβολήση (20kHz) τα δείγματα δίνουν αρκετά καλό αποχρωματισμό, αλλά και σε αυτήν την περίπτωση η καμπύλη του δείγματος με pH 3 είναι από πάνω και άρα το ποσοστό αποχρωματισμού είναι μεγαλύτερο (Διάγραμμα 3c).

Στην επεξεργασία με συνδυασμένη ακτινοβολήση (860kHz) τα δείγματα αποχρωματίζονται και στις δύο περιπτώσεις σε μεγάλο βαθμό, αλλά η ρύθμιση του pH πραγματοποιεί τον αποχρωματισμό σε μικρότερο χρόνο (Διάγραμμα 3d).

Στην επεξεργασία με αντιδραστήριο Fenton (Διάγραμμα 3α), στην περίπτωση που το pH δεν είναι ρυθμισμένο, παρατηρείται ότι το αντιδραστήριο αποχρωματίζει το χρώμα αποτελεσματικά μέχρι τη χρονική στιγμή των 20 έως 30 λεπτών, ενώ στη συνέχεια σταθεροποιείται το ποσοστό του αποχρωματισμού. Βάσει της βιβλιογραφίας, το γεγονός αυτό οφείλεται στη μη αναγέννηση των ιόντων του δισθενούς σιδήρου, που είναι οι καταλύτες της δημιουργίας ριζών υδροξυλίου στην αντίδραση Fenton. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται στις υπόλοιπες μεθόδους επεξεργασίας, αφού, λόγω της υπεριώδους ακτινοβολίας, ο σίδηρος αναγεννάται και καταλύει τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου.

Στην περίπτωση του κόκκινου χρώματος, ο αποχρωματισμός των δειγμάτων με αντιδραστήριο Fenton pH 3 πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό και σε μικρότερο χρόνο από ότι στην περίπτωση του μη ρυθμισμένου pH. Έτσι, για τη μελέτη των μεθόδων ως προς την αποτελεσματικότητά τους στον αποχρωματισμό των αζωχρωμάτων χρησιμοποιείται μόνο η περίπτωση του pH 3 για κάθε τεχνική.

Επεξεργασία δειγμάτων μαύρου βυρσοδεψίας με χρήση αντιδραστηρίου
Fenton



Διαγράμματα 4 a-d Επεξεργασία μαύρου χρώματος με αντιδραστήριο Fenton σε pH 3 και σε μη ρυθμισμένο pH

Επίδραση του pH στην επεξεργασία του μαύρου αζωχρώματος με αντιδραστήριο Fenton

Στα διαγράμματα a-d φαίνεται ο αποχρωματισμός του μαύρου αζωχρώματος με χρήση αντιδραστηρίου Fenton. Σε κάθε διάγραμμα φαίνεται η πραγματοποίηση κάθε μεθόδου στα διαφορετικά pH. Από τα διαγράμματα προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

Στην επεξεργασία με το αντιδραστήριο Fenton (Διάγραμμα 4a) με τη ρύθμιση του pH πραγματοποιείται ένα ποσοστό αποχρωματισμού, ενώ χωρίς τη ρύθμισή του δεν πραγματοποιείται αποχρωματισμός.

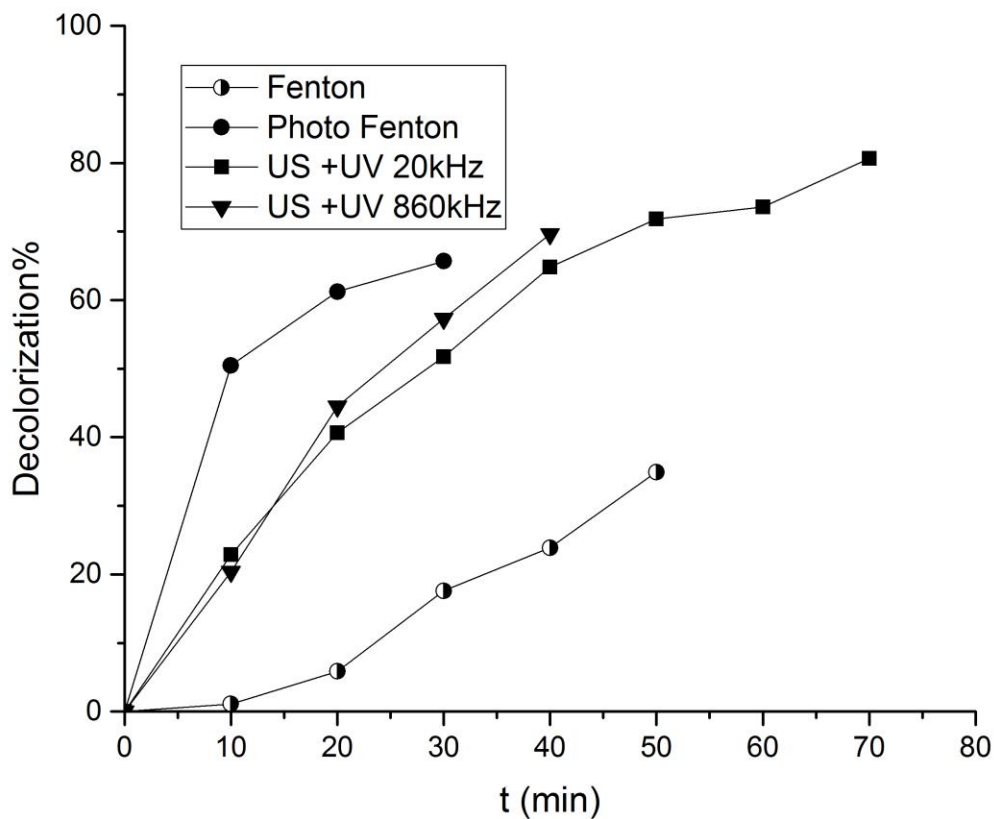
Στην επεξεργασία με υπεριώδη ακτινοβολήση του δείγματος (Διάγραμμα 4b) που περιέχει το αντιδραστήριο Fenton η ρύθμιση του pH δίνει μεγάλο ποστό αποχρωματισμού σε μικρό χρονικό διάστημα. Στην περίπτωση του μη ρυθμισμένου pH παρατηρείται μικρός ρυθμός αποχρωματισμό, ο οποίος σταθεροποιείται στα 120 λεπτά

Στην επεξεργασία με συνδυασμένη ακτινοβολήση (20kHz) (Διάγραμμα 4c) το δείγμα με pH 3 αποχρωματίζει σε πολύ μεγάλο ποσοστό το δείγμα και σε μικρό χρονικό διάστημα. Για την περίπτωση του μη ρυθμισμένου pH ο αποχρωματισμός πραγματοποιείται σε πολύ μικρό ποσοστό και με σταθερό ρυθμό.

Στην επεξεργασία με συνδυασμένη ακτινοβολήση (860kHz) (Διάγραμμα 4d) τα δείγματα αποχρωματίζονται και στις δύο περιπτώσεις σε μεγάλο βαθμό, αλλά η ρύθμιση του pH πραγματοποιεί μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού σε μικρότερο χρόνο.

Στην περίπτωση του μαύρου χρώματος, ο αποχρωματισμός των δειγμάτων με αντιδραστήριο Fenton με pH 3 πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό και σε μικρότερο χρόνο από ότι στην περίπτωση του μη ρυθμισμένου pH. Έτσι, για τη μελέτη των μεθόδων ως προς την αποτελεσματικότητά τους στον αποχρωματισμό των αζωχρωμάτων χρησιμοποιείται μόνο η περίπτωση του pH 3 για κάθε τεχνική.

Επεξεργασία δειγμάτων κόκκινου βυρσοδεψίας με χρήση αντιδραστηρίου
Fenton σε pH 3



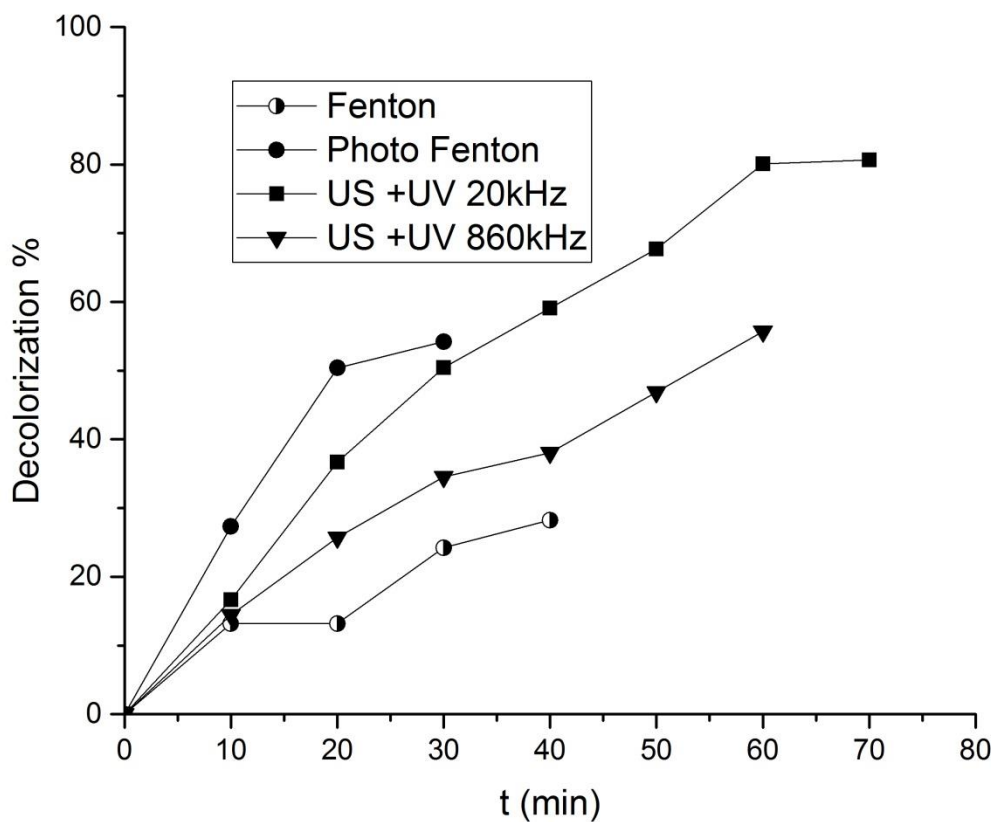
Διάγραμμα 5 Αποχρωματισμός κόκκινου βυρσοδεψίας με χρήση αντιδραστηρίου Fenton σε pH 3

Κόκκινο χρώμα

Στο διάγραμμα 5 παριστάνεται ο αποχρωματισμός του κόκκινου χρώματος βυρσοδεψίας με χρήση αντιδραστηρίου Fenton, σε pH ίσο με 3 και με τα διαφορετικά είδη επεξεργασίας που μελετώνται. Παρατηρώντας το διάγραμμα προκύπτουν τα εξής σχόλια:

- Μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού προκύπτει κατά την επεξεργασία των δειγμάτων με συνδυασμένη ακτινοβολία υπεριώδους και υπερήχων συχνότητας 860kHz. Μεγάλο ποσοστό αποδόμησης και σε μικρό χρονικό διάστημα προκύπτει και με την επεξεργασία με υπεριώδη ακτινοβολία.
- Όπως ήταν αναμενόμενο, η αντίδραση με το αντιδραστήριο Fenton, χωρίς κάποια μέθοδο επεξεργασίας, έχει την μικρότερη κλίση και το μικρότερο ποσοστό αποχρωματισμού.
- Σύμφωνα με τη θεωρία, η αποδόμηση του χρώματος με χρήση υπερήχων συχνότητας 20kHz και υπό υπεριώδη ακτινοβολία, ήταν αναμενόμενο να δώσει μεγαλύτερο ποσοστό αποδόμησης σε μικρότερο χρόνο από τους υπερήχους συχνότητας 860kHz. Αυτό δε φαίνεται να συμβαίνει στην παρούσα περίπτωση, όπου, παρά το ότι οι γραφικές παραστάσεις των δυο μεθόδων είναι αρκετά κοντά, η ακτινοβολία με υπερήχους 860kHz δίνει καλύτερα αποτελέσματα.

Επεξεργασία δειγμάτων μαύρου βυρσοδεψίας με χρήση αντιδραστηρίου
Fenton σε pH 3



Διάγραμμα 6 Αποχρωματισμός μαύρου βυρσοδεψίας με χρήση αντιδραστηρίου Fenton σε pH 3

Μαύρο χρώμα

Στο διάγραμμα 6 παριστάνεται ο αποχρωματισμός του μαύρου χρώματος βυρσοδεψίας με χρήση αντιδραστηρίου Fenton, σε pH ίσο με 3 και για κάθε διαφορετικό είδος επεξεργασίας που μελετάται. Προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

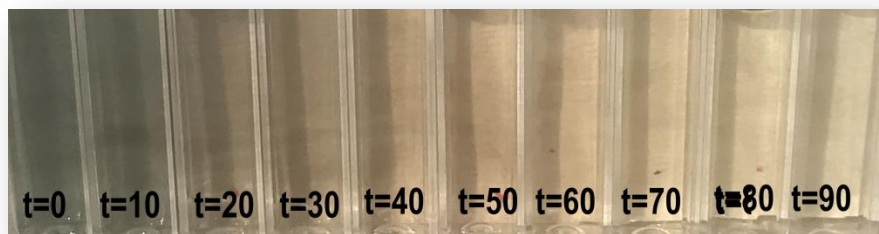
- Μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού προκύπτει κατά την επεξεργασία των δειγμάτων με συνδυασμένη ακτινοβολήση υπεριώδους και υπερήχων συχνότητας 20kHz.
- Η ακτινοβολήση με υπεριώδη έχει μεγάλη κλίση στην αρχή, αλλά τείνει να σταθεροποιηθεί ή να αποχρωματίζει με μικρότερο ρυθμό.
- Το αντιδραστήριο Fenton χωρίς επεξεργασία με κάποια από τις μεθόδους, δίνει αρχικά ένα ποσοστό αποχρωματισμού το οποίο τείνει να σταθεροποιηθεί μετά τα 30 λεπτά.

Παρατηρήσεις

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της απορρόφησης κάθε δείγματος δεν εμφανίζει κορυφές, όταν η απορρόφηση του δείγματος είναι μικρότερη από μια τιμή. Το γεγονός αυτό επηρεάζει την παράθεση των αποτελεσμάτων σε διαγράμματα, αφού σε μερικές περιπτώσεις η αντίδραση συνεχίζεται, αλλά το φασματοφωτόμετρο δεν δίνει αποτέλεσμα. Στο σημείο αυτό παρατίθενται φωτογραφίες από κάποιες επεξεργασίες, στις οποίες ο αποχρωματισμός συνεχίστηκε, αλλά δεν γίνεται ποσοτικοποίηση του αποχρωματισμού για την τοποθέτησή του στα διαγράμματα. Εικόνες 1.9 και 1.10



Εικόνα 1.9 Αποχρωματισμός του κόκκινου της βυρσοδεψίας με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας και υπερήχων 20kHz με χρήση αντιδραστηρίου Fenton σε κάθε χρονική στιγμή δειγματοληψίας. Ο χρόνος είναι σε min



Εικόνα 1.10 Αποχρωματισμός του μαύρου της βυρσοδεψίας με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας και υπερήχων 20kHz με χρήση αντιδραστηρίου Fenton σε κάθε χρονική στιγμή δειγματοληψίας. Ο χρόνος είναι σε min.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα για την κάθε παράμετρο του πειράματος:

Επεξεργασία με διοξείδιο του τιτανίου

Με σύγκριση των μεθόδων στις οποίες χρησιμοποιήθηκε το διοξείδιο του τιτανίου και για τα δύο χρώματα προκύπτει ότι η φωτοκατάλυση σε συνδυασμό με υπερήχους 20kHz είναι η πιο αποδοτική μέθοδος. Προκαλείται μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού στο διάλυμα του αζωχρώματος σε μικρό χρονικό διάστημα. Το γεγονός αυτό εξηγήθηκε από τη δημιουργία φυσαλίδων κατάλληλου μεγέθους, οι οποίες δεν εξέρχονται από το σύστημα, αλλά οδηγούνται σε κατάρρευση.

Βέλτιστο pH για την επεξεργασία με αντιδραστήριο Fenton

Προέκυψε ότι το βέλτιστο pH για την επεξεργασία των διαλυμάτων αζωχρωμάτων είναι το 3. Το γεγονός αυτό εξηγήθηκε τόσο από την ύπαρξη σε αυτό το pH των ιόντων $Fe(OH)^{2+}$, που φωτοδιασπώνται σε δισθενή σίδηρο και ρίζες υδροξυλίου

Επεξεργασία με αντιδραστήριο Fenton

Στο κόκκινο χρώμα η πιο αποτελεσματική μέθοδος είναι η φωτοκατάλυση με χρήση υπερήχων 860kHz, ενώ στο μαύρο χρώμα η φωτοκατάλυση με χρήση υπερήχων 20kHz. Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι κάθε διάλυμα αζωχρώματος είναι διαφορετικό μείγμα χημικών ενώσεων, οπότε ανάλογα με τη σύσταση κάθε είδος πιθανώς αποδίδει διαφορετικά σε κάθε διεργασία.

Προτάσεις για μελλοντική συμπληρωματική έρευνα

Ο αποχρωματισμός υδατικών διαλυμάτων αζωχρωμάτων πραγματοποιείται με χρήση ανεπτυγμένων μεθόδων οξείδωσης. Έτσι, όμως, δεν επισφαλίζεται ότι αντιμετωπίζονται επαρκώς οι επιπτώσεις των διαλυμάτων αυτών. Επίσης, με το σύστημα μέτρησης του αποχρωματισμού είναι δύσκολη η ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων. Έτσι, προτείνονται τα εξής:

1. Πραγματοποίηση πειραμάτων που έδωσαν επιθυμητά αποτελέσματα με χρήση διαφορετικής μεθόδου μέτρησης του οργανικού περιεχομένου, με στόχο την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων.
2. Διεξοδική μελέτη του μηχανισμού οξείδωσης σε κάθε μια από αυτές τις τεχνικές, ώστε τυχόν παραπροϊόντα να περιοριστούν και να βελτιστοποιηθούν τα αποτελέσματα.
3. Έρευνα ως προς το κατά πόσο τα προϊόντα οξείδωσης είναι επικίνδυνα ή μπορούν να εναποτεθούν στους υδάτινους αποδέκτες ως έχουν.
4. Μελέτη των μεθόδων οξείδωσης και σε μείγματα χρωμάτων ή σε πραγματικά απόβλητα, καθότι στην πραγματικότητα δεν είναι απλώς υδατικά διαλύματα ενός χρώματος, αλλά περισσότερων χρωμάτων.
5. Μελέτη του κατά πόσο η ύπαρξη άλλων συστατικών στα δείγματα(π.χ. υπολείμματα ινών, άλατα) επηρεάζουν την απόδοση των τεχνικών που μελετήθηκαν και, αν χρειάζεται, πρόταση μεθόδων προεπεξεργασίας.
6. Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών που ενεργοποιούνται με την ηλιακή ακτινοβολία, ώστε να μειωθεί το κόστος ενέργειας.
7. Εξουδετέρωση ή απομάκρυνση συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν στις τεχνικές και παραμένουν στα επεξεργασμένα απόβλητα, ώστε να μπορούν να εναποτεθούν ασφαλώς.
8. Μελέτη της λειτουργίας των υπερήχων ώστε η χρήση τους να αποδίδει αποτελέσματα.

Οι προχωρημένες μέθοδοι οξείδωσης (AOPs) μπορούν οδηγήσουν σε επιτυχή περιορισμό του οργανικού φορτίου υγρών αποβλήτων. Η μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν αυτές τις μεθόδους και η ελαχιστοποίηση της χρήσης ενέργειας είναι οι βασικές παράμετροι για τη χρήση του σε βιομηχανική κλίμακα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Λυμπεράτος Γ., Βαγενάς Δ. (2016). *Διαχείριση υγρών αποβλήτων* Αθήνα
- [2] Phugare SS et al. (2011) *Ecofriendly degradation, decolorization and detoxification of textile effluent by a developed bacterial consortium*
- [3] Michaelson C.M. (1993) *Aniline in history and technology*
- [4] Harpreet S. et al. (2005) *Removal of Dyes from the Effluent of Textile and Dyestuff Manufacturing Industry: A Review of Emerging Techniques With Reference to Biological Treatment*
- [5] Zollinger H. (2003) *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*
- [6] Burkinshaw S.M. (2015) *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration*
- [7] H. Liu, G. Li, J. QU, H. Liu, (2007) *Degradation of azo dye Acid Orange 7 in water by Fe⁰/granular activated carbon system in the presence of ultrasound*
- [8] Decelles C. (1949) *The story of dyes and dyeing J. Chem. Ed., 26, 583.*
- [9] *ISO 14362-1:2017 Textiles — Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants — Part 1: Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres*
- [10] Xing Y et al. (2012) *Development of a polyclonal antibody-based enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for detection of Sunset Yellow FCF in food samples*
- [11] Yamjala K. et al. (2016) *Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry--A review.*
- [12] Guerra E.M. et al. (2018) *Analysis of Dyes in Cosmetics: Challenges and Recent Developments*
- [13] Hatice Atacag Erkurt (2010) *Biodegradation of Azo Dyes*
- [14] A. Gottlieb, C. Shaw, A. Smith, A. Wheatley and S. Forsythe, J. Biotechnol. 101 (2003) 49.
- [15] Theresa L. Petzoldt (2014) *The Effect of Azo Textile Dyes on Gross Primary Production and Community Respiration in an Artificial Environment*
- [16] B. Jagruti (2015) *Evaluation of Azo Dye Toxicity Using Some Haematological and Histopathological Alterations in Fish Catla catla*

- [17] N Puvaneswari et al. (2006) *Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes*
- [18] Işık, Mustafa (2007) *Fate and toxicity of azo dye metabolites under batch long-term anaerobic incubations*
- [19] Su JC¹, Horton JJ. (1998) *Allergic contact dermatitis from azo dyes*
- [20] Enric Brillas Juan Casado (2002) *Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment*
- [21] Vikas Gosavi (2013) *A General Review on Various Treatment Methods for Textile Wastewater*
- [22] L Pereira, M Alves (2012) *Environmental protection strategies for sustainable development (pp.111-162) Dyes—Environmental Impact and Remediation*
- [23] C. Allegre, P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit (2005) *Treatment and reuse of reactive dyeing effluents*
- [24] (1983) *Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater* K. Treffry-Goatley, C.A. Buckley, G.R. Groves, *Reverse osmosis treatment and reuse of textile dye house effluents, Desalination 47 (313–320.*
- [25] L. Tinghui, T. Matsuura, S. Sourirajan (1983) *Effect of membrane materials and average pore sizes on reverse osmosis separation of dyes, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 22 77–85.*
- [26] S.B. Sadr Ghayeni, P.J. Beatson, R.P. Schneider, A.G. (1998) *Fane, Water reclamation from municipal wastewater using combined microfiltration–reverse osmosis (ME–RO): preliminary performance data and microbiological aspects of system operation, Desalination 116 65–80.*
- [27] O. Legrini E. Oliveros A. M. Braun (1993) *Photochemical processes for water treatment*
- [28] C.P. Huang Chengdi Dong Zhonghung Tang (1993) *ADVANCED CHEMICAL OXIDATION: ITS PRESENT ROLE AND POTENTIAL FUTURE IN HAZARDOUS WASTE TREATMENT*
- [29] Antonio Gil Luis Alejandro Galeano Miguel Ángel Vicente (2018) *Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment*

- [30] A. Mills and S. Le Hunte, (1997) *An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1-35*
- [31] N. Seprone and A.V. Emeline, (2002) *Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. International Journal of Photoenergy, 91-131*
- [32] Rakshit Ameta, Suresh C.Ameta (2016) *Photocatalysis: Principles and Applications*
- [33] Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, and John T. Yates (1995) Jr.* , *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results 735-758*
- [34] R.J. Bull, C.P. Gebra and R.R Trussell (1990), *Evaluation of the health risks associated with disinfection. Critical Reviews in Environmental Control, 77-114*
- [35] K.T. Pickering L.A. Owen, (1997) *An introduction to global environmental issues, Published by Routledge, London, UK,*
- [36] S A Abo-Farha (2010) *Photocatalytic Degradation of Monoazo and Diazo Dyes in Wastewater on Nanometer-Sized TiO₂*
- [37] M. Abbasnejad, E. Shojaee, M. R. Mohammadzadeh, M. Alaei, Ryo Maezono (2012) *Quantum Monte Carlo study of high-pressure cubic TiO₂, Appl. Phys. Lett. 100 261902-1–261902-4*
- [38] K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida, J.B. Goodenough (1979) *Impurity levels of iron-group ions in TiO₂ (II), Journal of Physics and Chemistry of Solids 40 1129-1140*
- [39] Muhammad Umar and Hamidi Abdul Aziz (2013) *Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water*
- [40] Winterbourn C.C. (1995) *Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction*
- [41] *Material Science and Environmental Engineering: Proceedings of the 3rd Annual 2015 International Conference on Material Science and Environmental Engineering (ICMSEE2015, Wuhan, Hubei, China, 5-6 June 2015) p.682*
- [42] Amilcar Machulek Jr.1, Frank H. Quina2, Fabio Gozzi1, Volnir O. Silva2, Leidi C. Friedrich2 and José E. F. Moraes3 (2008) *Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants*
- [43] Adam Brotchie, Franz Grieser, and Muthupandian Ashokkumar (2009) *Effect of Power and Frequency on Bubble-Size Distributions in Acoustic Cavitation*

- [44] Thomas Leong, Muthupandian Ashokkumar Sandra Kentish (2011) *The fundamentals of power ultrasound – A Review*
- [45] Zahra Izadifar, Paul Babyn, Dean Chapman (2018) *Ultrasound Cavitation/Microbubble Detection and Medical Applications*
- [46] Practical Sonochemistry Timothy Mason Dietmar Peters , *Power Ultrasound Uses and Applications*
- [47] Muhammad Abdul Rauf, Mohammed Meetani, Soleiman Hisaindee (2011) *An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals*

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

A.1 Αρχικές Αραιώσεις υδατικών διαλυμάτων

ΧΡΩΜΑ	ΜΑΥΡΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ	ΚΟΚΚΙΝΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ
ΑΡΑΙΩΣΗ	1g/L	0,5g/L

A2. Τελικές αραιώσεις υδατικών διαλυμάτων

ΧΡΩΜΑ	ΜΑΥΡΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ	ΚΟΚΚΙΝΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ
ΑΡΑΙΩΣΗ	1:15	1:20

A.3 Απορρόφηση στο UV VIS σε συνάρτηση με το χρόνο

ΚΟΚΚΙΝΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ						ΜΑΥΡΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ							
<i>Διοξείδιο του Τιτανίου</i>													
	<i>Dark</i>	<i>Photo</i>	<i>US</i> 20kHz	<i>US</i> 860kHz	<i>US+UV</i> 20kHz	<i>US+UV</i> 860kHz		<i>Dark</i>	<i>Photo</i>	<i>US</i> 20kHz	<i>US</i> 860kHz	<i>US+UV</i> 20kHz	<i>US+UV</i> 860kHz
t(min)	Απορρόφηση						t(min)	Απορρόφηση					
0	1,871	1,298	1,085	1,09	1,479	1,396	0	1,888	1,257	0,942	0,942	1,247	0,942
15	1,866	1,278	1,085	1,09	1,314	1,29	15	1,887	1,244	0,938	0,942	1,155	0,942
30	1,863	1,215	1,085	1,09	1,231	1,216	30	1,887	1,233	0,931	0,942	1,1	0,942
45	1,859	1,165	1,085	1,09	1,14	1,107	45	1,888	1,225	0,937	0,942	1,08	0,942
60	1,851	1,098	1,085	1,09	1,015	0,982	60	1,881	1,219	0,924	0,942	1,067	0,942
75	1,846	1,038	1,085	1,09	0,956	0,918	75	1,879	1,217	0,923	0,942	1,043	0,942
90	1,833	0,978	1,085	1,09	0,921	0,873	90	1,878	1,214	0,917	0,942	1,043	0,942
105	1,828	0,975	1,085	1,09	0,828	0,86	105	1,878	1,196	0,91	0,942	0,952	0,942
120	1,825	0,969	1,085	1,09	0,798	0,864	120	1,877	1,189	0,909	0,942	0,942	0,942
135					0,788								
150					0,785								
<i>Fenton</i>													
	<i>Fenton</i>	<i>Photo</i> <i>Fenton</i>	<i>US+UV</i> 20kHz	<i>US+UV</i> 860kHz			<i>Fenton</i>	<i>Photo</i> <i>Fenton</i>	<i>US+UV</i> 20kHz	<i>US+UV</i> 860kHz			
t (min)	Απορρόφηση				t (min)	Απορρόφηση							
0	0,87	0,888	0,937	1,045	0	0,88	0,848			1,045			
20	0,732	0,564	0,598	0,885	20	0,88	0,838			0,885			
40	0,705	0,489	0,408	0,771	40	0,88	0,83			0,771			
60	0,7	0,408	0,327	0,658	60	0,88	0,825			0,658			
80	0,69	0,327		0,582	80	0,88	0,797			0,582			
100	0,68	0,264		0,497	100	0,88	0,776			0,497			
120	0,677	0,213		0,415	120	0,88	0,749			0,415			
<i>Fenton pH3</i>													
	<i>Fenton</i>	<i>Photo</i> <i>Fenton</i>	<i>US+UV</i> 20kHz	<i>US+UV</i> 860kHz			<i>Fenton</i>	<i>Photo</i> <i>Fenton</i>	<i>US+UV</i> 20kHz	<i>US+UV</i> 860kHz			
t (min)	Απορρόφηση				t (min)	Απορρόφηση							
0	0,733	0,632	0,568	0,672	0	0,797	0,863	0,799	0,842				
10	0,725	0,313	0,438	0,535	10	0,692	0,627	0,666	0,839				
20	0,69	0,245	0,337	0,373	20	0,692	0,428	0,506	0,832				
30	0,604	0,217	0,274	0,287	30	0,604	0,395	0,396	0,828				
40	0,558		0,2	0,204	40	0,572		0,327	0,819				
50	0,477		0,16		50			0,258	0,775				
60			0,15		60			0,159					
70			0,11										

A.4 Αποδόμηση αζοχρώματος σε συνάρτηση με το χρόνο

ΚΟΚΚΙΝΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ							ΜΑΥΡΟ ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΣ							
<i>Διοξείδιο του Τιτανίου</i>														
	<i>Dark</i>	<i>Photo</i>	<i>US</i> <i>20kHz</i>	<i>US</i> <i>860kHz</i>	<i>US+UV</i> <i>20kHz</i>	<i>US+UV</i> <i>860kHz</i>		<i>Dark</i>	<i>Photo</i>	<i>US</i> <i>20kHz</i>	<i>US</i> <i>860kHz</i>	<i>US+UV</i> <i>20kHz</i>	<i>US+UV</i> <i>860kHz</i>	
t(min)	Αποχρωματισμός %						t(min)	Αποχρωματισμός %						
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	
15	0,27	2,00	0,00	0,00	11,16	7,59	15	0,05	1,03	0,42	0,00	7,38	0	
30	0,43	6,00	0,00	0,00	16,77	12,89	30	0,05	1,91	1,17	0,00	11,79	0	
45	0,64	10,00	0,00	0,00	22,92	20,70	45	0,00	2,55	0,53	0,00	13,39	0	
60	1,07	15,00	0,00	0,00	31,37	29,66	60	0,37	3,02	1,91	0,00	14,43	0	
75	1,34	20,00	0,00	0,00	35,36	34,24	75	0,48	3,18	2,02	0,00	16,36	0	
90	2,03	25,00	0,00	0,00	37,73	37,46	90	0,53	3,42	2,65	0,00	16,36	0	
105	2,30	25,00	0,00	0,00	44,02	38,40	105	0,53	4,85	3,40	0,00	23,66	0	
120	2,46	25,00	0,00	0,00	46,04	38,11	120	0,58	5,41	3,50	0,00	24,46	0	
135					46,72		135							
150					46,92		150							
<i>Fenton</i>														
	<i>Fenton</i>	<i>Photo</i> <i>Fenton</i> <i>n</i>	<i>US +UV</i> <i>20kHz</i>	<i>US +UV</i> <i>860kHz</i>		<i>Fenton</i>	<i>Photo</i> <i>Fenton</i>	<i>US +UV</i> <i>20kHz</i>	<i>US +UV</i> <i>860kHz</i>		<i>Fenton</i>	<i>Photo</i> <i>Fenton</i>	<i>US +UV</i> <i>20kHz</i>	<i>US +UV</i> <i>860kHz</i>
t(min)	Αποχρωματισμός %				t(min)	Αποχρωματισμός %								
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00					
20	15,6	32,40	36,18	15,31	20	0,00	1,18	0,36	1,43					
40	18,7	39,90	56,46	26,22	40	0,00	2,12	1,19	3,86					
60	19,4	48,00	65,10	37,03	60	0,00	2,71	1,66	5,07					
80	20,9	56,10		44,31	80	0,00	6,01	2,73	5,73					
100	21,4	62,40		52,44	100	0,00	8,49	7,96	6,50					
120	22,8	67,50		60,29	120	0,00	11,67							
<i>Fenton pH3</i>														
	<i>Fenton</i>	<i>Photo</i> <i>Fenton</i>	<i>US +UV</i> <i>20kHz</i>	<i>US +UV</i> <i>860kHz</i>		<i>Fenton</i>	<i>Photo</i> <i>Fenton</i>	<i>US +UV</i> <i>20kHz</i>	<i>US +UV</i> <i>860kHz</i>		<i>Fenton</i>	<i>Photo</i> <i>Fenton</i>	<i>US +UV</i> <i>20kHz</i>	<i>US +UV</i> <i>860kHz</i>
t(min)	Αποχρωματισμός %				t(min)	Αποχρωματισμός %								
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00					
10	1,09	50,47	22,89	20,39	10	13,17	27,35	16,65	14,42					
20	5,87	61,23	40,67	44,49	20	13,17	50,41	36,67	25,73					
30	17,0	65,66	51,76	57,29	30	24,22	54,23	50,44	34,54					
40	23,7		64,79	69,64	40	28,23		59,07	38,07					
50	34,2		71,83		50			67,71	46,89					
60			73,59		60			80,10	55,71					
70			80,63		70									

ΕΠΕΞΗΓΗΣΗ ΑΚΡΩΝΥΜΙΩΝ

AOP	Advanced Oxidation Processes (Ανεπτυγμένες μέθοδοι Οξείδωσης)
e^-_{vb}	ηλεκτρόνιο στοιβάδας σθένους (VB: valence band)
e^-_{cb}	ηλεκτρόνιο ζώνης αγωγιμότητας (CB: conduction band)
Photofenton	ακτινοβολήση στο υπεριώδες σε διάλυμα που περιέχει αντιδραστήριο
US	επεξεργασία με ακτινοβολία υπερήχων
UV	επεξεργασία με ακτινοβολία υπεριώδους (φωτοκατάλυση)