



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

**ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΩΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ
ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΤΙΠΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΕ ΑΡΑΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΒΑΦΩΝ**

υπό

ΑΝΘΟΥΛΑ ΡΗΓΑ

Διπλωματούχου Χημικού Πανεπιστημίου Βόννης, 1986

ΜΔΕ , Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2003

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των

απαιτήσεων για την απόκτηση του

Διδακτορικού Διπλώματος

2009

© 2008 Ανθούλα Ρήγα

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων)	Δρ. Βασίλης Μποντόζογλου. Καθηγητής, ΤΜΜΒ, Πανεπιστημίου Θεσσαλίας
Δεύτερος Εξεταστής	Δρ. Ιωάννης Πούλιος Αν. Καθηγητής, Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ.
Τρίτος Εξεταστής	Δρ. Νικόλαος Βλάχος Καθηγητής, ΤΜΜΒ, Πανεπιστημίου Θεσσαλίας
Τέταρτος Εξεταστής	Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος Αν. Καθηγητής, ΤΜΜΒ, Πανεπιστημίου Θεσσαλίας
Πέμπτος Εξεταστής	Δρ. Τάσος Σταματέλος Καθηγητής, ΤΜΜΒ, Πανεπιστημίου Θεσσαλίας
Έκτος Εξεταστής	Δρ. Αθανάσιος Κούγκολος Αν. Καθηγητής, ΤΜΧΠΑ, Πανεπιστημίου Θεσσαλίας
Έβδομος Εξεταστής	Δρ. Γεώργιος Παπαπολυμέρου Καθηγητής, ΓΤΘΕ, ΤΕΙ Λάρισας

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής τα οποία με βοήθησαν και με καθοδήγησαν καθόλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής μου: τους επιβλέποντες Καθηγητές κ.κ. Βασίλειο Μποντόζογλου του Παναπιστημίου Θεσσαλίας, που κατάλαβε αμέσως τη δυναμική του θέματος της διατριβής μου, έδειξε πίστη σ' εμένα και διευκόλυνε με την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του την συγγραφή της διδακτορικής μου δουλειάς,. κ. Γιάννη Πούλιο, καθηγητή του Α.Π.Θ για τις πολύτιμες υποδείξεις του, την ενθάρρυνση, την υπομονή και εξαιρετική του συνεισφορά στα χειρόγραφα και τον κ. Γεώργιο Παπαπολυμέρου, καθηγητή του ΤΕΙ Λάρισας του οποίου η αφοσίωση και η υπευθυνότητα με την οποία ανέλαβε και με καθοδηγούσε κατά τη διάρκεια της διδακτορικής μου δουλειάς με συγκινεί. Είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής, Καθηγητές κ.κ. Νικόλαο Βλάχο, Τάσο Σταματέλλο, Νικόλαο Ανδρίτσο, Αθανάσιο Κούγκολο για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Επίσης είμαι βαθιά ευγνώμων στους συναδέλφους και φίλους μου κκ. Κώστα Νταμπεγλιώτη, Γιάννη Καραγιάννη και Ξενοφώντα Σπηλιώτη για την ηθική υποστήριξή τους. Εξάλλου, μαζί μ' εμένα και με επικεφαλής τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Παπαπολυμέρου αποτέλεσαν μια υπέροχη εργαστηριακή ομάδα στο ΤΕΙ Λάρισας, της οποίας ο ενθουσιασμός και η ενέργεια μετέτρεψε το όραμα της διατριβής μου σε πραγματικότητα. Ειδικότερα ευχαριστώ τους υπευθύνους του ΤΕΙ Λάρισας, για την διευκόλυνση που μου παρείχαν να πραγματοποιήσω τον μεγαλύτερο όγκο των πειραμάτων της διατριβής μου στο χώρο του ΤΕΙ και γενικά για την πολύτιμη συνδρομή τους στις ανάγκες της διατριβής μου, όποτε και όταν προέκυπταν αυτές μέσα στο χρονικό διάστημα έως ότου ολοκληρωθεί αυτή.

Ευχαριστώ τους συναδέλφους μου κκ. Σωτήρη Μπέλτσο και Κώστα Πιταράκη από την επιχείρηση της Δ.Ε.Υ.Α.Λ για τη διευκόλυνση που μου παρείχαν για ορισμένες από τις πειραματικές μετρήσεις που έγιναν στο χώρο της ΔΕΥΑΛ με τα σύγχρονα εργαστηριακά όργανα της επιχείρησης. Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Παναγιώτη και Γλυκερία Ρήγα για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους καθώς και στην κόρη μου, Μαργαρίτα, για την παρουσία της και στον Γιώργο, τον υπέροχο σύζυγό μου και καλύτερό μου φίλο όλα αυτά τα χρόνια. Αφιερώνω αυτή την διατριβή στην μητέρα μου και στον πατέρα μου.

Ανθούλα Ρήγα

Συγκριτική Μελέτη Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης σε Αραιά Διαλύματα Βαφών

ΑΝΘΟΥΛΑ ΡΗΓΑ

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, 2009

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Βασίλης Μποντόζογλου, Καθηγητής Φυσικών Διεργασιών

Περίληψη

Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων βαφείων αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα στον τομέα της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας δεν κρίνονται πλέον ικανοποιητικές από μόνες τους, λόγω της μεταφοράς ρύπων σε άλλη φάση χωρίς την καταστροφή των. Οι κλασσικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, αν και εφαρμόζονται ακόμη και σήμερα, αποβαίνουν σε πολλές περιπτώσεις αναποτελεσματικές και αντιοικονομικές, λόγω της μη βιοαποικοδομησιμής δομής ή και της τοξικότητας που παρουσιάζουν τα απόβλητα. Έτσι γι' αυτόν τον σκοπό αναπτύχθηκαν άλλες μέθοδοι, οι αποκαλούμενες Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.ΜΑ ή AOP, Advanced Oxidation Processes). Η δραστηριότητα όλων αυτών των μεθόδων βασίζεται στην δημιουργία ελεύθερων ριζών OH^\cdot , οι οποίες διαθέτουν ένα πολύ ισχυρό δυναμικό οξείδωσης.

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η αποτελεσματικότητα διαφορετικών Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων, δηλαδή των: UV_C (φωτόλυσης), και της $\text{UV}_C/\text{H}_2\text{O}_2$ (φωτοχημικής οξείδωσης), των αντιδράσεων Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_C$, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_C$) ως και της φωτοκαταλυτικής μεθόδου (UV_A/TiO_2 και $\text{UV}_A/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$). Επίσης, εξετάζονται κάποιοι συνδυασμοί αυτών των μεθόδων προκειμένου να ερευνηθεί η απόδοσή τους στον αποχρωματισμό και στην ανοργανοποίηση κάποιων βαφών (Procion Hex1, Remazol, και Drimarene), της κατηγορίας azo τύπου reactive. Αυτές οι βαφές, εξ αιτίας της πολύ καλής εφαρμογής των, χρησιμοποιούνται ευρέως στις βιομηχανικές μονάδες βαφής υφασμάτων.

Η οξειδωση των βαφών μέσω των προαναφερθέντων οξειδωτικών μεθόδων, παρακολουθείται από την μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής. Ο πλήρης αποχρωματισμός των διαλυμάτων των βαφών επιτυγχάνεται στις περισσότερες περιπτώσεις έπειτα από 10-20 min. Αναφορικά με την ανοργανοποίηση των βαφών αυτών (που παρακολουθείται από την σταδιακή μείωση του TOC), επιτυγχάνεται ένα ποσοστό 80-93% αλλά έπειτα από 4-6 ώρες. Επιπλέον, σύμφωνα με τα τελικά αποτελέσματα επεξεργασίας αυτών των βαφών με τις διαφορετικές Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους, λόγω της μη επιλεκτικής δράσης των, παρατηρείται μια παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ των κατά την ανοργανοποίηση αυτών των βαφών.

Ειδικότερα, στην φωτόλυση και σε pH πάνω από 12, επιτυγχάνεται μια δραστική αύξηση του αποχρωματισμού των βαφών. Επιπροσθέτως, μικρή μόνο συγκέντρωση του H_2O_2 , (UV_C/H₂O₂ μέθοδος) αυξάνει σημαντικά το ρυθμό οξειδωσης σε ένα εύρος του pH διαλυμάτων που κυμαίνεται από 3 έως 10 και επιφέρει σχεδόν πλήρη αποχρωματισμό σε λιγότερο από 20 min όπως επίσης και μία αισθητή μείωση του TOC.

Αναφορικά με τις διάφορες παραλλαγές της αντίδρασης Fenton, χαρακτηρίζονται όλες από μια έντονη επιτάχυνση του ρυθμού αποχρωματισμού, σε αντίθεση προς το γεγονός ότι με την πάροδο του χρόνου η ικανότητά των για μια περαιτέρω ανοργανοποίηση της βαφής επιβραδύνεται σημαντικά, αποβαίνοντας σε βασικό μειονέκτημα των αντιδράσεων. Εν τούτοις η συμβολή της UV-ακτινοβολίας στα διαλύματα βαφών επιταχύνει τον ρυθμό ανοργανοποίησης. Η μικρής τάξεως μείωση του TOC (25-30%) κατά τις αντιδράσεις Fenton-like και Fenton, σχεδόν υπερβαίνει την διπλάσια, όταν τα εν λόγω διαλύματα υποβάλλονται σε UV-ακτινοβολία.

Κατά την φωτοκαταλυτική μέθοδο, εξετάζοντας τις διαφορετικές παραμέτρους, παρατηρείται ότι η ανοργανοποίηση των βαφών αυξάνεται καθώς αυξάνεται η ποσότητα του καταλύτη TiO_2 και το pH του διαλύματος επηρεάζει αισθητά τον ρυθμό οξειδωσης μέσω της επιρροής που εξασκεί στην προσρόφηση της βαφής στην επιφάνεια του καταλύτη TiO_2 . Μικρή ποσότητα H_2O_2 συνεισφέρει στην αύξηση του αποχρωματισμού και της ανοργανοποίησης των βαφών, σ' αντίθεση με την παρουσία διαφόρων ιόντων Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ and NO_3^- , που επηρεάζουν τον αποχρωματισμό και την ανοργανοποίησή σε διαφορετικό βαθμό, κάτι που εξηγείται από τον μηχανισμό της

αντίδρασης των ιόντων με τις βαφές, βάση του οποίου μειώνεται η αποτελεσματική συγκέντρωση των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου (OH[•]).

Μια σταδιακή προσθήκη του H₂O₂, σε όλες τις προαναφερθείσες μεθόδους, ευνοεί τις ενδιάμεσες φάσεις της αντίδρασης στον αποχρωματισμό χωρίς όμως απαραίτητα να αυξάνει και την ικανότητα ανοργανοποίησης της κάθε μεθόδου. Ο συνδυασμός Fenton/UV_C-φωτοκατάλυση, μειώνει ελαφρώς το TOC σε σύγκριση προς την κάθε μία μέθοδο ξεχωριστά.

Η πρωτοτυπία της παρούσας διατριβής συνοψίζεται στα εξής:

- ◆ Χρησιμοποιήθηκε μία ποικιλία λειτουργικών ομάδων (MCT, Monochlorotriazine, VS, Vinyl Sulfone, FCl-P, Fluorchloro-pyrimidene που άλλοτε είναι μόνο- ή έτερο-λειτουργικές, (Homo- ή Hetero-bifunctional π.χ. VS/VS ή MCT/VS), στα διαλύματα βαφών διαφορετικών κατηγοριών (Procion Hexl, Remazol και Drimarene).
- ◆ Εξετάστηκε και συγκρίθηκε, από πολλές Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους, συναρτήσει βασικών παραμέτρων των μεθόδων (pH, συγκέντρωση αντιδραστηρίων, αρχικής συγκέντρωσης βαφής και της φύσης της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας), η πλήρης ανοργανοποίηση διαφορετικών βαφών (μπλέ, κόκκινη, κίτρινη και πορτοκαλή) από διαφορετικές κατηγορίες (Procion Hexl, Remazol και Drimarene), βαφών που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε τοπικές βιομηχανίες.
- ◆ Εξετάστηκε η πρωτότυπη διαδικασία του τρόπου προσθήκης των αντιδραστηρίων (step-wise), H₂O₂ και Fe²⁺, στο προς εξέταση διάλυμα.
- ◆ Μελετήθηκε η επιρροή διάφορων αλάτων συναρτήσει της ταχύτητας αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης όπως και
- ◆ Ο συνδυασμός ορισμένων τεχνολογιών Π.Ο.Μ.Α.:
 - Fenton / UV_C/Fenton
 - H₂O₂/UV_C / UV_A /TiO₂/H₂O₂ και
 - UV_C/Fenton / UV_A /TiO₂/H₂O₂.

Abstract

Textile dye effluents from different industries constitute a significant problem in the area of the environmental pollution. The classical physicochemical methods - processes are not sufficient enough as the problem is merely transferred to the endstage without removing the pollutants. The classical effluent treatment processes, even though they are still used today, they have become insufficient and uneconomic in many cases because of the non-degradable structure or the toxicity of the pollutants. Therefore, many other processes, the so called Advanced Oxidation Methods, are been developed. The end effect of all these processes is the production of hydroxyl radicals (OH^\cdot), which have a very strong reduction potential ($E_0=+2.80\text{ V}$).

In this study the effectiveness of different Advanced Oxidation Processes is examined, namely: UV (photolysis), and the UVC/ H_2O_2 (photochemical) methods, the Fenton reactions ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$) as well as the photocatalytic method ($\text{UV}_\text{A}/\text{TiO}_2$ and $\text{UV}_\text{A}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$). Also, combinations of these methods are examined in order to determine their effectiveness in the decolorization and mineralization of some azo type reactive dyes (Procion Hexl, Remazol and Drimarene). These dyes, because of their superior performance in the textile dyeing industry, are used extensively.

The oxidation of the dyes through the above-mentioned oxidative methods was determined by the decrease of the initial dye concentration. Complete decolorization was achieved in most cases in about 10-20 min. Regarding the mineralization of the dyes (measured by the TOC reduction) it ranged from about 80-93% but, this was achieved in time intervals ranging from 4 to 6 hours. The results show that the end effect of the different Advanced Oxidation Processes on the aforementioned dye categories is similar making these processes non-selective towards complete dye mineralization.

Photolysis of the dye solutions at a solution pH above 12, caused a drastic increase in the decolorization of the dyes. On the contrary, a small addition of H_2O_2 ($\text{UVC}/\text{H}_2\text{O}_2$ process), increased the rate of oxidation enormously at a wide solution pH ranging from 3 to 10 and caused complete decolorization in less than 20 min and also substantial TOC reduction.

Regarding the different kind of Fenton reactions, they are characterized by a strong acceleration of the decolorization rates, but on the other hand, with the passing of time, their ability to further degrade the dyes decelerates strongly, this becoming their main disadvantage. However, irradiation of the solution strongly accelerates the rates of mineralization. A TOC reduction of 25-30% during the Fenton-like and Fenton reactions is more than doubled when the dye solutions are irradiated.

In the photocatalytic method, by examining the different parameters, it became evident that the degradation of the dyes increases as the amount of TiO_2 increases and the solution pH strongly influences the oxidation rates because it affects dye adsorption onto the photocatalyst surface (TiO_2). A small addition of H_2O_2 increases the decolorization as well as the mineralization rates of all the dyes studied. The presence of different ions, Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , and NO_3^- generally decrease the decolorization and the mineralization rates to various degrees and, this can be explained in terms of mechanisms which, in the presence of these ions, reduce the effective concentration of the hydroxyl radicals.

Adding the reactant (H_2O_2) in a series of dose increments, in all aforementioned methods, increases the intermediate stages of the reactions without substantially increasing the overall mineralization of each method. The combination of Fenton/ UV_C -photocatalysis, achieves a slightly higher TOC reduction when compared to each of these methods separately.

The innovation of this study is summarized as follows:

- ◆ A variety of functional groups (MCT, Monochlorotriazine; VS, Vinyl Sulfone; FCI-P, Fluorchloro-pyrimidene and sometimes Homo-/or Hetero-bifunctional e.g. VS/VS or MCT/VS), in dyes of different classes as: Procion Hexl, Remazol and Drimarene was used.
- ◆ The complete mineralization of several types of dyes (blue, red, yellow, and orange) from several dye classes (Procion, Remazol and Drimarene), all extensively used by local industries, as a function of reaction parameters (pH, Reactant and dye initial concentration,) was examined and compared for many Advanced Oxidation Processes.
- ◆ The innovative methodical investigation of the stepwise addition of the reactant (H_2O_2 and Fe^{2+}), in the dye solution.

- ◆ The study of the influence of the different salts in the dye solution in connection with the degradation rates as well as
- ◆ The study of the combination between some of these technologies (AOP) as:
 - Fenton/Fenton
 - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_C/\text{UV}_A/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ and
 - $\text{UV}_C/\text{Fenton}/\text{UV}_A/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1 Ανασκόπηση του Προβλήματος της Ρύπανσης και Τεχνολογίες

	Αντιρρύπανσης.....	1
1.1	Εισαγωγή-προβληματισμός	1
1.1.1	Πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος	3
1.2	Σκοπός της Μελέτης.....	5
1.2.1	Καινοτομία της Παρούσας Έρευνας	8
1.3	Βαφές και Περιβαλλοντική Επίπτωση Αυτών.....	10
1.3.1	Περιβαλλοντική Επίδραση των Απόβλητων Βαφείου.....	10
1.3.2	Βαφές, και η Χρήση τους	11
1.3.3	Τυπικά Χαρακτηριστικά των Βαφών Τύπου Reactive.....	12
1.3.4	Βάφοντας με Βαφές Τύπου Reactive	18
1.4	Κλασικές Μέθοδοι Επεξεργασίας Αποβλήτων	20
1.5	Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης	22
1.5.1	Φωτόλυση	23
1.5.2	Υγρά Οξείδωση.....	25
1.5.3	Χημική Οξείδωση.....	26
1.5.4	Καταλυτική Οξείδωση	26
1.5.5	Φωτολυτική Οξείδωση	27
1.5.6	Φωτοκατάλυση	27
1.6	Εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α και Συνδυασμός Μεθόδων	28
1.6.1	Εφαρμογή Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης	28
1.6.2	Η Φωτοχημική – Μέθοδος.....	29
1.6.3	Η Fenton – Photo-Fenton και Fenton-like – Photo-Fenton-like Μέθοδοι	33
1.6.4	Ετερογενής Φωτοκατάλυση	36
1.7	Συνδυασμός Μεθόδων.....	49
	Κεφάλαιο 2 Θεωρητικό Υπόβαθρο των Τεχνολογιών Αντιρύπανσης	54
2.1	UV-Ακτινοβολία – Φωτοαντιδράσεις	54

2.2	Πηγές Ακτινοβολίας	58
2.3	Φωτολυτική Οξειδωση με H ₂ O ₂	60
2.3.1	Μηχανισμός Αντίδρασης.....	63
2.3.2	Παρατηρήσεις Κινητικής.....	65
2.4	Αντιδραστήριο Fenton, Fenton-like και Photo-Fenton, Photo-Fenton-like	66
2.4.1	Ιδιότητες του Αντιδραστηρίου Fenton, Fenton-like	68
2.4.2	Μηχανισμός Αντιδράσεων.	75
2.4.3	Κινητική	76
2.5	Φωτοκαταλυτική Μέθοδος.....	77
2.5.1	Φωτοκαταλυτική Οξειδωση.....	77
2.5.2	Ιδιότητες Οξειδίων των Μετάλλων	80
2.5.3	Οι Ιδιότητες και η Υπεροχή του Διοξειδίου του Τιτανίου Έναντι Άλλων Ημιαγωγών.....	82
2.5.4	Μηχανισμός.....	85
2.5.5	Κινητική	87
Κεφάλαιο 3 Υλικά και Αναλυτική Μεθοδολογία		90
3.1	Διαλύματα και Αιωρήματα, Επιλογή των Βαφών	90
3.2	Συσκευές Αναλυτικών Μετρήσεων.....	94
3.2.1	Συσκευή Μέτρησης Απορρόφησης	94
3.2.2	Συσκευή Μέτρησης του Ολικού Οργανικού Ανθρακα, TOC (Total Organic Carbon	95
3.2.3	Συσκευή Μέτρησης του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου, COD (Chemical Oxygen Demand). 95	
3.2.4	Συσκευή Μέτρησης του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου, BOD ₅ (Biochemical Oxygen Demand)	96
3.2.5	Πηγές Φωτός.....	96
3.3	Χημική Ακτινομετρία	96
3.3.1	Διεξαγωγή πειράματος.....	97
Κεφάλαιο 4 Εφαρμογή της Φωτοχημικής Οξειδωσης, (UV_C/ H₂O₂) σε βαφές του τύπου Procion Hexl και Drimarene		99
4.1	Εισαγωγή.....	99

4.2	Πειραματικό Μέρος	100
4.2.1	Πειραματική Συσκευή.....	100
4.2.2	Πειραματική Διαδικασία	101
4.2.3	Κινητική μελέτη	104
4.3	Αποτελέσματα και Συζήτηση	105
4.3.1	Ταχύτητα Αποχρωματισμού	105
4.3.1.1	Εξάρτηση από το pH	105
4.3.1.2	Εξάρτηση από το H ₂ O ₂	106
4.3.1.3	Εξάρτηση από την Αρχική Συγκέντρωση	111
4.3.2	Ταχύτητα Ανοργανοποίησης.....	112
4.3.2.1	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής.....	112
4.3.2.2	Επίδραση από το H ₂ O ₂	116
4.4	Συμπεράσματα	118
Κεφάλαιο 5 Εφαρμογές των Αντιδράσεων Fenton, Photo-Fenton, στις Βαφές Procion		
Hexl, Remazol και Drimarene		
119		
5.1	Εισαγωγή.....	119
5.2	Πειραματικό Μέρος	121
5.2.1	Πειραματική Συσκευή.....	121
5.2.2	Πειραματική Διαδικασία	122
5.2.3	Υπολογισμός Παραμέτρων της Κινητικής	122
5.3	Αποτελέσματα και Συζήτηση	122
5.3.1	Ταχύτητα Αποχρωματισμού	122
5.3.1.1	Εξάρτηση από το H ₂ O ₂	122
5.3.1.2	Εξάρτηση από το pH	130
5.3.1.3	Εξάρτηση από το FeSO ₄ και FeCl ₃	136
5.3.1.4	Εξάρτηση από την Αρχική Συγκέντρωση	143
5.3.2	Ταχύτητα Ανοργανοποίησης.....	146
5.3.2.1	Εξάρτηση από το FeSO ₄	146
5.4	Συμπεράσματα.....	153

Κεφάλαιο 6 Εφαρμογή της Ετερογενούς Φωτοκαταλυτικής Μεθόδου, (UV_A/TiO₂ και UV_A/TiO₂/H₂O₂)..... 154

6.1	Εισαγωγή.....	154
6.2	Πειραματικό Μέρος	155
6.2.1	Πειραματική Συσκευή.....	155
6.2.2	Πειραματική Διαδικασία	156
6.2.3	Κινητική	156
6.3	Αποτελέσματα και Συζήτηση	156
6.3.1	Ταχύτητα Αποχρωματισμού	156
6.3.1.1	Εξάρτηση από την Συγκέντρωση του Καταλύτη.....	156
6.3.1.2	Εξάρτηση από το pH	163
6.3.1.3	Εξάρτηση από το H ₂ O ₂	167
6.3.2	Ταχύτητα Ανοργανοποίησης.....	172
6.3.2.1	Εξάρτηση από την Συγκέντρωση του Καταλύτη.....	172
6.3.2.2	Εξάρτηση από Co και pH.....	175
6.3.2.3	Εξάρτηση από το H ₂ O ₂	179
6.4	Συμπεράσματα	187

Κεφάλαιο 7 Κινητική της Προσρόφησης και Προσδιορισμός των Σταθερών

Προσρόφησης και Αντίδρασης..... 189

7.1	Εισαγωγή.....	189
7.2	Πειραματικό μέρος	189
7.2.1	Πειραματική διαδικασία	189
7.2.2	Κινητική της Προσρόφησης	190
7.3	Αποτελέσματα και συζήτηση.....	191
7.3.1	Ταχύτητα Αποχρωματισμού	191
7.3.1.1	Επίδραση από το pH.....	191
7.3.1.2	Επίδραση από το H ₂ O ₂	193
7.3.1.3	Επίδραση από την αρχική συγκέντρωση	201

7.3.1.4	Σύγκριση σταθερών μεταξύ διαφορετικών βαφών συναρτήση του pH και του H ₂ O ₂	203
7.4	Συμπεράσματα	207
Κεφάλαιο 8 Συγκριτική Μελέτη Ανοργανοποίησης βαφών και Επιρροή Αλάτων		209
8.1	Συγκριτική Μελέτη Ανοργανοποίησης βαφών	209
8.1.1	Ταχύτητα Αποχρωματισμού	209
8.1.1.1	Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)	209
8.1.1.2	Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Remazol Red-RR (Red-RR)	218
8.1.1.3	Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Drimarene-CL2RL (D -CL2RL).....	219
8.1.2	Ταχύτητα Ανοργανοποίησης.....	222
8.1.2.1	Ταχύτητα ανοργανοποίησης της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)	222
8.1.2.2	Ταχύτητα ανοργανοποίησης της βαφής Drimarene-K2RL (D-K2RL)	226
8.2	Συνδυασμοί Μεθόδων και σταδιακή ρίψη αντιδραστηρίων	233
8.3	Επίδραση των Αλάτων.....	236
8.3.1	Ταχύτητα αποχρωματισμού.....	237
8.3.1.1	Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)	237
8.3.1.2	Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Drimarene-CL2RL (D-CL2RL).....	250
8.3.2	Ταχύτητα ανοργανοποίησης	255
8.3.2.1	Ρυθμός ανοργανοποίησης της βαφής (PNH).	255
8.4	Συμπεράσματα	259
Κεφάλαιο 9 Συμπεράσματα - Προτάσεις.....		262
Βιβλιογραφία		267

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1-1 Παγκόσμια παραγωγή ινών κλωστοϋφαντουργίας (εκατομ. Τόνους).....	2
Πίνακας 1-2. Διαχωρισμός των ΠΟΜΑ σε φωτοχημικές και μη φωτοχημικές.....	23
Πίνακας 2-1. Ενέργεια του UV-φωτός.....	56
Πίνακας 2-2. Δυναμικά οξειδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων συγκρινόμενα με το φυσιολογικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου	62
Πίνακας 2-3.Υπερισχόντα ένυδρα ιόντα (Fe^{+3}) στο αντίστοιχο pH διαλύματος.	69
Πίνακας 3-1. Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των βαφών Remazol	93
Πίνακας 3-2. Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των βαφών Procion.	93
Πίνακας 3-3. Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των βαφών Drimarene.....	93
Πίνακας 6-1 Απόδοση αποχρωματισμού (%) της βαφής RR-RR με χρόνο έκθεσης στην UV _A ακτινοβολία 30 min σε διαφορετικά φορτία TiO ₂ με την UV _A /TiO ₂ μέθοδο ($C_{0,βαφή}=75$ mg/L, pH=3).....	162
Πίνακας 7-1.Οι σταθερές προσρόφησης (K_{ad}) και αντίδρασης (k), με φορτίο καταλύτη ίσο με 1000 mg/L και σε διαφορετικές τιμές του pH του διαλύματος της βαφής PNH ($C_0 = 75$ mg/L).	193
Πίνακας 7-2. Επίδραση του C _{0,H2O2} στην προσρόφηση της βαφής RR-RR (n) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις C _{0,βαφή} ($C_{TiO2}=1$ g/L, pH=3).....	195
Πίνακας 7-3. Επίδραση της C _{0,H2O2} στην προσρόφηση της βαφής RR-RR (n), στην k _{ap} και αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού (%) σε χρόνο t = 12 min, με την UV _A /TiO ₂ /H ₂ O ₂ μέθοδο ($C_{TiO2}=1$ g/L, $C_{0,βαφή}=75$ mg/L, pH=3).....	196

Πίνακας 7-4. Σταθερές του μοντέλου κινητικής (L-H) κατά την αντίδραση αποχρωματισμού της βαφής RR-RR ($C_{TiO_2}=1\text{g/L}$, $C_{0,βαφής}=75\text{ mg/L}$, $pH=3$)	198
Πίνακας 7-5. K_{eq} , k_{ap} και k που προσδιορίστηκαν κατά τον αποχρωματισμό των βαφών K4BL, K2RL και CL2RL σε συγκεντρώσεις H_2O_2 ίσες με 0, 1000 και 10000 mg/L. ..	200
Πίνακας 7-6. Η ποσότητα της βαφής n (mg βαφής/g of TiO_2) που καθορίστηκε για τις βαφές K4BL, K2RL και CL2RL για συγκεντρώσεις H_2O_2 ίσες με 0, 1000 και 10000 mg/L. .	201
Πίνακας 7-7. Η επίδραση του pH στην προσρόφηση της βαφής RR-RR σε διαφορετική συγκέντρωση $C_{0,βαφής}$ και ($C_{TiO_2}=1\text{g/L}$).....	207
Πίνακας 8-1. 5 min διάρκεια αντίδρασης για κάθε τύπο ανιόντος και % μείωση του αποχρωματισμού σε συγκεντρώσεις 0,01 και 0,1 M του κάθε άλατος.	244

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1-1 Χαρακτηριστικά της δομής βαφής του είδους reactive.	13
Σχήμα 1-2. Περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος [56].....	24
Σχήμα 1-3. περιγράφονται οι τεχνικές της υγρής οξειδωσης [64]	25
Σχήμα 1-4 . Δυνατότητες επεξεργασίας αποβλήτων	26
Σχήμα 1-5.Αποψη αντιδραστήρων φωτοοξειδωτικής επεξεργασίας αποβλήτων [102,103]....	39
Σχήμα 2-1 Μηχανιστική παρουσίαση των αντιδράσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση Fenton, Photo- Fenton, H_2O_2/UV_C και στη φωτόλυση.	72
Σχήμα 2-2. Σύγκριση της οπτικής απορρόφησης του H_2O_2 και του οξαλικού σιδήρου [88,154].	74
Σχήμα 2-3. Μηχανιστική παρουσίαση των πιθανών αντιδράσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση του τροποποιημένου αντιδραστήριου $UV_C/$ Fenton [88,154].	74
Σχήμα 2-4. Διαχωρισμός των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών.	80
Σχήμα 4-1. Σχηματική παράσταση του Φωτοχημικού αντιδραστήρα.....	101
Σχήμα 4-2. Επίδραση του pH στην ταχύτητα αποχρωματισμού της PNH ($C_{0,PNH}=200$ mg/L) με την Φωτόλυση (UV_C , $\lambda=254$ nm).	106
Σχήμα 4-3. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του H_2O_2 στον χρόνο ημίσειας ζωής $t_{1/2}$ της PNH για pH=4 μέχρι 10 ($C_{0,PNH}=200$ mg/L).....	108
Σχήμα 4-4. Χρονική μεταβολή της C/C_0 κατά την διάρκεια της UV_C/H_2O_2 μεθόδου ($C_{0, PNH}$ =200 mg/L).	109

Σχήμα 4-5: Χρονική μεταβολή της C/C_0 των βαφών με την μέθοδο UV_C/H_2O_2 ($C_{0,CL2RL}=200$ mg/L, pH=4 και για διάφορες συγκεντρώσεις H_2O_2).....	110
Σχήμα 4-6. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της PNH στον χρόνο ημίσειας ζωής αποχρωματισμού $t_{1/2}$ σε τιμές του pH=4, 7 και 10 για την UV_C/H_2O_2 μέθοδο ($C_{0,H2O2}=1000$ mg/L).....	112
Σχήμα 4-7: Η επίδραση της $C_{0,CL2RL}$, στην ταχύτητα ανοργανοποίησης μέσω της (UV_C/H_2O_2) μεθόδου ($C_{0,H2O2}=1000$ mg/L και pH=4).	114
Σχήμα 4-8: Σύγκριση της κινητικής ανοργανοποίησης των βαφών, K2RL, K4BL και CL2RL, με την μέθοδο UV_C/H_2O_2 σε pH=4, $C_0=200$ mg/L και $H_2O_2=1000$ mg/L.....	115
Σχήμα 4-9. Επίδραση του H_2O_2 στην κινητική ανοργανοποίησης των K4BL και CL2RL, με την μέθοδο UV_C/H_2O_2 , σε pH=4, $C_0=200$ mg/L ($TOC_{0,K4BL,200mg/L}=57,54$; $TOC_{0,CL2RL,200mg/L}= 69,24$).....	118
Σχήμα 5-1. Επίδραση της C_0, H_2O_2 στον $t_{1/2}$ της βαφής PNH ($C_{0,PNH}=75$ mg/L, pH=3)	123
Σχήμα 5-2. Η χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 , της βαφής PNH για τις Fenton και $UV_C/Fenton$ μεθόδους ($C_{0,PNH}=75$ mg/L, pH= 3).	124
Σχήμα 5-3. Επίδραση της C_0, H_2O_2 στον $t_{1/2}$ της βαφής PNH, για pH=2-9 ($C_{0,FeCl3}=1000$ mg/L; $C_{0,PNH}=200$ mg/L).....	126
Σχήμα 5-4. Επίδραση της C_0, H_2O_2 στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t=10$ min) και στον $t_{1/2}$ των βαφών Procion H-ex1, (pH=3; $C_{0,FeCl3}=1000$ mg/L; $C_{0,βαφής}=200$ mg/L)..	127
Σχήμα 5-5. Επίδραση της C_0, H_2O_2 στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t=10$ min) και στην σταθερά αντίδρασης k_{obs} των βαφών Procion H-ex1, (pH=3; $C_{0,FeCl3}=1000$ mg/L; $C_{0,βαφής}=200$ mg/L).	128

Σχήμα 5-6. Επίδραση της C_{0,H_2O_2} στον $t_{1/2}$ και στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t = 10 \text{ min}$) των βαφών RMZ-RRR ($C_{0,βαφής}=75\text{mg/L}$, $\text{pH}=3$, $C_{0,FeSO_4}=100 \text{ mg/L}$).....	129
Σχήμα 5-7. Επίδραση του αρχικού pH στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t=10 \text{ min}$) και στον $t_{1/2}$ των βαφών Procion Hexl ($C_{0,βαφής}=75 \text{ mg/L}$, $C_{0,FeSO_4}=100 \text{ mg/L}$, $C_{0,H_2O_2}=10 \text{ mg/L}$)	131
Σχήμα 5-8. Μεταβολή του $t_{1/2}$ έναντι του pH για τις βαφές Procion H-exl ($C_{0,βαφής}=200 \text{ mg/L}$; $C_{0,H_2O_2}=1000 \text{ mg/L}$; $C_{0,FeCl_3}=200 \text{ mg/L}$).....	133
Σχήμα 5-9. Χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 της βαφής RMZ-RRR για $\text{pH}=3$, 6 και 9 ($C_{0,βαφής}=75 \text{ mg/L}$, $C_{0,FeSO_4}=100 \text{ mg/L}$, $C_{0,H_2O_2}=100 \text{ mg/L}$).	135
Σχήμα 5-10. Επίδραση του αρχικού pH στον $t_{1/2}$ και στην απόδοση του αποχρωματισμού ($t=10 \text{ min}$), της βαφής Remazol Red RR ($C_{0,βαφής}=75 \text{ mg/L}$, $C_{0,FeSO_4}=100 \text{ mg/L}$, $C_{0,H_2O_2}=100 \text{ mg/L}$).....	136
Σχήμα 5-11. Επίδραση της $C_{0, FeSO_4}$ στον $t_{1/2}$ των βαφών Procion H-exl, ($C_{0,βαφής}=75\text{mg/L}$, $\text{pH}=3$).....	137
Σχήμα 5-12. Επίδραση της $C_{0, FeCl_3}$ στον $t_{1/2}$ της βαφής PNH, σε διαφορετικές τιμές του pH ($C_{0,H_2O_2}=1000 \text{ mg/L}$; $C_{0,PNH}=200 \text{ mg/L}$).	138
Σχήμα 5-13. Επίδραση της $C_{0, FeCl_3}$ στον $t_{1/2}$ και στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t = 10 \text{ min}$) των βαφών Procion H-exl, ($\text{pH} 3$; $C_{0,H_2O_2}=1000 \text{ mg/L}$; $C_{0,βαφής}=200 \text{ mg/L}$).	140
Σχήμα 5-14. Επίδραση της $C_{0, FeCl_3}$, στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t = 10 \text{ min}$) και στην k_{obs} των βαφών Procion H-exl, ($\text{pH}=3$; $C_{0,H_2O_2}=1000 \text{ mg/L}$; $C_{0,βαφής}=200 \text{ mg/L}$).	141

Σχήμα 5-15. Η χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 , των βαφών Procion H-ex1, ($pH=3; C_{0,FeCl_3}$ = 1000 mg/L; $C_{0,H_2O_2}=2000$ mg/L; $C_{0,βαφής}=200$ mg/L).	142
Σχήμα 5-16. Επίδραση της $C_{0,FeSO_4}$ στον $t_{1/2}$ και στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t=10$ min) της βαφής RMZ-RRR ($C_{0,βαφής}=75$ mg/L, $C_{0,H_2O_2}=10$ mg/L, $pH=3$)	143
Σχήμα 5-17. Επίδραση της $C_{0,PNH}$ της βαφής και του pH στον $t_{1/2}$ ($C_{0,H_2O_2}=1000$ mg/L; $C_{0,FeCl_3}=200$ mg/L).....	145
Σχήμα 5-18. Επίδραση της $C_{0,PNH}$ στην σταθερά αντίδρασης k_{obs} και την αποδοτικότητα αποχρωματισμού ($t=10$ min) ($pH=3; C_{0,H_2O_2}=1000$ mg/L; $C_{0,FeCl_3}=200$ mg/L).....	146
Σχήμα 5-19. Μεταβολή του λόγου TOC/TOC_0 συναρτήσει του χρόνου t (min), με την μέθοδο Fenton και την μέθοδο photo-Fenton, ($pH=3, C_{0,CL_2RL}=200$ mg/L, $C_{0,H_2O_2}=1000-2000$ mg/L, $C_{0,FeSO_4}=200-2000$ mg/L).....	147
Σχήμα 5-20. Μεταβολή του λόγου TOC/TOC_0 συναρτήσει του χρόνου t (min), με την μέθοδο $UV_C/Fenton$, ($pH=3, C_{0,CL_2RL}=200$ mg/L, $C_{0,H_2O_2}=700-1000$ mg/L, $C_{0,FeSO_4}=10-1000$ mg/L).....	151
Σχήμα 6-1. Χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 της βαφής PNH για διαφορετικό φορτίο TiO_2 ($C_{0,βαφής}=100$ mg/L, $pH= 6$)	158
Σχήμα 6-2. Επίδραση του φορτίου του TiO_2 στον $t_{1/2}$ της βαφής PNH ($C_{0,βαφής}=100$ mg/L, $pH=6$).....	159
Σχήμα 6-3. Χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 της βαφής RMZ-RRR για διαφορετικό φορτίο του TiO_2 ($C_{0,βαφής}=75$ mg/L, $pH= 3$).....	160
Σχήμα 6-4. Επίδραση του φορτίου του TiO_2 στον $t_{1/2}$ της βαφής RMZ-RRR ($C_{0,βαφής}=75$ mg/L, $pH=3$).....	161

Σχήμα 6-5. Χρονική μεταβολή του C/C_0 για τέσσερις βαφές του τύπου Remazol ($C_{0,βαφής}=75\text{mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=1\text{g/L}$, $\text{pH}=3$).....	163
Σχήμα 6-6.Χρονική μεταβολή του C/C_0 των βαφών Procion Hex1 για $\text{pH}=3, 6, 9$ ($C_{0,βαφής}=75\text{mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=1\text{g/L}$)	164
Σχήμα 6-7. Χρονική μεταβολή του C/C_0 της βαφής RMZ-RRR για $\text{pH}=3,6$ και 9 ($C_{0,βαφής}=75\text{mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=1\text{g/L}$)	166
Σχήμα 6-8. Επίδραση του pH στο $t_{1/2}$ και αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t=30\text{ min}$) της βαφής Remazol Red RR ($C_{0,βαφής}=75\text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=1\text{g/L}$).....	167
Σχήμα 6-9. Επίδραση της προσθήκης του H_2O_2 στη μεταβολή του λόγου C/C_0 με την $\text{UV}_A/\text{H}_2\text{O}_2$ μέθοδο ($\text{pH}=3$, $C_{0,\text{PNH}}=75\text{ mg/L}$, $\text{TiO}_2=1\text{g/L}$).....	169
Σχήμα 6-10. Χρονική μεταβολή της $C_{βαφής}/C_{\text{eq,βαφής}}$ κατά την $\text{UV}_A/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ μέθοδο σε $\text{pH}=3$ και 9 χωρίς ή με $C_{0,\text{H}_2\text{O}_2}= 5000\text{ mg/L}$ ($C_{0,\text{PNH}} = C_{0,\text{PYH}}=75\text{ mg/L}$, $C_{0,\text{TiO}_2}=1\text{g/L}$)	170
Σχήμα 6-11. Ο ρυθμός αποχρωματισμού της βαφής CL2RL με την $\text{UV}_C/\text{H}_2\text{O}_2$ μέθοδο σε $\text{pH}=3$ διαφορετικές συγκεντρώσεις του ($C_{0,\text{H}_2\text{O}_2} : 0, 1000$ και 10000 mg/L , $C_0=100$ mg/L , $\text{TiO}_2 =2\text{g/L}$ και $\text{pH}=3$	171
Σχήμα 6-12. Ο ρυθμός αποχρωματισμού των τριών βαφών με την $\text{UV}_C/\text{H}_2\text{O}_2$ μέθοδο ($\text{H}_2\text{O}_2 =$ 1000 mg/L , $C_0=200\text{ mg/L}$ και για τις τρεις βαφές, $\text{TiO}_2 =2\text{g/L}$ και $\text{pH}=3$).	172
Σχήμα 6-13 Η επίδραση του φορτίου του καταλύτη TiO_2 στην ανοργανοποίηση της βαφής CL2RL, $C_0=200\text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=1000\text{ mg/L}$	174
Σχήμα 6-14: Η ταχύτητα ανοργανοποίησης (COD/COD_0) για τις τέσσαρες βαφές που εξετάστηκαν με την UV_A/TiO_2 μέθοδο ($C_{\text{TiO}_2}=1\text{g/L}$, $C_{0,βαφής}=75\text{ mg/L}$, $\text{pH}=3$).	175

Σχήμα 6-15 Επίδραση της $C_{0,RR-RR}$ στον ρυθμό αποχρωματισμού (COD/COD_0) με την $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ μέθοδο κατά την προσθήκη 1000 mg/L H_2O_2 , με $C_{0,βαφής}=100$ mg/L, $C_{TiO_2}=1$ g/L και $pH=3$	176
Σχήμα 6-16. Η επίδραση της $C_{0,CL2RL}$, στην ταχύτητα ανοργανοποίησης ($C_{0,CL2RL}=50-200$ mg/L $C_{H_2O_2}=1000$ mg/L, $pH=3$ $TiO_2=1$ g/L, $TOC_{0,50}$ mg/L=9,68, $TOC_{0,100}$ mg/L=19,21, $TOC_{0,200}$ mg/L= 33,36.....	178
Σχήμα 6-17. Η επίδραση του pH στον ρυθμό ανοργανοποίησης της βαφής CL2RL, $C_0=200$ mg/L, $TiO_2=1$ g/L, $C_{H_2O_2}=1000$ mg/L.	179
Σχήμα 6-18. Η ανοργανοποίηση της βαφής CL2RL, $C_{0,βαφής}=200$ mg/L, $pH=3$ και $TiO_2=2$ g/L	180
Σχήμα 6-19. Η ανοργανοποίηση της βαφής CL2RL, $C_{0,βαφής}=200$ mg/L, $pH=3$ και $TiO_2=4$ g/L	180
Σχήμα 6-20 Η ανοργανοποίηση της βαφής K4BL με την UV_A/H_2O_2 μέθοδο, $C_0=200$ mg/L, $pH=3$, $TiO_2=2$ g/L.	183
Σχήμα 6-21 Η ανοργανοποίηση της βαφής K2RL ($C_{0,βαφής}=200$ mg/L), χρησιμοποιώντας την $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ μέθοδο, $pH=3$ και $TiO_2=2$ g/L.	184
Σχήμα 6-22 Η ταχύτητα ανοργανοποίησης των τριών βαφών τύπου Drimarene (K2RL, K4BL, CL2RL) ($C_{0,βαφής}=200$ mg/L, $pH=3$), χρησιμοποιώντας την $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ μέθοδο. ($TiO_2=2$ g/L και $H_2O_2=1000$ mg/L.....	185
Σχήμα 7-1. Κλίση του $C_{eq/n}$ προς C_{eq} για την βαφή PNH σε διαφορετικές τιμές του pH και για $C_{0,PNH}=50, 75$ και 100 mg/L ($C_{TiO_2}=1$ g/L).....	192

Σχήμα 7-2. Επίδραση της προσθήκης του H ₂ O ₂ στην UV _A /TiO ₂ /H ₂ O ₂ μέθοδο σε σχέση με διαφορετικούς παραμέτρους (k, n, t _{1/2} , αποχρ. %) (pH=3, C _{0,PNH} =75 mg/L, TiO ₂ =1 g/L)	194
Σχήμα 7-3. Επίδραση της C _{0,RR-RR} στην ταχύτητα αποχρωματισμού με την UV _A /TiO ₂ μέθοδο (TiO ₂ =1 g/L, pH=3).	202
Σχήμα 7-4. Επίδραση του pH στην ταχύτητα αποχρωματισμού τεσσάρων βαφών που εξετάστηκαν με την UV _A /TiO ₂ /H ₂ O ₂ μέθοδο (C _{TiO2} =1 g/L, C _{0,βαφής} =75 mg/L, C _{0,H2O2} =1000 mg/L)	204
Σχήμα 7-5. Αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού (%) από τις βαφές που απεικονίζονται σε t=15 min και pH=3, 6, 9 μέσω της UV _A /TiO ₂ /H ₂ O ₂ μεθόδου (C _{TiO2} =1 g/L, C _{0,βαφής} =75 mg/L, C _{0,H2O2} =1000 mg/L).	204
Σχήμα 7-6. Η επίδραση του pH στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού της βαφής RR-RR t=15 min με την UV _A /TiO ₂ /H ₂ O ₂ μέθοδο σε διαφορετικές C _{0,H2O2} (C _{0,βαφής} =75 mg/L, C _{TiO2} =1 g/L).....	206
Σχήμα 8-1. Σύγκριση των Fe ⁺² /H ₂ O ₂ και Fe ⁺³ /H ₂ O ₂ σε σχέση με τον αποχρωματισμό της βαφής PNH σε χρόνο αντίδρασης 10 min καθώς και στον t _{1/2} έναντι pH (C _{0,PNH} =200 mg/L, C _{0,H2O2} =1000 mg/L. (C _{Fe+2} =C _{Fe+3})	210
Σχήμα 8-2. Επίδραση της UV _C ακτινοβολίας στο αντιδραστήριο Fenton για τη βαφή PNH (C _{0,PNH} =200 mg/L, pH=7, C _{0,H2O2} =1000 mg/L)	211
Σχήμα 8-3. Επίδραση της C _{0,PNH} στον t _{1/2} και στο % αποχρωματισμού έπειτα από t=10 min μέσω UV _C /H ₂ O ₂ (pH=4, C _{0,H2O2} =1000 mg/L and UV _A /TiO ₂ : pH=3, C _{0,TiO2} =1 g/L).....	214
Σχήμα 8-4. Επίδραση της C _{0,PNH} στον t _{1/2} σε όξινο pH για τις δύο βασικές μεθόδους, (pH=3, H ₂ O ₂ =1000-100 mg/L, TiO ₂ =1 g/L).....	215

Σχήμα 8-5 Σύγκριση μεταξύ τριών AOPs βάσει της χρονικής μεταβολής του λόγου C/C_0 της βαφής PNH στον αποχρωματισμό ($C_{0,PNH}=75$ mg/L) στις βέλτιστες συνθήκες,	217
Σχήμα 8-6. Σύγκριση μεταξύ δύο AOPs σχετικά με τον $t_{1/2}$ και την απόδοση αποχρωματισμού ($t=30$ min) της βαφής RMZ-RRR ($C_{0,βαφής}=75$ mg/L, pH=3) (Fenton: $C_{0,FeSO_4}=100$ mg/L, $C_{0,H_2O_2}=100$ mg/L, TiO_2/UV_A : $C_{TiO_2}=1$ g/L).....	219
Σχήμα 8-7. UV_A/H_2O_2 , pH=4 και $UV_A/TiO_2/H_2O_2$, pH=3, $TiO_2=0,5$ g/L, και Fe^{2+}/H_2O_2 : $H_2O_2=1000$ mg/L, $FeSO_4=100$ mg/L	220
Σχήμα 8-8. Αποχρωματισμός της βαφής K2RL, $C_0=500$ mg/L, με UV_C/H_2O_2 , pH=4, και UV_A/TiO_2 ή $UV_A/TiO_2/H_2O_2$, pH=3.	222
Σχήμα 8-9. Χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 και του λόγου TOC/TOC_0 στις αντιδράσεις Fenton, Fenton-like and UV_C /Fenton-like (pH 3; $C_{0,PNH}=200$ mg/L; $C_{0,H_2O_2}=2000$ mg/L; mol H_2O_2 /mol Fe^{3+} ή $Fe^{2+} = 10$; $TOC_0 = 49.5$ mg/L).	223
Σχήμα 8-10. Χρονική μεταβολή του BOD, COD και του λόγου BOD/COD στις αντιδράσεις Fenton-like and UV_C /Fenton-like (pH 3; $C_{0,PNH}=200$ mg/L; $C_{0,H_2O_2}=2000$ mg/L; $C_{0,FeCl_3}=1000$ mg/L).	225
Σχήμα 8-11. Σύγκριση της βαφής K2RL μεταξύ των μεθόδων UV_C/H_2O_2 (pH=4) και $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ (pH=3).	229
Σχήμα 8-12. Σύγκριση της χρονικής μεταβολής C/C_0 της βαφής K2RL μέσω UV_C/H_2O_2 , pH=4, $UV_A/TiO_2/H_2O_2$, pH=3 και Fe^{2+}/H_2O_2 , pH=3 και $C_0=75-500$ mg/L).....	230
Σχήμα 8-13. Σύγκριση της ανοργανοποίησης της βαφής CL2RL, υπό τις συνθήκες που απεικονίζονται στο σχήμα, μεταξύ των μεθόδων: UV_C/H_2O_2 , $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ και Fe^{2+}/H_2O_2 και $UV_C/Fe^{2+}/H_2O_2$).	233

Σχήμα 8-14 . Σύγκριση μεταξύ UV_C/H_2O_2 , $UV_C/H_2O_2 - UV_A/TiO_2/H_2O_2$, $(UV_C)Fe^{2+}/H_2O_2$ και $(UV_C)Fe^{2+}/H_2O_2 - UV_A/TiO_2/H_2O_2$ μεθόδων σε $pH=3-4$, με $C_{o,K2RL} = 500$ mg/L και $C_{o,CL2RL} = 200$ mg/L).	235
Σχήμα 8-15. Επίδραση της προσθήκης NaCl στην ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής PNH μέσω της αντίδρασης Fenton ($pH=3$, $C_{o,FeSO_4} = C_{o,H_2O_2} = 100$ mg/L, $C_{o,PNH} = 75$ mg/L)...	238
Σχήμα 8-16. Επίδραση της προσθήκης NaCl στην k και στην % απόδοση αποχρωματισμού σε $t=5$ min, της βαφής PNH μέσω της αντίδρασης Fenton ($pH=3$, $C_{o,FeSO_4} = C_{o,H_2O_2} = 100$ mg/L, $C_{o,PNH} = 75$ mg/L).	239
Σχήμα 8-17. Επίδραση των έξι ιόντων (Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- και $H_2PO_4^-$), στην ταχύτητα αποχρωματισμού μέσω της αντίδρασης Fenton, σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων (a) 0.01 M και (b) 0.1 M ($pH=3$, $C_{o,FeSO_4} = C_{o,H_2O_2} = 100$ mg/L, $C_{o,PNH} = 75$ mg/L)	245
Σχήμα 8-18. Επίδραση αλάτων κατά τον αποχρωματισμό της βαφής PNH μέσω της αντίδρασης Fenton-like ($C_{o,PNH} = 200$ mg/L; $C_{o,H_2O_2} = 2000$ mg/L; $C_{o,FeCl_3} = 1000$ mg/L; $pH=3$)	246
Σχήμα 8-19. Επίδραση της προσθήκης NaCl στις τρεις AOPs για $C_{o,PNH} = 75$ mg/L: UV_C/H_2O_2 ($pH=4$, $H_2O_2 = 1000$ mg/L), Fenton ($pH=3$, $C_{o,FeSO_4} = C_{o,H_2O_2} = 100$ mg/L,) και UV_A /TiO_2 ($pH=3$, $TiO_2 = 1$ g/L).	250
Σχήμα 8-20. Επίδραση του NaCl στην ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής CL2RL, μέσω της $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ ($C_o = 100$ mg/L, $pH=3$, $C_{o,H_2O_2} = 1000$ mg/L $TiO_2 = 1$ g/L)	251
Σχήμα 8-21. Επίδραση του Na_2CO_3 στην ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής CL2RL, μέσω της $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ ($C_o = 100$ mg/L, $pH=3$, $C_{o,H_2O_2} = 1000$ mg/L $TiO_2 = 1$ g/L)	252

Σχήμα 8-22. Επίδραση του NaCl στην ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής CL2RL, μέσω της UV _C /H ₂ O ₂ (C ₀ =100 mg/L, pH=4, C _{0,H2O2} =1000 mg/L).....	253
Σχήμα 8-23. Επίδραση προσθήκης διαφορετικών συγκεντρώσεων του Na ₂ CO ₃ στην ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής CL2RL, μέσω της UV _C /H ₂ O ₂ (C ₀ =100 mg/L, pH=4, C _{0,H2O2} = 1000 mg/L).....	254
Σχήμα 8-24. Επίδραση διαφορετικών AOPs στο λόγο TOC/TOC ₀ για C _{0,PNH} =75 mg/L: UV _C /H ₂ O ₂ (pH=4, H ₂ O ₂ =1000 mg/L), Fenton (pH=3, C _{0,FeSO4} = C _{0,H2O2} =100 mg/L) και UV _A / TiO ₂ (pH=3, TiO ₂ =1g/L).	255

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1-1 α) Μερικές σημαντικές λειτουργικές ομάδες για ίνες από κυτταρίνη.[35-37].....	14
Εικόνα 1-2 Αυξημένη δέσμευση της βαφής εξ αιτίας δύο λειτουργικών ομάδων.....	16
Εικόνα 1-3: Η γενική δομή των βαφών ουσιών τύπου reactive	16
Εικόνα 1-4 α αντιδραστήρας τύπου Helioman [99,100].....	38
Εικόνα 1-4 β αντιδραστήρας σταθερής κλίσης, [101].....	38
Εικόνα 1-4 γ. Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες ηλιακού φωτός [101]	40
Εικόνα 2-1. Απλοποιημένο Διάγραμμα Jablonski.....	58
Εικόνα 2-2 Φάσμα απορρόφησης του H ₂ O ₂ [140].....	61
Εικόνα 2-3. Μηχανισμός αντίδρασης της φωτολυτικής οξειδωσης, μοντέλο Peyton [140]..	64
Εικόνα 2-4. φωτοκαταλυτική δράση ενός κόκκου ημιαγωγικής σκόνης (TiO ₂), υπό την επίδραση του φωτός που δημιουργεί περίσσεια ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους.....	79
Εικόνα 2-5. Ενεργειακή κατάσταση διαφόρων ημιαγωγών σύμφωνα με το μοντέλο ενεργειακών ζωνών, σε υδατικούς ηλεκτρολύτες σε pH=0 [177].....	82
Εικόνα 2-6 (A) Anatase, (B) rutile	84
Εικόνα 3-1. Η χημική δομή των Remazol Red RB και Remazol Black B.....	94

Κεφάλαιο 1 Ανασκόπηση του Προβλήματος της Ρύπανσης και Τεχνολογίες Αντιρρύπανσης

1.1 Εισαγωγή-προβληματισμός

Η αλόγιστη ενεργειακή διαχείριση και η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με απόβλητες ουσίες απετέλεσαν επί σειράς ετών, αιτία των περισσότερων προβλημάτων που αναπόφευκτα πλέον αντιμετωπίζει η σύγχρονη κοινωνία μας. Ο καθαρισμός του ύδατος, του υπεδάφους και των αποχετευτικών λυμάτων αποτελεί σήμερα πολύ σοβαρό πρόβλημα της κοινωνίας μας και με την πάροδο του χρόνου θα λαμβάνει όλο και περισσότερο βαρύνουσα σημασία.

Έτσι η ανάγκη μιας πιο σόφρονος διαχείρισης των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων καθίσταται πλέον επιτακτική, ενώ στην μοντέρνα παραγωγική διαδικασία στοχεύουν στην όσο το δυνατόν μικρότερη παραγωγή αποβλήτων και συνεπώς στην μικρότερη περιβαλλοντική επιβάρυνση.

Ιδιαίτερα , η βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας έρχεται αντιμέτωπη με την πρόκληση της αποτελεσματικής διαχείρισης των αποβλήτων της. Τα βασικά στάδια επεξεργασίας του βάμβακος είναι η νηματοποίηση, η ύφανση και ο εξευγενισμός. Οι πρώτες δύο είναι ξηρές διαδικασίες. Στο στάδιο του εξευγενισμού το ύφασμα ανάλογα με την ποιότητα και τη χρήση του ακολουθεί διάφορα στάδια επεξεργασίας για την προετοιμασία του για βαφή ή τύπωμα. Τα υπολείμματα βαφών ουσιών που εκλύονται τόσο από έγχρωμα υφάσματα όσο και από τις μηχανές τύπωσης υφασμάτων καταλήγουν στα απόβλητα.

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες βαφές είναι οι συνθετικές βαφές λόγω της ανθεκτικότητάς τους. [1-9] Έχει διαπιστωθεί ότι ετησίως παράγονται χιλιάδες τόνοι βαφών, πίνακας 1-1, από κλωστοϋφαντουργίες και μονάδες εκτύπωσης χαρτιού. Αναμφισβήτητα την παγκόσμια πρωτιά στην ετήσια παραγωγή κατέχουν τα βαμβακερά υφάσματα, με πάνω από 25 εκατομμύρια τόνους [9].

Αυτό αποδεικνύει το μεγάλο βαθμό παραγωγής των βαφών reactive και κατ' επέκταση και της υπερβολικής κατανάλωσης αυτών. Υπολογίζεται ότι αποτελούν το 20-30% των βαφών που διακινούνται στην αγορά [10], και της συσχετιζόμενης περιβαλλοντικής μόλυνσης που δημιουργείται από τα απόβλητα.

	2003	2004	2005	04/05 ±
Χημικές ίνες	31.8	33.8	34.1	+0.8
Συνθετικές	29.5	31.3	31.5	+0.5
Σελουλλόζης	2.3	2.5	2.6	+4.9
Βαμβακερές	20.7	26.3	25.1	-4.5
Μάλλινες	1.2	1.2	1.2	+0.4
Μεταξωτές	0.1	0.1	0.1	0
%Σύνολο	53.8	61.5	60.5	-1.5

Πίνακας 1-1 Παγκόσμια παραγωγή ινών κλωστοϋφαντουργίας (εκατομ. Τόνους)

Όπως ήδη αναφέρθηκε μια σημαντική ομάδα βαφών ουσιών στα βαφεία αποτελούν οι βαφές reactive, που εξ αιτίας της υπεροχής τους στη διαδικασία βαφής, χρησιμοποιούνται υπερβολικά τα τελευταία χρόνια παρόλο που σαν περιβαλλοντικά επιβλαβείς εντάσσονται

στους πλέον ρυπαντικούς παράγοντες μεταξύ των αποβλήτων κλωστοϋφαντουργίας. Κύρια χαρακτηριστικά των αποτελούν η υψηλή εύκολη υδατοδιαλυτότητα καθώς και η υψηλή ανθεκτικότητα που επιδεικνύουν απέναντι σε χημική ή φωτολυτική ανοργανοποίηση, λόγω της πολυπλοκότητας που παρουσιάζει η συνθετικά προερχόμενη χημική των δομή.

1.1.1 Πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος

Έτσι, πέραν του γεγονότος ότι με τα απόβλητα βιομηχανιών, σοβαρή ποσότητα των βαφών reactive χάνεται λόγω του μεγάλου βαθμού υδρόλυσής των σε αλκαλικό υδατικό περιβάλλον, επιπλέον αυξάνουν τον ενδεχόμενο περιβαλλοντικό κίνδυνο. [11-16], Κι' αυτό, διότι όπως πολλές από τις βαφές, έτσι και οι βαφές του τύπου reactive είναι συνήθως μη αποικοδομήσιμες σε τυπικές αερόβιες συνθήκες που επικρατούν σε συμβατικά βιολογικά συστήματα επεξεργασίας [17]. Μπορούν όμως να αποχρωματισθούν μέσω αναερόβιας επεξεργασίας [18,19].

Αυτή η δυνατότητα επεξεργασίας προκύπτει από την διάσπαση του διπλού δεσμού του αζώτου και τις προκύπτουσες αποδεδειγμένα καρκινογόνες αρωματικές αμίνες, από την ανοργανοποίηση της ένωσης [20-22] Λόγω δε της τοξικότητας και της αισθητικής παρουσίας τους στους αποδέκτες, που καταλήγουν τα απόβλητα που τα περιέχουν, προκαλούν όχι μόνο έντονα αλλά και μακροχρόνια προβλήματα, δεδομένης της μη βιοαποικοδομησιμότητάς τους και της συσσώρευσής τους στα ιζήματα που δημιουργούνται. Έρευνες έδειξαν επίσης, ότι το 12 %-15% περίπου των συνθετικών βαφών –οι οποίες είναι και οι πιο διαδεδομένες λόγω της ανθεκτικότητάς τους- απορρίπτεται στα υγρά απόβλητα και το 20 % αυτών εισέρχεται στο περιβάλλον [23,24].

Παρ' όλα αυτά, η τοξικότητα αυτών των αποβλήτων μπορεί να μειωθεί αισθητά με την χρήση αερόβιας επεξεργασίας, η οποία μετατρέπει τις αρωματικές αμίνες σε λιγότερο βλαβερά προϊόντα[17,22,25].

Γενικά, μια μέχρι πρόσφατα αποδεκτή πρακτική στον τομέα της κλωστοϋφαντουργίας ήταν η απομάκρυνση των αποβλήτων κατευθείαν στο γύρω από τις εγκαταστάσεις περιβάλλοντα χώρο ή σε υπονόμους του κοινοτικού αποχετευτικού συστήματος. Σήμερα, όμως, πολλές φορές οι κλωστοϋφαντουργικές μονάδες αναγκάζονται να διαθέτουν ξεχωριστή μονάδα απομάκρυνσης των αποβλήτων τους, προκειμένου να αντεπεξέλθουν των όλο και περισσότερο αυστηρών νόμων που κατατίθενται κατά καιρούς από την πολιτεία.

Ιδιαίτερα τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα βαφείων είναι πολύ δύσκολο να επεξεργασθούν με επιτυχία επειδή α) είναι αποτέλεσμα της χρήσης και απόρριψης νερού στη βιομηχανία που στην παραγωγική διαδικασία έχει εμπλουτιστεί με διάφορα ανεπιθύμητα, κυρίως μη βιοαποικοδομήσιμα οργανικά συστατικά σε μεγάλες ή μικρές συγκεντρώσεις. Έτσι συνήθως ο λόγος COD/BOD κυμαίνεται από 3 έως 6 καθιστώντας την επεξεργασία μόνο πάνω σε ενεργό άνθρακα αναποτελεσματική β) έχουν ως βασικό χαρακτηριστικό τους τις μεγάλες διαφορές στην ποιοτική σύνθεσή τους, που προέρχονται είτε από διαφορετικούς βιομηχανικούς κλάδους, οπότε τα υπολείμματα χρωμάτων διαφέρουν ως προς την δομή τους αισθητά, είτε από διαφορετικές μονάδες του ίδιου κλάδου. Η ανομοιογένεια δε των αποβλήτων σε σχέση με το υψηλό pH, δυσκολεύει την κινητική της οξειδωσης των βαφών. Άλλωστε, ως γνωστόν, ο χαρακτήρας των αποβλήτων εξαρτάται τόσο από την παραγωγική διαδικασία που εφαρμόζεται όσο και από τα μέτρα που έχουν ληφθεί για τον περιορισμό των αποβλήτων, την ανακύκλωσή τους ή την ανάκτηση παραπροϊόντων[18,19, 26] και γ) τα απόβλητα από το στάδιο της βαφής σε βαφεία περιέχουν εκτός από υπολείμματα χρωμάτων Reactive, Direct, θείου Naphtol κ.λ.π. και διάφορους ηλεκτρολύτες, που προστιθέμενοι

προκειμένου να βελτιώσουν την σταθερότητα του χρώματος περιπλέκουν ακόμη περισσότερο την διαδικασία της κινητικής οξειδωσης.

Η διεξαγωγή ωστόσο, διαδικασιών ικανών να μειώσουν το οργανικό φορτίο των αποβλήτων είναι αρκετά απαιτητική και περιλαμβάνει πλέον Προχωρημένες Μεθόδους Οξειδωσης, (αντικείμενο άλλωστε της παρούσας διατριβής), που βασίζονται στην οξείδωση προβληματικών αποβλήτων (όπως χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ορισμένες βαφές ουσίες, κ.λ.π.) [27-29], και πολλές φορές σε ποικίλους συνδυασμούς μεθόδων, προκειμένου να βελτιωθεί ο βαθμός απόδοσης. Έναν τέτοιο υποσχόμενο συνδυασμό μεθόδων με ικανοποιητικά αποτελέσματα αποτελούν η βιολογική με την χημική επεξεργασία [30-34].

1.2 Σκοπός της Μελέτης

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, για την επεξεργασία των εμπορικών βαφών Procion Hexl, Remazol, και Drimarene, της κατηγορίας azo, και συγκεκριμένα του τύπου reactive, χρησιμοποιήθηκαν από τις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α) οι παρακάτω τεχνικές: η απλή φωτόλυση, με χρήση μόνο της UV_C-ακτινοβολίας, ως επίσης και της φωτοχημικής οξειδωσης, με H₂O₂ και UV_C-ακτινοβολία, η αντίδραση Fenton ή Fenton-like (H₂O₂+Fe²⁺ήFe³⁺αντιστοίχως) και photo-Fenton (UV_C /Fenton) όπως και photo-Fenton-like (UV_C /Fenton-like) καθώς επίσης η φωτοκατάλυση (UV_A/TiO₂), (UV_A /TiO₂/H₂O₂). Ως γνωστόν το τελικό αποτέλεσμα τόσο των βασικών τριών αυτών μεθόδων όσο και των παραλλαγών των, είναι η δημιουργία των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου OH•, οι οποίες έχουν ένα πολύ ισχυρό δυναμικό οξειδωσης. Οι προαναφερθείσες βαφές είναι αντιπροσωπευτικές και επιλέγησαν αφενός μεν διότι είναι αζοβαφές που τόσο οι ίδιες όσο και ορισμένα παράγωγά τους είναι ενώσεις ιδιαίτερα τοξικές, αφετέρου δε διότι

χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε βαφεία της Περιφέρειας της Θεσσαλίας αλλά και του υπόλοιπου Ελλαδικού χώρου. Για καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης της κάθε μεθόδου, διεξήχθησαν πειράματα σ' έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και, σε ορισμένες περιπτώσεις, με την βοήθεια της UV-ακτινοβολίας. Σημεία που απασχόλησαν ιδιαίτερα αυτήν την εργασία ήταν:

Να ερευνηθεί πρώτον, η πλήρης αποδόμηση των προαναφερθέντων βαφών με τις πιο πάνω μεθόδους, ενώ επιδιώκεται και καταγράφονται διαδοχικά, οι όσο το δυνατόν ευνοϊκότερες συνθήκες διεκπεραίωσης αυτών των πειραμάτων. Σ' αυτή την προσπάθεια βελτιστοποίησης, οι οξειδωτικές μέθοδοι διεξάγονται σε εργαστηριακό χώρο, η κάθε μία ξεχωριστά, προκειμένου να διαπιστωθεί ο βαθμός αποτελεσματικότητάς των. Η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης αξιολογείται από την άποψη τόσο του αποχρωματισμού όσο και της ανοργανοποίησης. Ο συνδυασμός της UV ακτινοβολίας με τις βασικές οξειδωτικές μεθόδους, καθίσταται απαραίτητος λόγω της αποτελεσματικότητας ενός τέτοιου συνδυασμού [167,187,191]. Επίσης όπως αναφέρθηκε ήδη, τόσο το κατάλληλο μήκος κύματος της ακτινοβολίας, για κάθε μέθοδο ξεχωριστά όσο και οι υπόλοιποι σημαντικοί παράμετροι των μεθόδων, όπως

- ◆ η τιμή του pH του προς επεξεργασία διαλύματος
- ◆ η αρχική συγκέντρωση της βαφής ως και των αντιδραστηρίων, ανάλογα με την μέθοδο
- ◆ η συγκέντρωση του καταλύτη

απασχόλησαν σε σημαντικό βαθμό την εργασία αυτή.

Δεύτερον, το γεγονός ότι σε καμία εκ των μεμονωμένων μεθόδων δεν παρατηρήθηκε πλήρης ανοργανοποίηση των βαφών αλλά ωστόσο παρατηρήθηκαν διαφορές απόδοσης

μεταξύ των, αποτέλεσε κίνητρο στην επιλογή της προσπάθειας συνδυασμού αυτών των μεθόδων μεταξύ τους, ευελπιστώντας σε μια επιπλέον αύξηση της ολικής απόδοσης της μείωσης του TOC με ευνοικότερους όρους.

Τρίτον, μέλημα της εργασίας αποτέλεσε η σταδιακή προσθήκη του αντιδραστηρίου H_2O_2 , ανά τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνοντας υπόψη κάθε φορά τον μηχανισμό που διέπει την αντίδραση που αφορά το συγκεκριμένο πείραμα.

Τέταρτον, η παρουσία ηλεκτρολυτών στα βιομηχανικά απόβλητα βαφών ουσιών, εξ αιτίας της προσθήκης αυτών κατά την διαδικασία βαφής προκειμένου να αυξήσουν την σταθερότητα του χρώματος στις ίνες υφασμάτων, που ως γνωστόν αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα για τις περισσότερες από τις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους, στάθηκε η αφορμή να μελετήσουμε την συμπεριφορά μιας σειράς ιόντων από άλατα που χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία της κλωστοϋφαντουργίας.

Πέμπτον, η μείωση του ολικού οργανικού φορτίου (TOC) καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης, σ' ένα εύρος που κυμαίνεται από $TOC/TOC_0 = 1$ έως $TOC/TOC_0 = 0$, αποτέλεσε σημείο αναφοράς για την απόδοση μιας οξειδωτικής μεθόδου που εφαρμόστηκε με τις προαναφερθείσες βαφές.

Τέλος, είναι γνωστό ότι οι μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αν και αποτελούν οικονομικά εφικτές και φιλικές προς το περιβάλλον λύσεις, πολλές φορές κάποιες απ' αυτές απαιτούν την συμπληρωματική υποστήριξη κάποιων αποτελεσματικότερων τεχνικών, όπως είναι οι προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι. Στην παρούσα διατριβή, εξετάστηκε η βιοανοργανοποίηση των βαφών, που αποσκοπούσε αφενός στον έλεγχο του λόγου COD/BOD, οπότε έμμεσα συμπεραίνει κανείς την συμβολή κάθε μεθόδου στην ανοργανοποίηση των βαφών, αφετέρου ο ίδιος λόγος COD/BOD, θα προσδιόριζε την

συμβατότητα της κάθε μεθόδου με μία περαιτέρω βιολογική επεξεργασία. Έτσι μια ολοκληρωμένη εικόνα αναφορικά με τον αποχρωματισμό, την ανοργανοποίηση και τέλος την βιοαποικοδομησιμότητα που μπορεί να επιφέρει κάθε μέθοδος, θα διευκόλυνε στην λήψη αποφάσεων σχετικά με την επιλογή της πλέον κατάλληλης μεθόδου για προεπεξεργασία, σε ένα ενδεχόμενο συνδυασμό μεθόδων, λαμβανομένων υπόψη των καταλληλότερων πειραματικών συνθηκών σε κάθε περίπτωση. Οποσδήποτε ο βαθμός δυσκολίας βιοανοργανοποίησης των διαφορετικών αποβλήτων, και το είδος των οργανικών συστατικών σ' αυτά, θα συνέβαλλε ουσιαστικά στην απόφαση σχετικά με την σειρά εφαρμογής των μεθόδων. Ασχέτως πάντως σειράς επεξεργασίας αποβλήτων, είναι φανερό ότι το τελικό αποτέλεσμα θα πρέπει να υπακούει στις απαιτούμενες προδιαγραφές που θέτει η πολιτεία.

1.2.1 Καινοτομία της Παρούσας Έρευνας

Η συμβολή αυτής της έρευνας στον τομέα διαχείρισης αποβλήτων βαφείων με τη χρήση αντιρρυπαντικών τεχνολογιών προχωρημένης οξειδωσης, όπως διαφαίνεται μέσα από την παρούσα διατριβή, έγκειται στην εφαρμογή τριών εκ των βασικότερων AOPs μεθόδων, αλλά και παραλλαγών αυτών δηλ. UV-C/H₂O₂, Fe²⁺/ή Fe³⁺/ H₂O₂, UV-C/ Fe²⁺/ή Fe³⁺/ H₂O₂, TiO₂/UV-A ή TiO₂/UV-A/H₂O₂, που εφαρμόστηκαν σε βαφές τύπου Procion Hexl, Remazol και Drimarene, όλες της κατηγορίας reactive, τύπου αζοχρωμάτων. Συγκεκριμένα η μελέτη επικεντρώνεται στα ακόλουθα, τα οποία μελετήθηκαν ταυτόχρονα στη παρούσα διατριβή:

α) στην επιλογή των συγκεκριμένων βαφών, που χρησιμοποιούνται ευρέως στα βαφεία της περιοχής της Θεσσαλίας, απ' όπου και προμηθεύτηκαν, και οι οποίες παρουσιάζουν ενδιαφέρουσα δομή, προπαντός ως προς τις λειτουργικές ομάδες που περιέχουν, και που είναι στην ίδια κατηγορία άλλοτε monofunctional (πχ. MCT,

Monochlorotriazine, VS, Vinyl Sulfone, FCI-P, Fluorchloro-pyrimidene), και άλλοτε Homo- ή Hetero-bifunctional (πχ. VS/VS, ή MCT/VS),

β) Στην ταυτόχρονη μελέτη πολλών κατηγοριών βαφών, π.χ. Procion, Remazol και Drimarene καθώς και αρκετών βαφών από κάθε κατηγορία, ούτως ώστε να μελετηθούν τυχόν γενικές τάσεις-συμπεριφορές αυτών των βαφών ως προς την εξάρτηση των ταχυτήτων αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης από τις παραμέτρους του συστήματος όπως το pH, η αρχική συγκέντρωση της βαφής και των αντιδραστηρίων, του καταλύτη και τη φύση της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας,

γ) Στη συγκριτική μελέτη των παραπάνω ταυτόχρονα και για τις πέντε μεθόδους που μελετήθηκαν,

δ) Στην πρωτότυπη διαδικασία της τεχνικής προσθήκης των αντιδραστηρίων, H_2O_2 και Fe^{+2} , στο προς εξέταση διάλυμα, όπως ήταν η σταδιακή προσθήκη αυτού (stepwise), σε σημαντικό αριθμό πειραμάτων που έγιναν,

ε) Στη μελέτη της επιρροής διάφορων αλάτων τόσο στη ταχύτητα αποχρωματισμού όσο και στη ταχύτητα ανοργανοποίησης και,

στ) Στη μελέτη συνδυασμού ορισμένων τεχνολογιών ΠΟΜΑ όπως για παράδειγμα, Fenton/photo-Fenton, H_2O_2 -UV_C/TiO₂-H₂O₂-UV_A και photo-Fenton/ TiO₂-H₂O₂-UV_A. Συνοψίζοντας, η πρωτοβουλία μας για την εξέταση ενός συνδυασμού των παραπάνω παραμέτρων, όπως διαφορετικότητα δομής και χρώματος βαφών μέσω των Π.Ο.Μ.Α, σε σχέση με την ιδιαιτερότητα προσθήκης του οξειδωτικού μέσου (H_2O_2) και τελικά η σύγκριση των διαφορετικών αυτών μεθόδων μεταξύ των ως προς την απόδοση αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης των βαφών αποτέλεσε την πρωτοτυπία στην παρούσα διατριβή μου. Αυτό άλλωστε επιβεβαιώνεται από δημοσιεύσεις που επακολούθησαν ή και που βρίσκονται προς

το παρόν σε εξέλιξη καθώς και από προφορικές ανακοινώσεις που έγιναν με επιτυχία σε διεθνή συνέδρια.

1.3 Βαφές και Περιβαλλοντική Επίπτωση Αυτών

1.3.1 Περιβαλλοντική Επίδραση των Απόβλητων Βαφείου

Η οικονομική ανάπτυξη και η τεχνολογική πρόοδος είχε σαν αποτέλεσμα την αυξημένη παραγωγή συνθετικών χημικών ουσιών, οι οποίες δεν υπάρχουν στο φυσιολογικό περιβάλλον. Μεταξύ πολλών άλλων ουσιών κεντρικό ρόλο με μεγάλη οικονομική και υγειονομική σημασία καταλαμβάνουν οι οργανικές χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες και καταλήγουν στα υγρά απόβλητα αυτών [5,6].

Δυστυχώς αυτές οι βαφές αποτελούν τους πιο προβληματικούς ρύπους στα απόβλητα βιομηχανιών βαφής υφασμάτων. Αυτό συμβαίνει επειδή κατά την διαδικασία βαφής με βαφές του είδους reactive, περισσότερο από 15% των βαφών χάνεται στα απόβλητα της μονάδος [24].

Έγχρωμα απόβλητα από κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες αποτιμούνται σαν τα πιο επιβλαβή απ' όλους τους τομείς της βιομηχανίας. Υπολογίζεται ότι πάνω από 10.000 διαφορετικές βαφές ουσίες χρησιμοποιούνται ευρέως ενώ η συνολική παγκόσμια παραγωγή οργανικών βαφών είναι περισσότερο από 100.000 τόνους ετησίως [5,6].

Τεράστιοι όγκοι βαφών από τον τομέα της κλωστοϋφαντουργίας καταλήγουν κατά μάζες στα απόβλητα λόγω της μειωμένης προσρόφησης αυτών από τις ίνες των υφασμάτων [5].

Συνθετικές βαφές, ειδικά τα σουλφοπαράγωγα και τα σχετιζόμενα μ' αυτά βιοαποικοδομήσιμα προϊόντα των, περιέχουν δομικές μονάδες που είναι είτε άγνωστες ή απαντιούνται πολύ σπάνια στη φύση. Ως εκ τούτου δεν έχουν απλώς μία αρνητική αισθητική

επίδραση, αλλά αποδεικνύονται και πολύ ανθεκτικά απέναντι σε μικροβιολογική προσβολή με αποτέλεσμα να αποβαίνουν σοβαροί μολυσματικοί παράγοντες του υπεδάφους και του υδροφόρου ορίζοντα [6,24].

1.3.2 Βαφές, και η Χρήση τους

Οι βαφές σαν χημικά μόρια, ως γνωστόν, απορροφούν στο ορατό πεδίο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (400 μέχρι 700 nm). Σ' αυτό άλλωστε οφείλεται και ο χρωματισμός που παρουσιάζουν. Η εφαρμογή των δε σε διάφορα συναφή υποστρώματα (υλικά από ύφασμα, δέρμα, χαρτί κλπ) διενεργείται μέσω υδατικού μέσου στο οποίο διαλύονται πλήρως ή και εν μέρει[35,36].

Σήμερα βρίσκονται διαθέσιμες στην αγορά πολλά είδη βαφών. Αυτά ταξινομούνται σε 20 με 30 διαφορετικές ομάδες βαφών, βάση δύο κριτηρίων (και τα δύο χρησιμοποιούνται από το Colour Index [37] το οποίο φιλοξενεί σε λίστες όλες τις βαφές και pigments για εμπορική χρήση ευρείας γκάμας εφαρμογών των : της χημικής των δομής ή των χρωμοφόρων ομάδων τους (σε σχέση με την μέθοδο εφαρμογής των πάνω σε συγκεκριμένα υφάσματα). Οι πιο σημαντικές που απαντιούνται και πιο συχνά είναι οι βαφές : Anthraquinone, phthalocyanine, triarylmethane και azo . Σύμφωνα με το δεύτερο κριτήριο, χαρακτηριστικό των βαφών αυτών που αποδεικνύεται πολύ αποτελεσματικό, είναι ότι διαθέτουν μία ή περισσότερες ομάδες ικανές προς δημιουργία, κατά κανόνα, ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ ενός ατόμου άνθρακος ή φωσφόρου από την βαφή και ενός ατόμου οξυγόνου, αζώτου ή θείου από ένα υδροξύλιο, ένα αμινοξύ ή μια ομάδα θειαλκοόλης από το υπόστρωμα, αντίστοιχα. Τέτοιου είδους ομοιοπολικών δεσμών σχηματίζονται με τις υδροξυλιομάδες που περιέχονται στις ίνες υφάσματος σελλουλόζης, με τις ομάδες αμινοξέων, υδροξυλίου, θειαλκοολών που περιέχονται σε πρωτεϊνικής φύσεως υφάσματα και με ομάδες αμινοξέων σε υφάσματα από

πολυαμίδιο. Συνήθως κάνοντας αναφορά στον όρο reactive βαφών, υπονοείται η ικανότητα εφαρμογής των σε ίνες κυτταρίνης, καθώς οι βαφές reactive βρίσκουν κατά κύριο λόγο εφαρμογή σε βαμβακερά υφάσματα και ρεγιόν (ύφασμα από τεχνητό μετάξι)

Οι βαφές της κατηγορίας azo, χαρακτηριστικές για τον διπλό δεσμό που περιέχουν μεταξύ δύο ατόμων του αζώτου ($-N=N-$), αποτελούν την μεγαλύτερη κατηγορία βαφών που χρησιμοποιείται στην κλωστοϋφαντουργία [37]. Όντας της κατηγορίας azo, οι βαφές διαφοροποιούνται περαιτέρω σε acid, reactive, disperse, vat, metal complex, mordant, direct, basic και sulfur dyes. Μεταξύ αυτών οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες είναι εκείνες της κατηγορίας reactive.

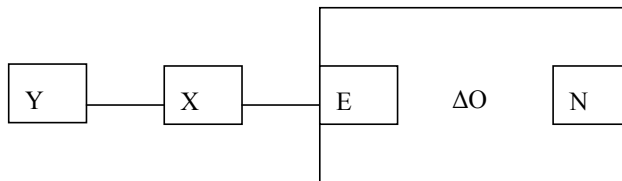
Οι εμπορικές βαφές με το όνομα reactive χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά εδώ και 35 χρόνια [35-37]. Πριν την χρήση αυτών των βαφών, τα βαμβακερά υφάσματα βάφονταν με βαφές του τύπου direct, vat, sulphur και azo. Για περίπου 40 χρόνια, πριν την χρήση των βαφών τύπου reactive, οι ανωτέρω βαφές αποτελούσαν τη μόνη εφικτή λύση προκειμένου να πετυχαίνουν υψηλή σταθερότητα της χρώσης των υφασμάτων κατά την πλύση.

1.3.3 Τυπικά Χαρακτηριστικά των Βαφών Τύπου Reactive

Τα τυπικά χαρακτηριστικά της δομής των βαφών τύπου reactive απεικονίζονται στην εικόνα 1.1 [36].

Δύο είναι τα κύρια πολύ διακριτά μέρη των βαφών αυτών : το χρωμογόνο και η λειτουργική ομάδα. Το πρώτο περιέχει μια χρωμοφόρα ομάδα (γραμμικό ή κυκλικό σύστημα που περικλείει διπλούς δεσμούς), αυτό άλλωστε παρέχει το χρώμα στην βαφή, και μία ή και περισσότερες ομάδες υπεύθυνες για την διαλυτότητά της κατά κανόνα σουλφοομάδες. Η πλέον χρησιμοποιούμενη χρωμοφόρα ομάδα είναι εκείνη του τύπου azo, η οποία υπολογίζεται να απαντάται περίπου 80% στο σύνολο των βαφών (πράγματι, κατά την

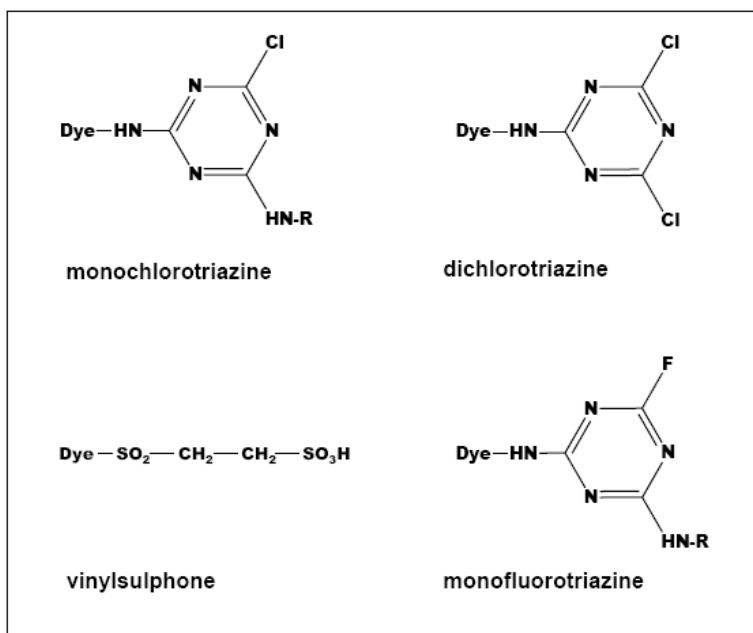
τρέχουσα περίοδο η συντριπτική πλειοψηφία των συνθετικών βαφών που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία είναι παράγωγα των βαφών azo), ενώ ακολουθούν οι ανθρακινόνες, οι φθαλοκυανίνες και εκείνες με ένα μεταλλικό υποκαταστάτη συμπλοκοποιητή στην δομή των.



- ΔΟ : ηλεκτροφιλική λειτουργική ομάδα
 E : Γέφυρα επικοινωνίας ή επικοινωνιακός σύνδεσμος
 N : προς απομάκρυνση πυρηνόφιλη ομάδα
 X : Χρωμογόνο
 Y : Υδατοδιαλυτή ομάδα

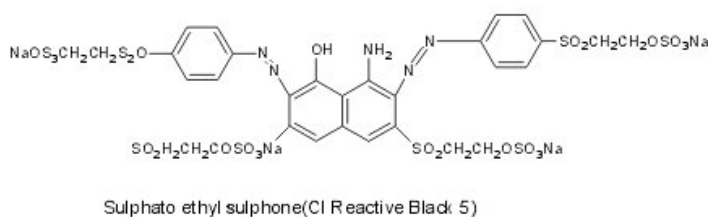
Σχήμα 1-1 Χαρακτηριστικά της δομής βαφής του είδους reactive.

Οι λειτουργικές ομάδες, που συνδέονται στο χρωμογόνο μέσο ενός συνδέσμου (που μπορεί να είναι ένα μόριο αμινοξέος ή ένα ιμιδίου, καθίσταται υπεύθυνο για την αλληλεπίδραση με τις ίνες [36]. Αυτό το τμήμα του μορίου συνεισφέρει στην χημική συμπεριφορά της βαφής. Κατάλληλες βαφές για βαφή υφασμάτων από κυτταρίνη, απεδείχθησαν οι μόνο ή διχλωροτριαζίνες και βινυλοσουλφοομάδες, μεταξύ και των πρόσφατων βαφών reactive που ήρθαν στην επιφάνεια, με φθοροτριαζίνη σαν λειτουργική ομάδα στο μόριο τους (Εικ. 1.1 α). Βαφές του είδους reactive μπορεί να περιέχουν μόνο μία λειτουργική ομάδα (monoreactive dyes) ή δύο ή περισσότερες από αυτές (bi- or multi-reactive dyes). Ανάλογα με το αν πρόκειται για τις ίδιες λειτουργικές ομάδες ή για διαφορετικές, διαχωρίζονται αντίστοιχα με τον όρο , όμοιο- ή έτερο- (homo- or hetero-).



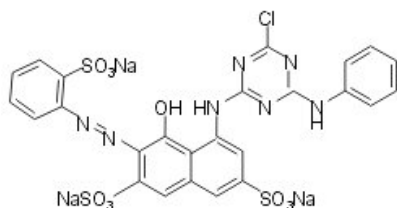
Εικόνα 1-1 α) Μερικές σημαντικές λειτουργικές ομάδες για ίνες από κυτταρίνη.[35-37]

Οι vinylsulfone είναι από τις μέτριες βαφές του είδους reactive, αλλά πολύ αποτελεσματικές ως προς την σταθερότητα βαφής πάνω στις ίνες του υφάσματος σε αλκαλικές συνθήκες διαλύματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι βαφές Remazol που περιέχουν 2-Sulphatoethyl sulphonamide(Εικ. 1.1 β).



Εικόνα 1-1 β) Remazol Black B (CI Reactive Black 5), Remazol Brilliant Blue R (CI Reactive Blue 19),Remazol Brilliant Violet 5R

Ακόμη λιγότερο reactive από τις vinylsulphone θεωρούνται οι μονοχλωροτριαζίνες βαφές, αφού απαιτούν πιο δραστικές ενεργειακές συνθήκες, σε αλκαλικό πάντα περιβάλλον διαλύματος και ενδείκνυται για ίνες κυτταρίνης. Μια τυπική μονοχλωροτριαζίνη βαφή φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικ. 1.1 γ):

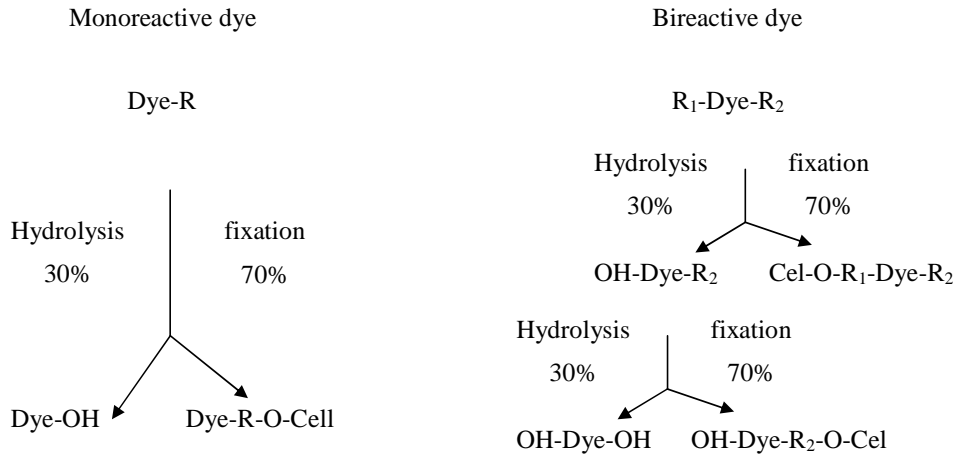


Εικόνα 1-1 γ) Monochloro-s-triazine dye (Procion Red H-3B, C.I. Reactive Red 3)

Μία τυπική bi-functional βαφή του είδους reactive διαθέτει περισσότερες από μία λειτουργικές ομάδες του ίδιου ή διαφορετικού τύπου στο μόριο της. Αυτές είναι έτσι κατασκευασμένες για να μπορούν να αντιδρούν με τις ίνες με περισσότερους από ένα τρόπους. Αυτό πολλαπλασιάζει μάλλον την δυνατότητα σταθεροποίησης της βαφής στις ίνες απ' ότι εκείνη της απομάκρυνσής της μέσω της υδρόλυσης της βαφής. Αυτός είναι και ο λόγος επιδίωξης της παραγωγής των από τις παρασκευάστριες βιομηχανίες. Έτσι το ενδιαφέρον στράφηκε σε βαφές τύπου reactive που περιέχουν στο μόριό τους περισσότερο από μία λειτουργική ομάδα.

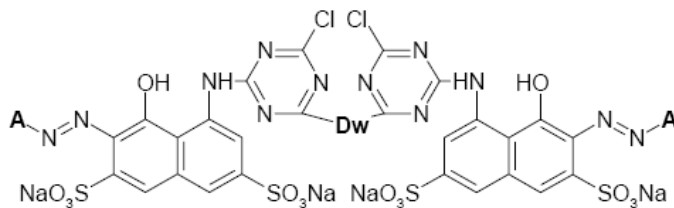
Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενσωμάτωση δύο και περισσότερων λειτουργικών ομάδων στο μόριο της βαφής (δι-ή πολύ-δραστικές βαφές) παρέχει επί πλέον δυνατότητες για αντίδραση με τις ίνες και μάλιστα ισχυρότατων δεσμών, και έτσι ελαττώνεται η ρύπανση κατά την εκροή αποβλήτων[37]. Η εικόνα 1.2 δείχνει ένα παράδειγμα των πλεονεκτημάτων από μια βαφή διπλής δραστικότητας με δύο διαφορετικές λειτουργικές ομάδες (Cibacron FN,

CIBA,Ciba Specialty Chemicals) σε σύγκριση με μια απλής δραστηριότητας βαφή [38] (Εικ. 1.2).



Εικόνα 1-2 Αυξημένη δέσμευση της βαφής εξ αιτίας δύο λειτουργικών ομάδων

Συγκεκριμένα οι [39] ερευνήσαν τέτοιες bi- functional βαφές, τον βασικό κορμό της δομής των βαφών αυτών αποτελούσε το 1-amine-8-hydroxynephthalene-3,6-disulfonic acid, ενώ ανάλογα με την βαφή που προέκυπτε τις λειτουργικές ομάδες αποτελούσαν είτε μία μονοχλωροτριάζινη είτε μονοχλωροτριάζινη και vinylsulfone σε εκ διαμέτρου αντίθετη θέση στο χρωμοφόρο μόριο, το οποίο στη συνέχεια ενώνεται με ένα μόριο δι-αμινοξέος (diamine) ευρισκόμενο μεταξύ δύο triazine δακτυλίων(Εικ. 1.3):



Εικόνα 1-3: Η γενική δομή των βαφών ουσιών τύπου reactive

Όπου:

A-the active component;

A-1	orphanilic acid
A-2	anthranilic acid
A-3	4-(β-ethylsulfate)sulfonylaniline

D_w- diamines;

D _w -1	phenylene-1,2-diamine
D _w -2	phenylene-1,3-diamine
D _w -3	phenylene-1,4-diamine
D _w -4	diaminestilbene-2,2'-disulphonic acid
D _w -5	4,4'-diaminebenzoanilide
D _w -6	ethylene-1,2-diamine

Αυτά τα παράγωγα του 1-amine-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid είναι κόκκινες βαφές με πολύ καλή διαλυτότητα, η οποία οφείλεται στις σουλφονικές ομάδες και στην συμμετρικότητα της διάταξής των στο μόριο.

Γενικότερα στην προαναφερθείσα έρευνα απεδείχθη η ισχυρή επίδραση τόσο των λειτουργικών ομάδων όσο και του είδους των δι-αμινοξέων στη μονιμότητα του χρώματος επί του υφάσματος καθώς και στη συμπεριφορά των χρωματιστών υφασμάτων κατά την πλύση.

Άλλοι ερευνητές [40] ασχολήθηκαν κατά την μελέτη τους με εμπορικές βαφές τύπου reactive, και μάλιστα bifunctional, όπως οι βαφές, bis-aminochlorotriazine bifunctional (CI

Reactive Red 141) και vinylsulfone fluorotriazine heterobifunctional (CI Reactive Red 238). Χρησιμοποίησαν δε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων τους τις αποτελεσματικές τεχνικές της Fenton αντίδρασης στο σκοτάδι αλλά και υπό τεχνική (UV-ακτινοβολία) και ηλιακή ακτινοβολία (photo-Fenton), τεχνικές που ανήκουν στις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους. Οι τεχνικές αυτές που χρησιμοποιήθηκαν απέδειξαν μια ισχυρή αποτελεσματικότητα απέναντι στην επεξεργασία τέτοιου είδους βαφών του τύπου reactive ενώ από την συγκεκριμένη μελέτη προκύπτουν επίσης μια σειρά από πλεονεκτήματα αναφορικά με την εφαρμογή της τεχνικής των μεθόδων αυτών. Προτείνεται δε η δυνατότητα συνδυασμού χημικής οξειδωτικής μεθόδου – βιολογικής επεξεργασίας.

1.3.4 Βάφοντας με Βαφές Τύπου Reactive

Η βασική διεργασία βαφής ινών από κυτταρίνη με βαφές του τύπου reactive λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια: προσρόφηση, αντίδραση και ξέπλυμα από τις ίνες της ποσότητας βαφής που δε δεσμεύτηκε. Κατά το πρώτο στάδιο, η βαφή μέσω του υδατικού διαλύματος εισχωρεί στις ίνες με δευτερεύοντος τύπου δεσμούς (ηλεκτροστατικής φύσεως, δυνάμεις Van der waals, δεσμούς υδροξυλίου και υδροφοβικής αλληλεπίδρασης). Στην ευκολότερη δε προσρόφηση της βαφής από τις ίνες συμβάλλουν οι ουδέτεροι ηλεκτρολύτες, όπως NaCl ή Na₂SO₄ [41]. Μετά την επίτευξη της ισορροπίας προσρόφησης η χημική αντίδραση ξεκινάει με την προσθήκη ενός αλκαλίου, συνήθως του Na₂CO₃, (pH μεταξύ 8 και 12) [9]. Κατ' αυτόν τον τρόπο οι λειτουργικές ομάδες αντιδρούν με ιονισμένες ομάδες υδροξυλίου του υποστρώματος από κυτταρίνη (π.χ. CeI-O-). Ανάλογα με την λειτουργική ομάδα που συνοδεύει την βαφή, δύο είναι οι δυνατοί μηχανισμοί [42] :

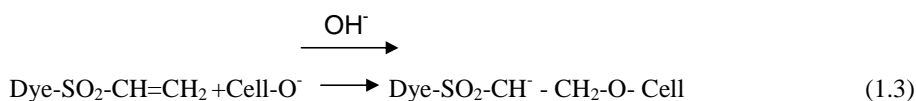
Μηχανισμός υποκατάστασης νουκλεοφιλούς:

Η λειτουργική ομάδα αποτελείται από ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο με άτομα αζώτου και αλογόνου (αλογονοτριαζίνη) τα οποία εκτοπίζονται από ανιόντα της κυτταρίνης παραχωρώντας θέση στον ομοιοπολικό δεσμό(εξ. 1.1).

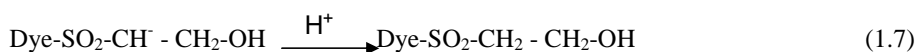
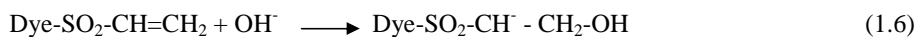


Μηχανισμός προσθήκης νουκλεοφιλούς :

Η λειτουργική ομάδα αποτελείται από ένα διπλό δεσμό ικανό να σχηματίζει ομοιοπολικό δεσμό με την κυτταρίνη. Συνήθως, αυτός ο διπλός δεσμός προέρχεται από προηγούμενο βήμα εξάλειψης κάτω από αλκαλικές συνθήκες περιβάλλοντος. Η δραστική βινυλοσουλφομάδα αποτελεί σημαντικό αντιπρόσωπο αυτής της περιπτώσεως (εξ. 1.2-1.4).



Καθώς εν τω μεταξύ το νερό είναι ένας νουκλεοφιλικός παράγων, ένα σημαντικό μέρος της λειτουργικής ομάδος υποβάλλεται, παραλλήλως, σε αλκαλική υδρόλυση (εξ.1.5-1.7). Πρόκειται για μία ανταγωνιστική αντίδραση (30 φορές πιο αργή από εκείνη της αντίδρασης μεταξύ βαφής και ίνες) όπου η λειτουργική ομάδα χάνει την ικανότητά της για ομοιοπολικό δεσμό με τις ίνες. Όμως, για την αποτελεσματικότητα της βαφής ο βαθμός υδρόλυσης θα πρέπει να είναι ελάχιστος. Κατά την διαδικασία βαφής υπολογίζεται ότι το ποσοστό πρόσληψης της βαφής μέσω του υδατικού διαλύματός της από τις ίνες είναι μάλλον χαμηλό (60-90%), και στο τέλος η βαφή βρίσκεται σε δύο μορφές : δεσμευμένη στις ίνες ή υδρολυμένη (10-40 %) [41].



Στο τρίτο στάδιο, ποσοστό βαφής αδέσμευτο από τις ίνες, αλκάλια και ηλεκτρολύτες εξαλείφονται κατά την πλύση, δημιουργώντας υψηλά ποσοστά έγχρωμων αποβλήτων.

1.4 Κλασικές Μέθοδοι Επεξεργασίας Αποβλήτων

Γενικά ο σωστός τρόπος αντιμετώπισης των βιομηχανικών αποβλήτων είναι η κατά το δυνατόν μεγαλύτερη συγκράτηση τους στην πηγή και η αφαίρεσή τους με προεπεξεργασία. Μερικές βιομηχανίες χρησιμοποιούν για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων τους ένα συνδυασμό φυσικοχημικών διαδικασιών. Εν τούτοις, εδώ και πολύ καιρό πλέον έγινε αντιληπτό ότι ένας συνδυασμός μόνο φυσικοχημικών μεθόδων, ακολουθούμενος από την μέθοδο της προσρόφησης πάνω σε ενεργό άνθρακα, δεν είναι επαρκής από μόνος του [42-44], επειδή κατά το μεγαλύτερο μέρος προκαλεί τη μεταφορά των ρύπων από τη μια φάση στην άλλη χωρίς όμως την πλήρη καταστροφή τους. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές επεξεργασίας είναι οι ακόλουθες :

- ◆ καθίζηση / κροκίδωση
- ◆ διήθηση / αντίστροφη ώσμωση
- ◆ απορρόφηση σε ενεργό άνθρακα
- ◆ εξάχνωση / καύση
- ◆ χημική οξείδωση

Όλες αυτές οι τεχνικές, για να φθάσουμε στο επιθυμητό αποτέλεσμα, χρησιμοποιούνται τις περισσότερες φορές συνεργικά [45-49].

Άλλωστε μία τεχνική αρκετά καθιερωμένη είναι και η απομάκρυνση ουσιών που μπορούν να αποδομηθούν βιολογικά με την μέθοδο της «ενεργούς ιλύος». [50-52] Έτσι βιολογικές μέθοδοι με εγκλιματισμένη ενεργό ιλύ χρησιμοποιώντας ένα και δύο στάδια δίνουν συγκριτικά πολύ καλά αποτελέσματα [4]. Παραδείγματος χάριν η εγκατάσταση πιλοτικής μονάδος επεξεργασίας αποβλήτων και έρευνα δύο και πλέον χρόνων στη μεγαλύτερη καθετοποιημένη μονάδα παραγωγής υφασμάτων, την ΠΕΙΡΑΪΚΗ-ΠΑΤΡΑΪΚΗ Α.Ε., κατά την βιολογική μέθοδο της «ενεργούς ιλύος» το BOD₅ των επεξεργασμένων αποβλήτων ήταν μικρότερο των 40 mg/L για χρόνο αερισμού μεγαλύτερο των 12 h. Για το σχεδιασμό δε της μονάδος καθοριστική παράμετρος ήταν το COD που έπρεπε να μειωθεί σε σχετικά χαμηλά όρια (κάτω των 150 mg/L) [53].

Άλλες ερευνητικές εργασίες επικεντρώνουν την προσοχή τους στην διαχείριση αποβλήτων βαφείων μέσω οξείδωσης της ενεργούς ιλύος ακολουθούμενη από την δυνατότητα διαχωρισμού μέσω μεμβρανών [54].

Ωστόσο η επιβάρυνση του περιβάλλοντος, ιδιαίτερα με τοξικές ουσίες, αποτελεί σοβαρό πρόβλημα, επειδή με τους κλασικούς τρόπους βιολογικού καθαρισμού οι ενώσεις αυτές είναι αδύνατον να αποδομηθούν [55-56], εξ αιτίας της μη βιοαποικοδομήσιμης μορφής στην οποία βρίσκονται πολλά εκ των προϊόντων (ρύπων) που συνυπάρχουν σ' αυτά. Η ανάπτυξη όμως τεχνολογιών, όπως οι "Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ)", αποτελεί τις πλέον υποσχόμενες τεχνολογίες σε κλωστοϋφαντουργεία και βιομηχανίες χάρτου.

1.5 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης

Εν αντιθέσει προς τις προαναφερθέντες κλασσικές τεχνολογίες επεξεργασίας, όπου τα υπολείμματα που παραμένουν χρήζουν περαιτέρω επεξεργασίας [57-59], σήμερα έχουν αναπτυχθεί οι επονομαζόμενες "Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes, AOP, Advanced Oxidation Technologies, AOT)" (ΠΟΜΑ). Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), η οζονόλυση (O₃, O₃/UV-B, O₃/H₂O₂), H₂O₂/UV-B, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO₂/UV-A), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton, η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση κ.α. (βλέπε Πίνακα 1-2). Το βασικό χαρακτηριστικό των μεθόδων αυτών ήτοι η παραγωγή ελευθέρων ριζών υδροξυλίου (OH[•]), οι οποίες εμφανίζουν έντονο οξειδωτικό χαρακτήρα - το δεύτερο σε οξειδωτική ισχύ μετά το φθόριο - επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον [60-61] και αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου H (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO₂, H₂O και ανόργανα άλατα (αντιδράσεις 2-7 έως 2-10) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία είναι λιγότερο ή καθόλου τοξικά και μπορούν κατόπιν να βιοαποικοδομηθούν ευκολότερα.

Οι συγκεκριμένες μέθοδοι θεωρούνται ιδιαίτερα κατάλληλες για τις επικίνδυνες βαφές τύπου azo , καθώς η χρήση των όπως ήδη αναφέραμε είναι ευρέως διαδεδομένη [48,58,62].

Στις Προχωρημένες Οξειδωτικές μεθόδους αντιρρύπανσης διακρίνουμε ωστόσο τις χημικές και τις φωτοχημικές μεθόδους όπου με την παρέμβαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας παράγονται οι ρίζες OH. [1](βλ. Πίνακα 1-2).

Φωτοχημικές	Χημικές
Φωτόλυση	Οζονόλυση με ή χωρίς H ₂ O ₂
O ₃ /UV-C	Υγρή οξείδωση
H ₂ O ₂ /UV-C	Fenton (Fe ⁺² /H ₂ O ₂)
Photo-Fenton (Fenton+UV-A,B) (solar detoxification)	Ηλεκτροχημική Οξείδωση
TiO ₂ /UV-A(solar detoxification)	Ραδιόλυση
	Οξείδωση σε Υπερκρίσιμες Συνθήκες

Πίνακας 1-2. Διαχωρισμός των ΠΟΜΑ σε φωτοχημικές και μη φωτοχημικές

Για τον καθαρισμό των αποβλήτων λαμβάνεται σοβαρά υπ' όψιν η φωτόλυση ως και η *υγρή οξείδωση* των επιβλαβών ουσιών για την πλήρη μετατροπή των οργανικών ουσιών των αποβλήτων σε διοξείδιο του άνθρακα , νερό και άλατα. Ειδικά, για την επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν ανθεκτικές και τοξικές οργανικές ουσίες και οι συμβατικές τεχνικές οξείδωσης κρίνονται ανεπαρκείς για την πλήρη εξουδετέρωση αυτών των ουσιών.

1.5.1 Φωτόλυση

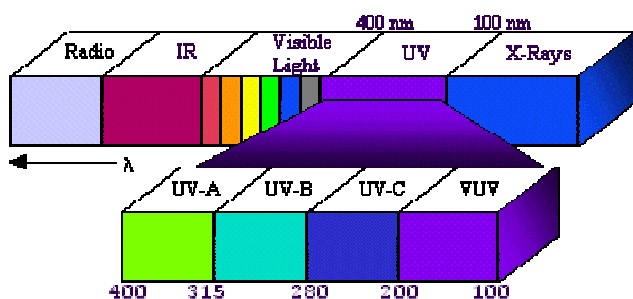
Πρόκειται για μια χημική αντίδραση διαφορετική των υπολοίπων Προχωρημένων Οξειδωτικών Τεχνικών, αφού η διάσπαση της ουσίας οφείλεται στη διέγερση του ίδιου του

μορίου κατόπιν απορροφήσεως ηλιακού φωτός σε κατάλληλο μήκος κύματος φως . Οι αντιδράσεις φωτοοξειδωσης ενεργοποιούνται με την ηλεκτρονική διέγερση των οργανικών ουσιών σύμφωνα με τις αντιδράσεις που δίνονται στη συνέχεια σχηματικά :



Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία [63] λαμβάνει χώρα πάντα σε ένα συγκεκριμένο όγκο και τα UV-φάσματα εξαρτώνται πολύ από τις τιμές των PH των διαλυμάτων. Ως εκ τούτου αποτελεί λιγότερο αποτελεσματική μέθοδο και εφαρμόζεται κυρίως στην απομάκρυνση χλωριωμένων αρωματικών φαινολών, αλογονούχων αρωματικών, και άλλων επικίνδυνων οργανικών ρύπων .

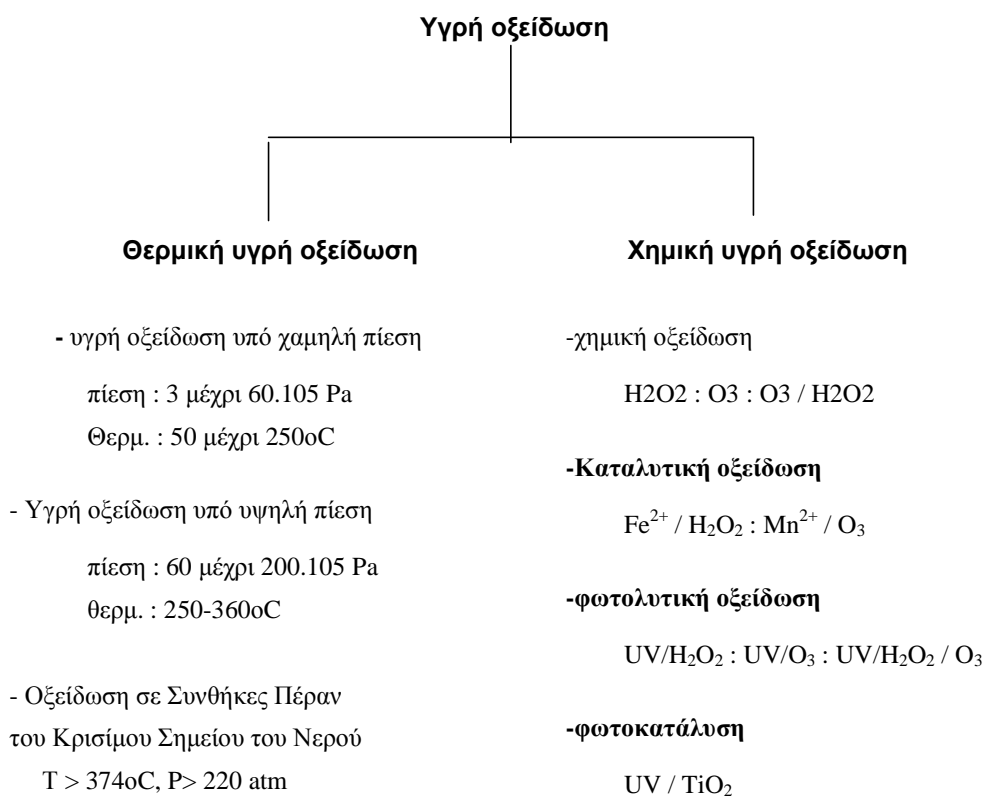
Πλεονεκτεί όμως ως μέθοδος, όταν χρησιμοποιούνται πρόσθετα αντιδραστήρια . Χρησιμοποιείται δε κυρίως σε συνδυασμό με το O₃, το H₂O₂ ή το TiO₂ βελτιώνοντας την απόδοση των συγκεκριμένων μεθόδων . Ωστόσο η επιλογή της μεθόδου απαιτεί προσεκτική επιλογή λαμπτήρων εκπομπής φωτός κατάλληλου μήκους κύματος (υπεριώδους, ορατού) ή και σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμη και του ηλιακού φωτός. Στο παρακάτω σχήμα βλέπουμε την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με τα μήκη κύματος που την χαρακτηρίζουν (Βλ. σχήμα 1.2)



Σχήμα 1-2. Περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος [56]

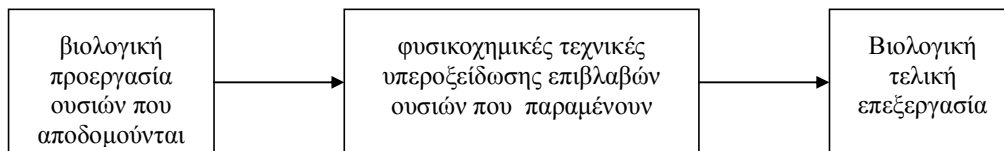
1.5.2 Υγρά Οξείδωση

Υπό τον όρο υγρά οξείδωση περιλαμβάνονται οι εξής διεργασίες , κατά τις οποίες συχνά συμμετέχουν ενεργές ρίζες OH . Διακρίνουμε την θερμική και την χημική υγρά οξείδωση [64-66] (Βλ. σχήμα 1.3).



Σχήμα 1-3. περιγράφονται οι τεχνικές της υγρής οξείδωσης [64]

Εξαιτίας της μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας και κόστους κρίνεται σκόπιμο αυτές οι τεχνικές να χρησιμοποιούνται μόνο εν μέρει. Η επεξεργασία των αποβλήτων λοιπόν θα έπρεπε να γίνεται με την ακόλουθη σειρά (Βλ. σχήμα 1.4) :



Σχήμα 1-4 . Δυνατότητες επεξεργασίας αποβλήτων

Ακολούθως περιγράφονται οι τεχνικές της χημικής υγρής οξείδωσης με μια σύντομη ανασκόπηση της κάθε μιας μεθόδου [67,68]. Βασικές θεωρητικές γνώσεις δεν περιγράφονται. Οι θεωρητικές γνώσεις της φωτολυτικής οξείδωσης, των αντιδράσεων Fenton, μιας παραλλαγής της αντίδρασης τύπου Fenton (Fenton-like reaction ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$), photo-Fenton και φωτοκατάλυσης, που αποτελούν το βασικό αντικείμενο αυτής της εργασίας, περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.

1.5.3 Χημική Οξείδωση

Η τεχνικά απλούστερη μέθοδος της χημικής υγρής οξείδωσης είναι η άμεση οξείδωση των οργανικών ουσιών των αποβλήτων με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), [69] και με όζον (O_3), [70]. Ήδη από τις αρχές του 20ου αιώνα χρησιμοποιήθηκε η χημική οξείδωση με χλώριο και όζον για την απολύμανση του πόσιμου ύδατος [71].

1.5.4 Καταλυτική Οξείδωση

Με την προσθήκη αλάτων μετάλλου παράγονται από το υπεροξείδιο του υδρογόνου OH-ρίζες και έτσι καθίσταται δυνατή η οξείδωση και άλλων ουσιών που ήταν αδύνατον να οξειδωθούν μόνο με υπεροξείδιο υδρογόνου. Ήδη από το 1894 χρησιμοποιήθηκαν άλατα σιδήρου σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου από τον Fenton (ονομαζόμενο Fenton αντιδραστήριο) [72]. Ειδικά το όζον αντιδρά εκλεκτικά και αποτελεί μόνο του ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο για συγκεκριμένα απόβλητα. Κατά τη μετατροπή το σχηματισθέν $\text{Fe}(\text{III})$

ανάγεται και πάλι σε Fe (II) υπό την επίδραση του H₂O₂. Η επιπλέον ακτινοβολία με φως σε πεδίο φάσματος 360 μέχρι 450 nm είναι ικανή να αναγάγει Fe III – σύμπλοκα με φωτοχημικό τρόπο σε Fe II, έτσι ώστε επιτυγχάνονται μεγάλες συγκεντρώσεις Fe²⁺ οι οποίες επιτρέπουν την γρήγορη καταστροφή του H₂O₂ [73,74]

1.5.5 Φωτολυτική Οξείδωση

Ο συνδυασμός των οξειδωτικών μέσων όπως H₂O₂ και όζον με υπέρυθρες ακτινοβολίες είναι δυνατόν να οδηγήσει σε πλήρη απομάκρυνση των ουσιών στα απόβλητα. Υπό την επίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας παράγονται από το H₂O₂ και το O₃ ελεύθερες ρίζες OH⁻ [55,70].

1.5.6 Φωτοκατάλυση

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, ένας ημιαγώγιμος καταλύτης (πχ. TiO₂) [75] με τη μορφή πολύ λεπτών σωματιδίων προστίθεται στα απόβλητα. Η απορρόφηση φωτονίων από τα ημιαγώγιμα σωματίδια οδηγεί στη παραγωγή ζευγών οπών-ηλεκτρονίων και αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ελεύθερων ριζών OH από τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ημιαγώγιμων σωματιδίων, πράγμα που επιφέρει και την οξείδωση του οργανικού φορτίου. Πρόκειται για μια μέθοδο η οποία μιμείται πρακτικά την φύση. Η παρεμβολή δε του καταλύτη έγκειται στην επιτάχυνση της όλης διαδικασίας καθαρισμού. Είναι γνωστή άλλωστε η διαδικασία αυτοκαθαρισμού που επιτελείται στην φύση, μέσω του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός [76-79].

1.6 Εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α και Συνδυασμός Μεθόδων

1.6.1 Εφαρμογή Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης

Στις κατεργασίες προχωρημένης οξείδωσης η κύρια επιδίωξη είναι η δημιουργία της πολύ δραστηκής ρίζας του υδροξυλίου (OH[·]) η οποία εμφανίζει εξαιρετικές οξειδωτικές ικανότητες με πολύ μεγάλο δυναμικό οξείδωσης, όπως φαίνεται και στον πίνακα 2-2(κεφ.2). Σήμερα οι προσπάθειες πολλών ερευνητών εντοπίζονται σε όλο και μεγαλύτερο αριθμό ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών ενώσεων που συναντάμε στα απόβλητα: φαινόλες, τασενεργές ουσίες, παρασιτοκτόνα, οργανοφωσφορικές, οργανομεταλλικές ενώσεις, βαφές ουσίες, οργανικά οξέα, διαλύτες κλπ.

Βιομηχανικοί τομείς που έδωσαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα είναι:Βιομηχανίες παραγωγής φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων, βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, βιομηχανίες παραγωγής χημικών συνθετικών, πόσιμο νερό (απολύμανση, καταστροφή χλωριωμένων παραγώγων), κλωστοϋφαντουργίες, Βαφεία–φινιριστήρια, ελαιοτριβεία, βιομηχανίες παραγωγής χάρτου κλπ.. Σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς βρέθηκε ότι οι ρύποι αυτοί πολλές φορές αποικοδομούνται πλήρως προς CO₂ και ανόργανα άλατα (ανάλογα με το χρόνο της αντίδρασης).

Στη συνέχεια γίνεται εκτενέστερη αναφορά σε κάθε μία ξεχωριστά, από τις λεγόμενες προχωρημένες τεχνολογίες, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην εφαρμογή των στα έγχρωμα διαλύματα αποβλήτων, που άλλωστε είναι και το κύριο θέμα αυτής της εργασίας. Πρόκειται για τις τρεις πιο συχνά απαντόμενες προηγμένες οξειδωτικές μεθόδους, που είναι :

- η φωτοχημική οξείδωση (συνδυασμός του οξειδωτικού μέσου όπως H₂O₂ με ακτινοβολία UV),

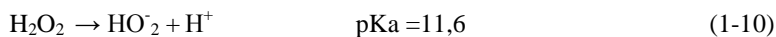
- οι αντιδράσεις Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$) , ή -η παραλλαγή τους- αντιδράσεις τύπου Fenton (Fenton-like reactions ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$) καθώς και ενεργοποίηση με UV ακτινοβολία.
- η φωτοκατάλυση (φωτόνια + ημιαγώγιμα σωματίδια π.χ. TiO_2), με ή και χωρίς την χρήση H_2O_2 .

1.6.2 Η Φωτοχημική – Μέθοδος

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [80] η εφαρμογή της φωτοχημικής οξειδωσης $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, στην περίπτωση της βαφής ,Hisramin Black CA, που χρησιμοποιείται ευρέως στην κλωστοϋφαντουργία του Περού, έδειξαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Παρατηρήθηκε πλήρης αποχρωματισμός του διαλύματος έπειτα από επεξεργασία 30 min, ενώ μετά από 80 min επιτεύχθη επίσης 82% μείωση του οργανικού φορτίου. Οι ερευνητές της εργασίας αυτής, σημειώνουν, επίσης, με έμφαση ότι η ανοργανοποίηση του διαλύματος αυξάνεται με την αύξηση του αντιδραστήριου έως ενός βαθμού, ενώ πέραν αυτού αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για την αντίδραση ανοργανοποίησης. Δεν παρέλειψαν επίσης να σχολιάσουν την σχέση μεταξύ αποχρωματισμού και κατάλληλου pH του διαλύματος. Η πειραματική διάταξη αποτελείτο από ένα φωτοαντιδραστήρα, που καθόλη την διάρκεια του πειράματος διατηρούσε μέσω μιας αντλίας από το δοχείο αποθήκευσης του διαλύματος ένα σταθερό ποσό υδατικού προσομοιωμένου διαλύματος αποβλήτου . Η φωτεινή πηγή ήταν μια μέτριας πίεσης λάμπα υδραργύρου 125W (General electric).

Κατά την διεξαγωγή πειραμάτων, που εκτελέστηκαν με την φωτοχημική μέθοδο με βέλτιστη ποσότητα H_2O_2 αλλά σε διαφορετικά PH , φαίνεται το ουδέτερο προς το αλκαλικό περιβάλλον του διαλύματος να είναι ευνοϊκότερο.

Μια λογική εξήγηση αποτελεί η αύξηση της συγκέντρωσης του πολυανιόντος του υπεροξειδίου του υδρογόνου [HO_2^-] :



Το ανιόν HO_2^- έχει υψηλότερο συντελεστή μοριακής απορρόφησης σε σχέση με το H_2O_2 (στα 254 nm $\epsilon=240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ έναντι $18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), πράγμα το οποίο ευνοεί την απορρόφηση φωτός και αυξάνει την παραγωγή ελεύθερων ριζών $[\text{OH}\cdot]$ [27]. Φυσικά μία διαφορετική δραστηριότητα των βαφών σε όξινο PH δεν μπορεί να απορριφθεί σαν υπόθεση. Το ποσό διάσπασης ωστόσο της ουσίας, που γίνεται εμφανές στο διάγραμμα απεικόνισης της χρονικής μεταβολής των τιμών του TOC, φτάνει το 82% ύστερα από μία ώρα .

Άλλη ερευνητική ομάδα [81] πειραματίστηκε με μοντέλο αποβλήτου που περιείχε βαφή τύπου σουλφοβινυλίου με την εμπορική ονομασία C.I. Reactive Black 5 και πρόσθετα όπως NaCl , NaOH και ουρία. Η ιδιαιτερότητα της εργασίας αυτής είναι ότι στην εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποίησε συγκεκριμένα μοντέλα (Experimental design) προς βελτίωση της πειραματικής εργασίας . Πολλά από τα αποτελέσματα ήταν αναμενόμενα και μπορούν να αναφερθούν εν συντομία :

- ✓ Η ένταση του φωτός επηρεάζει θετικά την απορρόφηση και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) κατά τον αποχρωματισμό. Άλλωστε όσο υψηλότερη η ένταση της ακτινοβολίας, τόσο μεγαλύτερη ενέργεια μεταφέρεται στον φωτοαντιδραστήρα με αποτέλεσμα τον μεγαλύτερο βαθμό αποχρωματισμού .
- ✓ Μια επιμήκυνση του χρόνου αποχρωματισμού ευνοεί τη διάσπαση του ρύπου σε ενδιάμεσα προϊόντα, που σχεδόν εξαφανίζονται (κατά συνέπεια παρατηρείται μείωση του οργανικού φορτίου ,TOC) .
- ✓ Μια χαμηλή, βέλτιστη συγκέντρωση του οξειδωτικού H_2O_2 επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα και

- ✓ Προσθετικά όπως NaCl, NaOH και ουρία συμβάλλουν αρνητικά στον αποχρωματισμό.

Κατά την εφαρμογή της φωτοχημικής οξειδωσης UV/H₂O₂, [82] στην περίπτωση της βαφής CI. Reactive Red 195A (RR195A), που χρησιμοποιείται ευρέως στην κλωστοϋφαντουργία της Αγγλίας, χρησιμοποιήθηκε σαν πηγή ακτινοβολίας μια λάμπα υδραργύρου χαμηλής πίεσης, 60W που εκπέμπει στα 253,7 nm. Εξετάστηκαν οι σημαντικοί παράμετροι της μεθόδου με σκοπό την βελτιστοποίησή των. Ο χρόνος έκθεσης του διαλύματος στην πιο πάνω ακτινοβολία επέφερε πλήρη αποχρωματισμό μέσα σε 20-30 min. Πιο γρήγορος ωστόσο αποχρωματισμός επέρχεται, παρατήρησαν οι ερευνητές, σε χαμηλό pH διαλύματος και υψηλή θερμοκρασία. Ο ρυθμός αποχρωματισμού αυξάνει αναλογικά με την αύξηση του H₂O₂, έως ενός κρίσιμου σημείου, ακολουθώντας κινητική 1^{ης} τάξης λαμβανομένης υπόψη της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής. Ακόμη και μετά από πλήρη αποχρωματισμό της εν λόγω βαφής από το διάλυμα το COD ανέρχονταν στο 60%, σηματοδοτώντας μόνο μια επί μέρους αποικοδόμησή της. Κατόπιν τούτων οι ερευνητές κατέληξαν ότι η UV/H₂O₂ μέθοδος ενδείκνυται για αποχρωματισμό βαφών, αλλά απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία για πλήρη ανοργανοποίηση των ενδιάμεσων σχηματιζόμενων ουσιών κατά την διάρκεια της φωτοχημικής αντίδρασης.

Σε μελέτη ανοργανοποίησης χρωστικού ρύπου (Acid Orange 7, AO7) σε υδατικό περιβάλλον [83] η μέθοδος UV/H₂O₂ εμφανίζεται αποτελεσματική, όπως άλλωστε και σε προηγούμενες αναφορές. Με ευνοϊκότερο το ουδέτερο προς το αλκαλικό περιβάλλον, με μια βέλτιστη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου H₂O₂ και με μια ικανοποιητική ένταση ακτινοβολίας (Λάμπα εκπομπής 30 W) ο αποχρωματισμός επιτεύχθη έπειτα από 120 min. Όπως ήταν αναμενόμενο, δεν υπάρχει μείωση της συγκέντρωσης της βαφής AO7 σε πειράματα που εκτελέστηκαν χωρίς H₂O₂, όπως άλλωστε και κατά την διάρκεια εκείνων

χωρίς την επίδραση της UV ακτινοβολίας. Μία αξιόλογη μείωση της συγκέντρωσης συμβαίνει μόνο κάτω από την σύγχρονη επίδραση του H₂O₂ και της UV ακτινοβολίας. Αυτή η μείωση σχετίζεται με την δημιουργία ριζών του υδροξυλίου που δρουν σαν δραστικότερα οξειδωτικά μέσα. Με την χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων H₂O₂, παρατηρούμε ότι η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου αλλά πέρα από την συγκεκριμένη ποσότητα 80 mg/L δεν είναι πλέον εμφανής κάποια βελτίωση στην απόδοση αποχρωματισμού. Χαρακτηριστικά βλέπουμε ότι, ενώ με την πάροδο του χρόνου η κορυφή στα 485 nm εξαφανίζεται, παρουσιάζονται δύο καινούργιες στα 345 και 280 nm, για να εξαφανιστούν κι αυτές έπειτα από 60 min, ένδειξη της δημιουργίας ενδιάμεσων αρωματικών μονοπαραγώγων που τελικά επίσης αποκοδομούνται.

Την καταλληλότητα της διαδικασίας αποχρωματισμού με την ίδια μέθοδο έως τώρα έλεγξε και η επιστημονική ομάδα [84] σε βαφές με ποικίλες χρωμοφόρες ομάδες και κατά συνέπεια ποικίλες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν μια ευκολότερη ανοργανοποίηση των υδρόφιλων βαφών από τις υδρόφοβες, που στο αλκαλικό περιβάλλον ακολουθούν την κάτωθι σειρά με την οποία αποδομήθηκαν :

Αδιάλυτες ανθρακονόνες < διαλυτές ανθρακονόνες < Diazo =triazole<Cu-monoazo .

Με πειραματική συσκευή αυτή του αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου (Batch photoreactor) και χρησιμοποιώντας λάμπα υδραργύρου χαμηλής πίεσης, κάποιοι άλλοι ερευνητές μελέτησαν την μέθοδο φωτοοξείδωσης με τις βαφές , Reactive red 120, Reactive Black 5, Reactive Yellow 84 [85]. Η κινητική της αντίδρασης που παρατηρήθηκε ήταν πρώτης τάξης και η ανοργανοποίηση του ρύπου γίνονταν αισθητή από την μείωση των τιμών του οργανικού φορτίου (TOC). Αύξηση της ποσότητας του H₂O₂ αυξάνει τον βαθμό αποχρωματισμού (99% μετά από 1 h κατεργασίας του διαλύματος). Η μείωση του TOC για

την βαφή RR120 ανέρχεται στο 60%, 80% για την βαφή RR84 ενώ για την RB5 στο 70%. Το απαιτούμενο pH κυμαίνεται μεταξύ 3-4. Το χρωματογράφημα HPLC δείχνει την ύπαρξη κυρίως οξαλικού και φορμικού οξέος, καθώς και την δημιουργία φαινόλης, μαλονικού, οξικού και σουκινικού οξέος.

Πάντως και εδώ η μέθοδος φάνηκε αποτελεσματική λαμβανομένου υπόψη ότι έχουν καθοριστεί εκ των προτέρων οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες που οφείλουν βέβαια να είναι και οικονομικές .

1.6.3 Η Fenton – Photo-Fenton και Fenton-like – Photo-Fenton-like Μέθοδοι

Το κλασικό αυτό οξειδωτικό σύστημα (ανακαλύφθηκε από τον Fenton τον προτελευταίο αιώνα) [86] εφαρμόζεται στα απόβλητα από πλήθος ερευνητών.

Έχει αποδειχθεί ότι το αντιδραστήριο Fenton είναι ικανό να καταστρέψει τοξικές ενώσεις αποβλήτων όπως φαινόλες, ζιζανιοκτόνα και άλλες βλαβερές ουσίες. Η χρήση των ιόντων σιδήρου εξυπηρετεί δύο σκοπούς:

1. συμμετοχή στην δημιουργία της OH^\cdot , άρα έμμεσα στον αποχρωματισμό του αποβλήτου και
2. στην κροκιδώση μέσω των ιόντων Fe^{3+} και των συμπλόκων τους [87].

Η ποσότητα του H_2O_2 που απαιτείται εξαρτάται άμεσα από τη φόρτιση του αποβλήτου σε χρώμα και μπορεί να κυμανθεί από 20-80000 mg/L αποβλήτου [88].

Η παράλληλη δράση των ιόντων του Fe^{3+} μειώνει το χρόνο καταβύθισης και προκαλεί περαιτέρω μείωση του χρώματος και του COD, αλλά και της συγκέντρωσης των Fe^{3+} στο τελικό απόβλητο. Προσθήκη κιτρικών και οξαλικών ανιόντων [89] ως καταλυτών, καθώς και

ενεργοποίηση με UV ακτινοβολία [88], δίνουν σε ορισμένες περιπτώσεις βελτιωμένα αποτελέσματα.

Στο ινστιτούτο της Κολωνίας στην Γερμανία, German Aerospace Center DLR σε συνεργασία με την βιομηχανία, Carl Albani GardinenfabriK GmbH &Co, με αντίστοιχο τομέα της έρευνας, Enviro Tex GmbH καθώς και με την συμμετοχή του Universidale Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brazil) [90], εργάζονται πάνω στην ανάπτυξη τεχνολογιών οι οποίες βασίζονται στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία εδώ και δεκαπέντε χρόνια σε πολλά αναπτυξιακά προγράμματα. Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποδεικνύεται σαν πλέον κατάλληλη τεχνολογία σε κλωστοϋφαντουργεία και βιομηχανίες χάρτου. Κατά την διάρκεια του εν λόγω αναπτυξιακού προγράμματος, «PhoRTex», ασχολήθηκαν με την ενσωμάτωση της φωτοκατάλυσης στην ανακύκλωση υγρών αποβλήτων κλωστοϋφαντουργείου. Οι Carl Albani GardinenfabriK GmbH &Co, και Enviro Tex GmbH ανέπτυξαν και αξιολόγησαν ένα πιλοτικό πρόγραμμα βασισμένο στην φωτοκαταλυτική τεχνολογία με σκοπό την επεξεργασία και την μετέπειτα επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων μετά την τελική επεξεργασία των προϊόντων κατά την παραγωγική διαδικασία. Το πιλοτικό πρόγραμμα περιελάμβανε μια λάμπα 4 kW UV-λάμπα προς επεξεργασία παρτίδας λυμάτων μέχρι 500 L. Κινητήριος δύναμη της διαδικασίας αποτέλεσε η αντίδραση photo-Fenton, όπου τα ιόντα σιδήρου δρουν σαν καταλύτης παράγοντας ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου OH., κάτω υπό της επίδραση της ακτινοβολίας. Το αναπτυξιακό έργο εξελίσσονταν σαν ένα παρακλάδι της παραγωγικής μονάδος. Σε εκτεταμένους ελέγχους, που διεξήχθησαν, έγινε φανερό ότι μέσω αυτής της τεχνολογίας οι μη βιοαποικοδομήσιμοι μολυντικοί παράγοντες μπορούν πράγματι να αντιμετωπισθούν πολύ αποτελεσματικά. Ήδη το 2003 τέθηκε στόχος η υλοποίηση ενός προγράμματος επεξεργασίας λυμάτων μέχρι 5 m³. Έκτοτε έχουν σχεδιαστεί πολλά πιλοτικά προγράμματα με μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών του UV-Fenton αντιδραστήριου [91-93].

Ο αποχρωματισμός και η ανοργανοποίηση μέσω αντιδράσεων Fenton/photo-Fenton των Procion Red H-E7B και Cibacron Red FN-R [94] ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης, κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, ενώ οι παράμετροι, όπως θερμοκρασία, αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fe(II) και H₂O₂ καθώς και η πηγή ακτινοβολίας (τεχνηκή ή φυσική) αξιολογήθηκαν με απώτερο σκοπό να προάγουν την ανοργανοποίηση των βαφών. Τα πειραματικά αποτελέσματα αναδεικνύουν την υπεροχή της μεθόδου υπό την επίδραση της ακτινοβολίας, ενώ κλίνουν υπέρ της χρησιμοποίησης αυτών των τεχνικών για την εν λόγω κατηγορία βαφών.

Η συγκεκριμένη ομάδα μελετητών στη βιβλιογραφική αναφορά [87], που επεξεργάστηκε προσομοιωμένα απόβλητα που περιείχαν 2% polyvinyl alcohol (PVA) ή Blue G, βαφή τύπου direct, ή Black B, βαφή τύπου reactive με τις μεθόδους Fenton ή photo-Fenton αναφέρει ότι παράγοντες που επηρεάζουν αποφασιστικά την αντίδραση Fenton είναι: το pH, η θερμοκρασία (T), και ο χρόνος που απαιτείται μέχρι τον αποχρωματισμό. Να σημειωθεί ότι ο τελευταίος παράγον εκφράζεται μέσω των τιμών του απαιτούμενου χημικά οξυγόνου (COD). Στην προσπάθεια καθορισμού των βέλτιστων συνθηκών βρέθηκε ότι η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο και χημικά μέσα όπως πολυμερή, να συμβάλλουν στην συσσωμάτωση των αιωρούμενων σωματιδίων αυξάνοντας τον αποχρωματισμό και μειώνοντας τα ιόντα σιδήρου. Η αντίδραση απεικονίζεται άριστα με την κινητική 1^{ης} τάξης. Και οι δύο βαφές επιδεικνύουν την ίδια ευαισθησία στην θερμοκρασία. Η βέλτιστη θερμοκρασία εμφανίζεται στους 30^oC και κάτω απ' αυτή παρατηρείται μια ραγδαία αύξηση στην τελική συγκέντρωση του COD εξαιτίας της αργής αντίδρασης μεταξύ H₂O₂/FeSO₄.

Κατά την φωτοοξειδωτική επεξεργασία [95] δύο εμπορικών βαφών, Red M5B, Blue MR και μία βαφή H-acid (χρησιμοποιείται σε χημικές βιομηχανίες σύνθεσης βαφών τύπου direct, reactive και azo), φαίνεται καθαρά η υπεροχή του αντιδραστηρίου Fenton. Ο βαθμός

αποχρωματισμού ακολουθούσε την σειρά: H-acid>Red M5B>Blue MR, ενώ η παρατηρούμενη μείωση του TOC ανέρχονταν από 7-82%. Επιπλέον η ανίχνευση ιόντων Cl^- , SO_4^{2-} , NH_3 , NO_3^- , συνεπάγεται θραύση δεσμών μεταξύ του χρώματος και των υποκατάστατων.

Σε παρόμοια θετικά αποτελέσματα κατέληξαν επίσης και οι ερευνητές [96] που ασχολήθηκαν με την ανοργανοποίηση οργανικών αποβλήτων από διαδικασία λεύκανσης. Η επιμήκυνση του χρόνου ακτινοβολίας και, ιδιαίτερα, η χρήση ηλιακής ακτινοβολίας απεδείχθησαν σημαντικές παράμετροι, ικανές να μειώσουν το λειτουργικό κόστος καθώς και το κόστος της επένδυσης. Και εδώ η επιτυχημένη εφαρμογή της μεθόδου βασίζεται στην βελτιστοποίηση των τιμών των σημαντικών παραγόντων της αντίδρασης (T, PH, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$). Όπως φαίνεται δεν υπάρχει διαφορά στα πρώτα λεπτά της αντίδρασης, αδιάφορο αν εκτελείται παρουσία ή όχι φωτός. Αυτό συμβαίνει πρώτον, διότι αισθητή μείωση αποδόμησης παρατηρείται κυρίως απουσία φωτός κατά την αντίδραση Fenton που είναι γρηγορότερη απ' ό,τι η Fenton – like ή η photo-Fenton και δεύτερον όσο ο σίδηρος Fe(II) είναι διαθέσιμος, αναμένεται ο ίδιος αρχικός ρυθμός αντίδρασης.

Κάποιοι ερευνητές [89] επιβεβαιώνουν ότι η προσβολή των χρωμοφόρων ομάδων από τις ρίζες OH^\cdot , δηλ. ο αποχρωματισμός, μπορεί να είναι το πρώτο βήμα ανοργανοποίησης του ρύπου αλλά βασικές ενδείξεις οξείδωσης αυτού αποτελούν οι χαμηλές τιμές των COD και TOC. Επίσης αναφέρονται και αυτοί στους γνωστούς παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση (η συγκέντρωση H_2O_2 , η συγκέντρωση Fe^{2+} , το PH και ο χρόνος επαφής).

1.6.4 Ετερογενής Φωτοκατάλυση

Η πιο πρόσφατα σχετικά αναπτυχθείσα μέθοδος προχωρημένης οξείδωσης είναι η ετερογενή φωτοκατάλυση. Στην ετερογενή φωτοκατάλυση λαμβάνουν μέρος ένα οξείδιο του

μετάλλου ως ημιαγωγός και το οξυγόνο σαν οξειδωτικό μέσο [79,97,98]. Και σ' αυτήν την περίπτωση οι αντιδράσεις ανοργανοποίησης του χρώματος είναι φωτοχημικές, οπότε η ύπαρξη και του καταλύτη (TiO_2) και της ακτινοβολίας (UV) είναι απαραίτητη. Μέχρι τώρα έχουν ελεγχθεί πολλοί καταλύτες μεταξύ των οποίων ο πιο κατάλληλος θεωρείται ο TiO_2 στη κρυσταλλική μορφή anatase (μεγάλης ανθεκτικότητας στη φωτοδιάβρωση και με ικανοποιητικά πειραματικά αποτελέσματα).

Ήδη έχουν χρησιμοποιηθεί εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων με φωτοκατάλυση στις ΗΠΑ, Νότια Αμερική, Αυστραλία και Βόρεια Αφρική. Στην Ευρώπη η εφαρμογή τους άρχισε από την Νότια Ισπανία. Χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικοί μέθοδοι, μία με διάλυμα καταλύτη και μία με καταλύτη υπό σταθερή κλίνη.

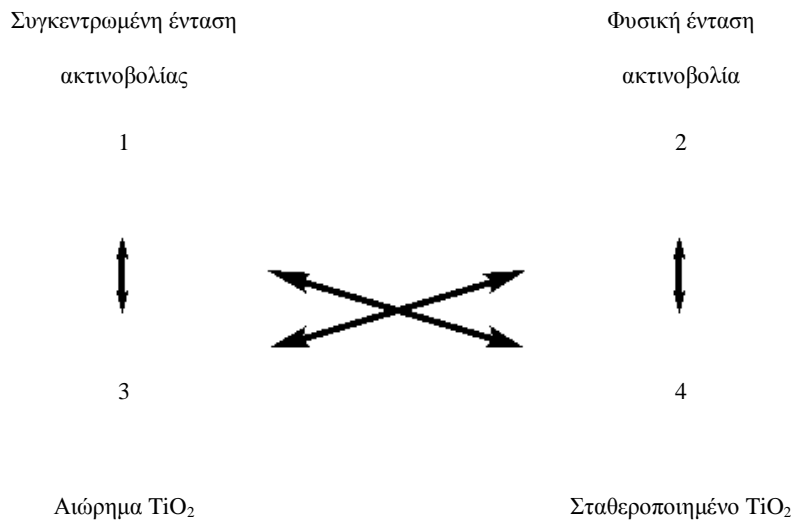
Σχετικά με την τεχνική της διάταξης στη φωτοκατάλυση, ο τρόπος πρόσπτωσης της ακτινοβολίας στον αντιδραστήρα, ως και η μορφή με την οποία χρησιμοποιείται ο καταλύτης αποτελούν δύο απόψεις αποφασιστικής σημασίας. Η με οποιοδήποτε τρόπο συγκεντρωμένη ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη μία (αντιδραστήρας τύπου Heliomat) [99,100] (εικόνα 1-4a) και η φυσική χωρίς τεχνική παρέμβαση προερχόμενη ένταση από την άλλη, σε συνδυασμό με την μορφή που επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί ο καταλύτης, (αντιδραστήρας τύπου thin Film coating, φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης, [101] (εικόνα 1-4b) οδηγούν σ' ένα συνδυασμό αντιδραστήρων που δίνεται παραστατικά στο σχήμα 1-5.



Εικόνα 1-4 α αντιδραστήρας τύπου Helioman [99,100]



Εικόνα 1-4 β αντιδραστήρας σταθερής κλίσης, [101]



Σχήμα 1-5. Άποψη αντιδραστήρων φωτοοξειδωτικής επεξεργασίας αποβλήτων [102,103].

1. Αντιδραστήρας υπό κλίση (Helioman).
2. Νέας εξελικτικής μορφής αντιδραστήρας ,που συνδυάζει τα πλεονεκτήματα του καταλύτη υπό μορφή αιωρήματος και εκείνα της περίπτωσης φυσικής προέλευσης ακτινοβολία.
3. Αντιδραστήρας υπό κλίση (Compound Parabolic Collectors , CPC).
4. Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης.

Η φωτοανοργανοποίηση δύο πολύ συνηθισμένων ανθεκτικών γνωστών ουσιών στη βιομηχανία χρωμάτων, το Methyl-orange και το Orange II (εικόνες 1-4a, 1-4b) [99] επιτεύχθηκε με την βοήθεια του καταλύτη TiO_2 και της ηλιακής ακτινοβολίας . Γι' αυτό το σκοπό χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας υπό κλίση, στην περιοχή Plataforma Solar de Almera (PSA) [100]. Εξετάστηκαν αποχρωματισμός και ανοργανοποίηση του ρύπου όπως και η μείωση του οργανικού φορτίου (TOC) . Δόθηκε έμφαση ως γνωστόν στη συγκέντρωση του

ρύπου, του καταλύτη, στο αρχικό pH αλλά και στην επίδραση ισχυρών οξειδωτικών όπως (πέραν του H_2O_2) του $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ και κάποιων άλλων ιόντων όπως Cl^- και SO_4^{2-} .



Εικόνα 1-5 c. Φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες ηλιακού φωτός [101]

Οι αντιδραστήρες της εικόνας 1-4c, βρίσκουν σήμερα εφαρμογή σε πιλοτική κλίμακα στην περιοχή Plataforma Solar de Almeria (PSA) στην οποία εκτός των άλλων δραστηροποιείται ομάδα ερευνητών του Ινστιτούτο έρευνας ηλιακής ενέργειας GmbH, Hammeln/Emmerthal (ISFH) [101].

Συγκριτική μελέτη ανοργανοποίησης του μη βιοαποικοδομήσιμου ρύπου p-nitrotoluene-o-sulfonic acid (p-NTS) σε πιλοτική κλίμακα τόσο με την ομογενή φωτοκατάλυση (photo-Fenton) όσο και με την ετερογενή φωτοκατάλυση [100] (με δύο τύπους αντιδραστηρίων Helioman και Σταθερής κλίνης) έδειξε ότι :

- η ετερογενής φωτοκατάλυση (μέσω TiO_2) θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στο στάδιο της προεπεξεργασίας και να ακολουθήσει η βιολογική διαδικασία επεξεργασίας και ότι

- η απόδοση του αντιδραστήρα σταθερής κλίσης έχει τριπλάσια απόδοση εξ αιτίας της ευνοϊκής συμβολής της τεχνητής κλίσης του αντιδραστήρα Helioman στον ανασυνδυασμό των ζευγών ηλεκτρονίων (e^-) και οπών (h^+)

Σε συγκεκριμένο αναπτυξιακό πρόγραμμα, Νερό – Ηλιακή φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτων εργοστασίου χάρτου, οι ερευνητές του ινστιτούτο της Κολωνίας στην Γερμανία, German Aerospace Center DLR και το Univesidale Federal de Uberlândia αναλύουν τις πιθανότητες επεξεργασίας αποβλήτων επεξεργασίας χάρτου με την βοήθεια της ηλιακής φωτοκαταλυτικής δράσης κατ' εντολή της βραζιλιάνικης βιομηχανίας χάρτου VCP. Η ανοργανοποίηση της λυγνίνης, που είναι ένα βιοπολυμερές, αποτελεί ως γνωστόν τεράστιο πρόβλημα στην βιομηχανία χάρτου. Τα αποτελέσματα εν τούτοις ήταν ενθαρρυντικά για την φωτοκατάλυση με την βοήθεια του ημιαγωγού καταλύτου TiO_2 , και της ηλιακής ακτινοβολίας, μιας οικολογικού προσανατολισμού τεχνολογίας προς λύση του προβλήματος αυτού [90].

Σύγκριση της UV/TiO_2 με ενζυμική μέθοδο και μέθοδο οζονισμού έδειξε πλήρη αποχρωματισμό και αδρανοποίηση διαλύματος Reactive blue 19 μετά από 60m in κατεργασίας (125 W λάμπα, pH 7, 100 mg/L TiO_2 ή ZnO με οξυγόνο), ενώ ο οζονισμός κατάφερε μόνο αποχρωματισμό και η ενζυμική μέθοδος (*Phanerochaete chrysosporium*) μόλις 30% αποχρωματισμό [102]. Αναφορικά μ' αυτούς τους δύο καταλύτες οι ερευνητές ισχυρίζονται [103] ότι στην ανοργανοποίηση του ρύπου 2-phenylphenol ο καταλύτης ZnO είναι κατά κάτι λιγότερο αποτελεσματικός από τον TiO_2 .

Άλλες ερευνητικές ομάδες εργάζονται στο πεδίο εφαρμογής της κατάλληλης πηγής φωτός (τεχνητό ή ηλιακό φως), [55,104,105], χρησιμοποιώντας τόσο απόβλητα βαφείων

[106] όσο και βιομηχανικές βαφές σαν μοντέλο, με σχετική περιπλοκότητα στη δομή των [107,108].

Η φωτοκαταλυτική διαδικασία απεδείχθη πολύ αποτελεσματική στον αποχρωματισμό υδατικών διαλυμάτων ποικίλων βιομηχανικών βαφών [108] όπως : Orange II, Orange G, Congo Red, Indigo Carmine, Crystal Violet, Malachite Green, Remazol Blue and Methyl Yellow. Ο καταλύτης TiO_2 τύπου P25 Degussa βρίσκεται αρχικά υπό μορφή αιωρήματος σε όξινο περιβάλλον ($\text{pH}=3$) και κατόπιν μεταφέρθηκε πάνω σε γυάλινη πλάκα σε μια κατάλληλη διαδικασία. Το αποτέλεσμα ήταν ο πλήρης αποχρωματισμός του διαλύματος, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι πριν την ακτινοβολία διαπιστώθηκε ήδη μια μείωση της αρχικής συγκέντρωσης, λόγω της προσρόφησης της βαφής επί της επιφάνειας του καταλύτη. Η προσθήκη του H_2O_2 βελτίωσε την ταχύτητα αποχρωματισμού αισθητά εκτός από την περίπτωση της βαφής Indigo carmine.

Κατά την επεξεργασία φωτοκαταλυτικής ανοργανοποίησης (UV/TiO_2) της βαφής acid red 14 [109], σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου έπαιξαν οι παράγοντες, όπως συγκέντρωση της βαφής, κατάλληλες ποσότητες του H_2O_2 και TiO_2 και το pH . Να σημειωθεί ότι οι παράγοντες όπως UV και TiO_2 είχαν μια αμελητέα επίδραση, όταν επιδρούσαν μεμονωμένα. Στη συνέχεια η ανοργανοποίηση γίνεται εμφανής μέσω των φασμάτων που ελήφθησαν στην ορατή περιοχή. Η σταδιακή μείωση των κορυφών της AR14 σε $\lambda_{\text{max}}=515\text{nm}$, αφενός δείχνει μια ραγδαία ανοργανοποίηση, αφετέρου τονίζει με έννοια το χαρακτηριστικό διπλό δεσμό των βαφών τύπου azo.

Άλλη ενδιαφέρουσα μελέτη [110] αποτελεί η ανοργανοποίηση ουσιών τύπου reactive που, αν και παρόμοιας δομής, οι διαφορετικοί υποκαταστάτες (καρβοξυλομάδες και σουλφομάδες) επιδρούν διαφορετικά στην αποδόμηση των ουσιών. Μία μείωση των τιμών COD είναι ενδεικτικές για την αποδόμηση του ρύπου.

Η κινητική συμπεριφορά μέσω UV ακτινοβολίας και αιωρήματος TiO_2 μελετήθηκαν διεξοδικότερα από άλλη ομάδα ερευνητών [111]. Παράμετροι, όπως συγκέντρωση H_2O_2 , καταλύτου TiO_2 καθώς και η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου ελήφθησαν ιδιαίτερα υπόψη. Ο ρυθμός ανοργανοποίησης του H_2O_2 ήταν ανάλογος της έντασης της ακτινοβολίας και ανάλογος με την αύξηση της συγκέντρωσης του TiO_2 μέχρι το σημείο κορεσμού. Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου φαίνεται ότι είναι αμελητέα.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση (PCO) της μονοαζο βαφής Procion Red MX-5B [112] εξετάστηκε κάτω από ποικίλες φυσικοχημικές συνθήκες. Η ανοργανοποίηση μέσω της προαναφερθείσας μεθόδου αυξήθηκε κατόπιν επαύξησης της έντασης της UV ακτινοβολίας, της συγκέντρωσης του TiO_2 και του H_2O_2 , αλλά παρεμποδίζονταν με εκείνη της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής. Επηρεάζονταν δε πολύ παράδοξα από το pH του διαλύματος. Σε pH 10 και συγκέντρωσης TiO_2 , 100mg/L, απουσία H_2O_2 , εμφανίσθηκε ο υψηλότερος ρυθμός αντίδρασης. Ωστόσο σε συγκέντρωση του TiO_2 500mg/L και 10 mM του H_2O_2 , η αντίδραση ήταν γρηγορότερη σε αρχικό pH διαλύματος 3–5. Οι βέλτιστες συνθήκες που επικράτησαν κατά την ανοργανοποίηση, υπό μια ένταση της ακτινοβολίας που ανέρχονταν στα 17 mW/cm², ήταν: συγκέντρωση του TiO_2 500 mg/L, αρχική συγκέντρωση του H_2O_2 10 mM; αρχικό pH διαλύματος 5.0. Εξετάζοντας τις τιμές του TOC κάτω απ' αυτές τις συνθήκες, βρέθηκε ότι η βαφή αποικοδομείται στο 90% μέσα σε 80 min. Ως εκ τούτου, το παραμένον μικρό έστω επίπεδο του TOC παραπέμπει στην υπόθεση ότι δεν επέρχεται πλήρης ανοργανοποίηση μέσω της μεθόδου αυτής (PCO) και ότι επιπλέον με το τέλος της αντίδρασης μπορεί και να υφίσταται και μια μικρή συσσώρευση μη αποδομήσιμων ουσιών.

Τα πειράματα για τον αποχρωματισμό υδατικού διαλύματος της εμπορικής βαφής Remazol Red RR [113], τύπου azo-reactive έγιναν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου από χαλαζία και ποικίλων φωτοκαταλυτών σε μορφή αιωρήματος. Ο ZnO επέδειξε ελαφρώς

υψηλότερη δραστηριότητα απ' ό τι ο TiO_2 . Αξιολογώντας την φωτοκαταλυτική ικανότητα του πρώτου καταλύτη, κάτω από ποικίλες συνθήκες βρέθηκε: α) Το ελάχιστο φορτίο αυτού είναι 0,5 gr/L, ενώ μια συνεχόμενη αύξηση αυτού ενισχύει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Ωστόσο μόνο μέχρι ένα βέλτιστο σημείο, καθώς μετά απ' αυτό το σημείο γίνεται αισθητή η επίδραση του φαινομένου του σκεδασμού από κόκκους του καταλύτη. Επιπλέον η επίδραση του φορτίου του καταλύτη σε χαμηλές συγκεντρώσεις της βαφής, είναι ισχυρότατη. β) Η μέγιστη αποδοτικότητα αποχρωματισμού στην εν λόγω βαφή βρίσκεται σε $\text{pH} = 10$. Το μηδενικό σημείο στην φόρτιση του καταλύτη αντιστοιχεί στο 9.0, ενώ πάνω απ' αυτό φορτίζεται αρνητικά, μέσω της προσρόφησης των OH^- ιόντων. Αυτό συνεπάγεται παραγωγή ελευθέρων ριζών του OH^\cdot , το βασικό οξειδωτικό μέσο που ευθύνεται για τον αποχρωματισμό μέσω αυτής της μεθόδου. γ) Η αποτελεσματικότητα του αποχρωματισμού είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την αρχική συγκέντρωση της βαφής. Μία αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής έχει σαν αποτέλεσμα την επίσης αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας της βαφής επί της επιφάνειας του καταλύτη, ενώ συγχρόνως μειώνεται η παραγωγή ελευθέρων ριζών του OH^\cdot , επί της ίδιας πλευράς της επιφάνειας, λόγω της παρεμπόδισης της προσρόφησης ποσότητας ιόντων OH^- . Επιπλέον, το μήκος διείσδυσης φωτονίων στο διάλυμα μειώνεται, σύμφωνα με το νόμο του Lambert –Beer, με αποτέλεσμα την μικρότερη προσρόφηση φωτονίων επί των μορίων του καταλύτη.

Ο συνδιασμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με ένα φθινό ημιαγώγιμο [114] υλικό όπως το TiO_2 , το οποίο είναι τελείως αδρανές χημικά και βιολογικά, προσφέρει μία "καθαρή" τεχνολογία οξειδωτικής καταστροφής των διαφόρων τοξικών οργανικών ουσιών που συναντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα. Σε πιλοτική κλίμακα μελετήθηκε η χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας για τον αποχρωματισμό αποβλήτων, σύνθεσης έξι διαφορετικών εμπορικών συνθετικών βαφών. Χρησιμοποιήθηκαν παράλληλα συνδεδεμένοι αντιδραστήρες

τύπου CPC με διαπερατούς σωλήνες στην ηλιακή ακτινοβολία. Η μελέτη αποδόμησης μέσω της φωτοκαταλυτικής μεθόδου διεκπεραιώθηκε, χρησιμοποιώντας τις επονομαζόμενες παραμέτρους Taguchi. Σύμφωνα μ' αυτή την μεθοδολογία, η αντίδραση έγινε υπό διαφορετικές συνθήκες ροής του αποβλήτου και διαφορετικών συγκεντρώσεων σε H_2O_2 και διαφορετικές τιμές του pH. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, όλες οι βαφές αποδομούνται επιτυχώς μέσω της φωτοοξειδωσης. Ιδιαίτερη επιτυχία εμφανίζουν τα απόβλητα υπό γρήγορη ροή αλκαλικού περιβάλλοντος και υψηλής συγκέντρωσης του H_2O_2 . Ο αποχρωματισμός των αποβλήτων επήλθε έπειτα από 55min χρόνο λειτουργίας.

Οι ερευνητές αυτής της εργασίας ασχολήθηκαν με την φωτοκαταλυτική ανοργανοποίηση του εμπορικού αζωχρώματος, Remazol Red F-3B, [115].

Επιπροσθέτως, στην επίδραση των ήδη γνωστών παραμέτρων (pH, συγκέντρωση βαφής και καταλύτου, έντασης ακτινοβολίας καθώς και χρόνος έκθεσης του χρωστικού διαλύματος) οι ερευνητές αυτής της εργασίας διερευνούν και διαπιστώνουν ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ημιαγωγού σαν συνάρτηση της UV ακτινοβολίας, σχετίζεται με το διάχυτο φάσμα απορρόφησης που αντικατοπτρίζει την δομή του ημιαγωγού. Μια σύγκριση των δύο καταλυτών σε μήκος κύματος 365 nm, ο ZnO υπερέρχει του TiO_2 , του οποίου η απόδοση αυξάνει σε μήκος κύματος 254 nm. Ωστόσο, από την σκοπιά της μείωσης του TOC η απόδοση του TiO_2 γενικά είναι καλύτερη από εκείνη του ZnO ασχέτως του μήκους κύματος της UV ακτινοβολίας.

Στην επίλυση του προβλήματος έρχονται να συμβάλλουν μια σειρά από συγκριτικές μελέτες [116,117] των φωτοοξειδωτικών μεθόδων. Κριτήρια αποδοτικότητας αποτελούν για όλες οι τιμές του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) καθώς και οι απαιτούμενοι χρόνοι αποχρωματισμού. Συγκεκριμένα η οζονόλυση [116], από τις υπόλοιπες εφαρμοζόμενες μεθόδους (H_2O_2 /UV-C, TiO_2 /UV-A) σε προσομοιωμένα απόβλητα βαφείου , υπερτερεί ως

προς τον χρόνο αποχρωματισμού (σχεδόν στιγμιαίος) και ως προς τις χαμηλές τιμές TOC. Μαζί δε με την μέθοδο H_2O_2 /UV-C αποτελούν τις υποσχόμενες υποψήφιες μεθόδους για επεξεργασία αποβλήτου σε βιομηχανική κλίμακα. Η τελευταία μέθοδος, TiO_2 /UV-A, έδειξε να εξελίσσεται αργά, αν και επιφέρει επίσης πλήρη αποχρωματισμό και αναφορικά με τα έξοδα λειτουργικότητας θα ήταν ανταγωνιστική, μόνο αν η φωτεινή της πηγή είχε αντικατασταθεί από την ηλιακή ενέργεια. Σ' άλλο σημείο της βιβλιογραφικής αναφοράς [104], μεταξύ των φωτοξειδωτικών μεθόδων UV_C/O_3 , UV_C/H_2O_2 , UV_A/TiO_2 και $UV_C/H_2O_2/Fe^{2+}$ ($UV_C/Fenton$) που εφαρμόστηκαν σε προσομοιωμένα και πάλι απόβλητα βαφείου αλλά και του οργανικού ρύπου 4-χλώροφαινόλη (4-CP) η σειρά αποδοτικότητας ήταν :

$$UV_C/H_2O_2/Fe^{2+} (UV_C/Fenton) > UV_C/O_3 > UV_C/H_2O_2 = UV_A/TiO_2 .$$

Η ερευνητική ομάδα [117], που επεξεργάστηκε κι' αυτή απόβλητα βαφείου με τις κάτωθι φωτοξειδωτικές μεθόδους UV_C/H_2O_2 , H_2O_2/O_3 , και H_2O_2/Fe^{2+} , κατέληξε ότι και οι τρεις μέθοδοι επέφεραν πλήρη ή σχεδόν πλήρη αποχρωματισμό, τονίζοντας ότι:

- ✓ Η μέθοδος Fenton είναι γρήγορη και οικονομική μόνο που μειονεκτεί ως προς το πρόβλημα της μεταφοράς «λάσπης» στο τέλος της διεργασίας
- ✓ Και η UV_C/H_2O_2 όσο και φιλική να είναι προς το περιβάλλον (δεν δημιουργεί «λάσπη» ,δεν χρειάζεται επιπρόσθετα χημικά μέσα και δεν μολύνει περαιτέρω με την δημιουργία ενδιάμεσων περισσότερο τοξικών προϊόντων εκείνων των αρχικών) εξακολουθεί να είναι αναποτελεσματική εξ αιτίας εξόδων επένδυσης και λειτουργικότητας. Έτσι κρίνεται απαραίτητη μια περαιτέρω έρευνα μεταξύ των λεγομένων Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (AOPs) και άλλων μεθόδων όπως βιολογικών επεξεργασιών.

Σήμερα, μεταξύ των προτιμώμενων επιλογών στην επεξεργασία αποβλήτων συγκαταλέγονται επίσης οι μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας. Πρόκειται για σχετικά ανέξοδες μεθόδους, αφού τα έξοδα λειτουργίας των είναι χαμηλά και επιπλέον τα τελικά, σχεδόν πλήρως αποικοδομήσιμα, προϊόντα των δεν είναι τοξικά. Μεταξύ αυτών, οι διαδικασίες αερόβιας ενεργούς ιλύος χρησιμοποιούνται ευρέως αποτελώντας την κύρια επεξεργασία τόσο στα βιομηχανικά απόβλητα με διάφορα είδη βαφών (mixed textile) όσο και δημοτικά[17]. Παρόλα αυτά, αποδείχθηκε ότι είναι αναποτελεσματικές στην επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν συνθετικές βαφές (ιδιαίτερα σε εκείνες του τύπου reactive και τις ανιονικές (anionic) ευδιάλυτες στο νερό) εξ αιτίας της μεγάλης των ανθεκτικότητας που παρουσιάζουν. Η διαδικασία μειώνει σημαντικά το COD, ενώ είναι σχεδόν αναποτελεσματική στην απομάκρυνση του χρώματος. Η πολύ μικρή βιοαποικοδομησιμότητα που παρουσιάζουν οι βαφές σε συνδυασμό με την προσρόφηση αυτών πάνω στην βιομάζα (biomass), φαίνεται να αποτελούν τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης του χρώματος. Εναλλακτικά, για τον αποχρωματισμό τύπου reactive και άλλες ευδιάλυτες στο νερό βαφές μπορεί να εφαρμοστεί η αναερόβια μέθοδος ανοργανοποίησης (όπου οι περισσότεροι τύποι βαφών κάτω από αναερόβιες συνθήκες αποικοδομούνται εν μέρει, αν και λιγότερο πρόθυμα απ' ό τι οι τύπου azo) [10,34,118-120].

Στην περίπτωση με ένα αναερόβιο /αερόβιο SBR σύστημα (Sequencing batch reactor) [121] και με βαφές διαφορετικών δομών, τύπου reactive , στο αναερόβιο στάδιο επήλθε επίσης αποχρωματισμός εν μέρει , που όμως αργότερα στο αερόβιο στάδιο και υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός ολοκληρώθηκε, ενώ οι βαφές αποικοδομήθηκαν περαιτέρω σε λιγότερο βλαβερές ουσίες. Η μέθοδος, όμως, μειονεκτεί στο γεγονός ότι η οξειδωτική δράση του συστήματος H_2O_2/Fe^{2+} μειώνεται δραστικά από τη στιγμή της μετατροπής του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενές.

Ωστόσο έναν αποδοτικότερο τρόπο αποτελεί η μέθοδος της photo-Fenton [122], η οποία οδηγεί σε ελάττωση του οργανικού φορτίου . Πρόκειται για την επίδραση της UV-VIS ακτινοβολίας επί του συμπλόκου του οξαλικού σιδήρου και του H_2O_2 . Η ακτινοβολία του συμπλόκου του οξαλικού σιδήρου σε όξινο περιβάλλον προκαλεί έκλυση CO_2 και ιόντα Fe^{2+} (σε ελεύθερη μορφή ή μορφή συμπλόκου) τα οποία σε συνδυασμό με H_2O_2 παρέχουν μια συνεχόμενη πηγή του αντιδραστηρίου Fenton. Η απαιτούμενη ενέργεια, όμως, για τον ίδιο όγκο επιλεγμένων αποβλήτων βρίσκεται κατά το 20% υψηλότερα του photo-Fenton συστήματος . Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής έναντι των άλλων UV- μεθόδων οφείλεται :

- ✓ Στην απορρόφηση του συμπλόκου του οξαλικού σιδήρου σε μήκος κύματος της περιοχής 200-400 nm , που θεωρείται ακόμη αποδοτικότερη από εκείνη της UV-VIS ακτινοβολίας [122].
- ✓ Στην κβαντική απόδοση του Fe^{2+} στην περιοχή του ορατού φωτός που είναι ~ 1.24 (300 nm) και 0.84 (500 nm) έναντι εκείνης του Fe^{2+} με την μέθοδο Fenton (από 0,14 στα 313 nm στα 0,017 στα 360 nm).
- ✓ Στην αποτελεσματικότερη αντιμετώπιση των υδάτινων αποβλήτων που περιέχουν αρωματικές ενώσεις των οποίων τα υδρόξυ παράγωγα, απορροφώντας έντονα στο ίδιο μήκος κύματος με το H_2O_2 και το Fe^{2+} , οδηγούν σ' ένα πολύ μικρό ρυθμό καταστροφής των μητρικών (αρχικών) των μορίων

Όλα, όσα προαναφέρθηκαν, στοχεύουν σε μια αύξηση της απόδοσης στην περιοχή του ορατού φάσματος και επομένως αξιοποιώντας την ηλιακή ενέργεια προσβλέπουν :

- ✓ στην επανεργοποίηση του καταλύτη (Fe^{2+}) με σκοπό την οξειδωση οργανικών ενώσεων που συναντάμε στα υγρά απόβλητα , στον αέρα και στο έδαφος (πχ. Βαφές ουσίες , τοξικές και γενικά μη βιοαποικοδομήσιμες χημικές ουσίες) και
- ✓ στην σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων.

Ομάδα ερευνητών [16], εφήρμοσε προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους πάνω σε υδατικά διαλύματα των διαθέσιμων εμπορικών βαφών Remazol Black B και Remazol Turquoise Blue G 133, του τύπου reactive, συγκεκριμένα την φωτοκαταλυτική μέθοδο σε ημιαγώγιμη σκόνη του TiO_2 , και όπως φωτοενεργοποιούμενες και μη αντιδράσεις Fenton/Fenton-like. Η τυπική για πραγματικά απόβλητα βαφείων συγκέντρωση της βαφή Remazol Black B αποχρωματίστηκε πλήρως σε UV 254 nm σε εύλογο χρονικό διάστημα, ενώ οι τιμές του COD και TOC κυμαίνονταν στις περιοχές 77-98% και 51-86%, αντίστοιχα. Η photo-Fenton αντίδραση, όμως, απεδείχθη πολύ καλύτερη και μάλιστα κατά 20 φορές γρηγορότερη της φωτοκαταλυτικής. Η ανοργανοποίηση της Remazol Black B έδειξε να συμφωνεί με το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinselwood. Ωστόσο το υδατικό διάλυμα της βαφής Remazol Turquoise Blue G 133, δεν κατόρθωσαν να το αποχρωματίσουν αλλά ούτε να μειώσουν το COD σ' αυτό, καμία από τις προαναφερθείσες τεχνικές, λόγω της μειωμένης προσρόφησης της βαφής στην επιφάνεια του καταλύτη ή της δημιουργίας συμπλόκων κατά την εξέλιξη της αντίδρασης.

1.7 Συνδυασμός Μεθόδων

Οι συνδυασμένες τεχνικές αποτελούν μια εναλλακτική πρόταση και σχεδόν τείνει με τον καιρό να αποδειχθεί μονόδρομος στην προσπάθεια που καταβάλλεται από ερευνητές για την ανάπτυξη μεθόδων κατεργασίας αποβλήτων χρωμάτων, οι οποίες θα αδρανοποιούν πλήρως το απόβλητο. Η αξιοποίηση των πλεονεκτημάτων διαφόρων τεχνικών για μια

ολοκληρωμένη κατεργασία μπορεί να αποδειχθεί πολύ σημαντικό εργαλείο υπό την προϋπόθεση να μην αυξάνει υπερβολικά το κόστος της λειτουργίας και εγκατάστασης (πάγιο κόστος).

Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα επεξεργασίας με χρήση συνδυασμένων τεχνολογιών δίνονται πιο κάτω. Οι μελέτες καλύπτουν το πεδίο των βιομηχανικών αποβλήτων από κλωστοϋφαντουργεία, όπου διάφοροι συνδυασμοί ΠΟΜΑ και βιολογικής επεξεργασίας χρησιμοποιούνται για την πλήρη ανοργανοποίηση

Σε έγχρωμα μη αποδομήσιμα, απόβλητα υψηλής αλατότητας, με τιμές του λόγου BOD₅/COD χαμηλότερες του 0,4 εφαρμόστηκαν οι μέθοδοι Fenton καθώς και εκείνη της προσρόφησης επί του ενεργού άνθρακα με ικανοποιητικά αποτελέσματα [123]. Η βέλτιστη τιμή pH του διαλύματος ήταν 3.0 και ο λόγος H₂O₂:FeSO₄ · 7H₂O was 7:35. Ο λόγος BOD₅/COD αρχικά αυξήθηκε στο 0,432 και 0,31 από 0,06 για την μέθοδο Fenton και την προσρόφηση επί του ενεργού άνθρακα, αντίστοιχα. Έπειτα, όμως, από ένα απαιτούμενο χρονικό διάστημα για την τέλεια προσαρμογή των μικροοργανισμών στις τοξικές συνθήκες του διαλύματος, η μέθοδος απέδωσε κάτω από τις υψηλές τιμές του COD και την επίσης υψηλή αλατότητα του διαλύματος. Επιπροσθέτως, εξετάστηκε η αποδοτικότητα του συστήματος με την Fenton αντίδραση στο τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας προς ολοκλήρωση της προσπάθειας αυτής. Συμπερασματικά, οι ερευνητές κατέληξαν ότι για μια διαδικασία επεξεργασίας αποβλήτων, που εμπεριέχει την χημική οξείδωση, τον ενεργό άνθρακα, σταθεροποιημένο σύστημα βιολογικής επεξεργασίας και την αντίδραση Fenton σαν τελικού σταδίου επεξεργασία, μπορεί να αποβεί χρήσιμη σε έγχρωμα απόβλητα που έχουν υψηλή αλατότητα και μη αποικοδομήσιμο οργανικό φορτίο.

Στην περαιτέρω εμβάθυνση της συνδυαστικής μεθόδου, φωτοχημικής μεθόδου με όζον ακολουθούμενη από βιολογική διαδικασία αναφέρθηκαν κάποιοι άλλοι ερευνητές [124].

Συγκεκριμένα, αναφέρουν ότι η επίδραση της οζονόλυσης στις τιμές του COD και η σταθερά αντίδρασης (K_{ap}), είναι καθοριστικοί για μια περαιτέρω βιολογική επεξεργασία. Η έκταση της εφαρμογής του όζοντος επηρεάζει σημαντικά την εναπομένουσα ποσότητα σε οργανικό φορτίο στα απόβλητα. Οπωσδήποτε, όμως, η χρήση του όζοντος δεν αποτελεί μετρήσιμη σχέση που θα καθόριζε την μετέπειτα κύρια βιολογική διαδικασία.

Η εφαρμογή της φωτοχημικής μεθόδου photo-Fenton, σαν προ-επεξεργασία σε μια ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία σε πολύ ανθεκτικά, μη βιοαποικοδομήσιμα (υπό τον γνωστόν όρο Zahn-Wellens), απόβλητα εργοστασίου στη Νότια Γαλλία [125] αποσκοπούσε στην εξαγωγή συμπερασμάτων, αναφορικά με την εξέλιξη της βιοανοργανοποίησης των αποβλήτων, έπειτα από μια απόδοση αποικοδόμησής των γύρω στο 40 και 70% μέσω φωτοχημικής οξειδωσης που προηγήθηκε. Ωστόσο διαπιστώθηκε (μέσω των αναλυτικών μεθόδων UV-VIS και HPLC) ότι οι ενδιάμεσες αρωματικές ενώσεις που εντοπίστηκαν εξ αρχής και καθιστούσαν τα απόβλητα μη βιοαποικοδομήσιμα, παραμένουν και έπειτα από επεξεργασία με την photo-Fenton μέθοδο, οπότε καθιστούν την επιπλέον βιολογική επεξεργασία αναποτελεσματική.

Σε μια άλλη εργασία [126] αντιπαρατίθενται δύο τρόποι συνδυασμένων επεξεργασιών για απόβλητα κλωστοϋφαντουργείου και συγκρίνεται ο βαθμός αποχρωματισμού και η μείωση του DOC που επιτεύχθη μέσω οζονισμού και αερόβιας επεξεργασίας (2 σκέλη επεξεργασίας) μ' αυτόν που προέκυψε από την προσθήκη μιας αερόβιας προ-επεξεργασίας, ακολουθούμενη από άλλη αναερόβια που προστέθηκαν στη συνδυασμένη επεξεργασία οζονόλυσης-βιοχημικής (4 σκέλη επεξεργασίας). Αν και η βιολογική επεξεργασία καταφέρνει 70% αποχρωματισμό, το απαιτούμενο ποσό όζοντος ήταν παρόμοιο και στις δύο περιπτώσεις, προκειμένου να επιτύχουν υψηλό βαθμό αποχρωματισμού και μείωση του DOC. Και στις δύο περιπτώσεις η οζονόλυση αυξάνει την βιοαποδόμηση στην

ακολουθούμενη αερόβια επεξεργασία, παρόλο που για πετύχει μια ολική μείωση του DOC >80%, απαιτείται μια συγκεκριμένη προσρόφηση του όζοντος, γύρω στα $\sim 6 \text{ g O}_3/\text{gDOC}_0^{-1}$, ενώ >50% της μείωσης του DOC επιτεύχθη στην οζονόλυση. Κατά την σύγκριση των δύο διαδικασιών αναφορικά με το κόστος λειτουργίας, η των τεσσάρων σταδίων επεξεργασία θα μπορούσε να μειώσει το κόστος μόνο με μια μείωση της απαιτούμενης προσρόφησης του όζοντος σε λιγότερο από $2 \text{ g O}_3/\text{gDOC}_0^{-1}$.

Τεχνολογίες χημικής οξείδωσης συχνά εφαρμόζονται προς επεξεργασία πολύπλοκων βιομηχανικών απόβλητων, που δεν είναι αποικοδομήσιμα μέσω συμβατικών μεθόδων. Ο ρόλος της χημικής οξείδωσης εξαρτάται από το είδος των αποβλήτων και του επιθυμητού βαθμού επεξεργασίας. Στην περίπτωση της επί μέρους αποκατάστασης των αποβλήτων, η χημική οξείδωση αποσκοπεί στην επιλεκτική απομάκρυνση των πιο επικίνδυνων ρύπων μετατρέποντάς τους σε ενδιάμεσα βιολογικά επεξεργάσιμες ουσίες [127]. Συνδυάζοντας την προ-επεξεργασία των αποβλήτων μέσω της χημικής οξείδωσης και την μετέπειτα βιολογική επεξεργασία, επιτυγχάνεται μια αύξηση της ολικής ανοργανοποίησης συγκριτικά προς κάθε μία από αυτές τις τεχνικές μεμονωμένα. Η εργασία αυτή συνιστά την δέουσα προσοχή σε σημαντικές απόψεις που άπτονται

Για βιομηχανικά απόβλητα, μη αποδομήσιμα (αρχική τιμή του TOC γύρω στα 500 mg/L) έγινε μία συνδυασμένη προσπάθεια των μεθόδων photo-Fenton και βιολογικής επεξεργασίας [128] με σκοπό την βιομηχανική εφαρμογή των αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα της πιλοτικής κλίμακας εφαρμογής αναφέρουν ότι μια αύξηση της βιοαποδόμησης οφείλεται στην απομάκρυνση των επιβλαβών ουσιών μέσω συγκεκριμένου χρόνου ακτινοβολίας και κατανάλωσης H_2O_2 , διατηρώντας ένα pH διαλύματος ίσο με 2,8 και προσθέτοντας κατάλληλη ποσότητα ιόντων δισθενούς σιδήρου, Fe^{2+} . Βασίζομενη στα αποτελέσματα της πιο πάνω εφαρμογής, σχεδιάστηκε βιομηχανικός χώρος έκτασης 100 m^2 με

CPC αντιδραστήρες και δυνατότητα επεξεργασίας αποβλήτων χωρητικότητας 250 l/h. Το ηλιακό σύστημα στην photo-Fenton αντίδραση, σαν προηγούμενη μέθοδος επεξεργασίας, αποδόμησε τα απόβλητα σε βαθμό ικανοποιητικό για περαιτέρω βιολογική επεξεργασία. Τα πρώτα αποτελέσματα της πιλοτικής εφαρμογής αναφέρουν ότι, επίσης, κάτω από τις ίδιες συνθήκες (pH και κατανάλωσης H₂O₂), είναι εφικτή η αποδόμηση αποβλήτων χωρητικότητας 500l/h, με μία μέσου όρου ακτινοβολία που ανέρχεται στα 22.9 W/m².

Κεφάλαιο 2 Θεωρητικό Υπόβαθρο των Τεχνολογιών Αντιρύπανσης

2.1 UV-Ακτινοβολία – Φωτοαντιδράσεις

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι η απαιτούμενη ενέργεια για την μετατροπή χημικών ενώσεων προσφέρεται υπό τη μορφή ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός ή UV-ακτινοβολίας. Σημαντικό ρόλο παίζει το μήκος κύματος λ του φωτός για την ποσότητα της ενέργειας που καταναλώνεται.

Η ταχύτητα αντιδράσεων φωτοοξειδωσης με ηλεκτρονική διέγερση εξαρτάται από την απορρόφηση του μέσου, τη κβαντική απόδοση της διαδικασίας, το μήκος κύματος της διέγερσης και από την συγκέντρωση του διαλυμένου μοριακού οξυγόνου.

Ανάλογα με το τμήμα του UV-φάσματος που χρησιμοποιείται για τη διέγερση των μορίων, η φωτόλυση διακρίνεται σε αυτή των 210-230 nm, των 253.7 nm, των 313-367 nm και της πολυχρωματικής ακτινοβολίας των 254-400 nm. Πρόκειται ουσιαστικά για την αξιοποίηση των περιοχών UV-B και UV-A του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, για τις οποίες χρησιμοποιούνται ειδικοί λαμπτήρες εκκενώσεως. Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία τα 253.7 nm μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά στην περίπτωση των αρωματικών υδρογονανθράκων, ενώ για τους αντίστοιχους χλωριωμένους αλειφατικούς αναγκαία είναι η ακτινοβολία των 210-230 nm. [129]

Οι φυσικές ιδιότητες της UV-ακτινοβολίας, όπως σε όλες τις ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες άλλωστε, συνίσταται τόσο σαν ενέργεια κυμάτων όσο και σαν ενεργειακά

σωματίδια (φωτόνια). Ως εκ τούτου ισχύουν για την UV-ακτινοβολία οι βασικοί κανόνες της οπτικής δηλ. αντανάκλαση, διάχυση, διάδοση [130-132].

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία χαρακτηρίζεται γενικά από το μήκος κύματος λ και την συχνότητα ν

$$\nu \cdot \lambda = c_0 \quad (2-1) \quad (2-1)$$

ν = συχνότητα ακτινοβολίας σε s^{-1}

λ = μήκος κύματος ακτινοβολίας σε m (συνήθως σε nm)

C_0 = ταχύτητα φωτός στο κενό ($2.9979.108 \text{ m.s}^{-1}$)

Σύμφωνα με τον Plank τα σώματα εκπέμπουν ενέργεια υπό μορφή συγκεκριμένων πακέτων και όχι συνεχόμενα. Κάθε τέτοιο πακέτο ενέργειας αποτελεί το λεγόμενο ενεργειακό κβάντο και περιγράφεται με τον τύπο του Plank ακολούθως :

$$E = h \cdot \nu \quad (2-2)$$

E = ενέργεια των κβάντων φωτός σε J

h = σταθερή Plank ($6,6256.10^{-34} \text{ J.s}$)

Από τις σχέσεις (2-1) και (2-2) δύναται να υπολογισθεί η ενέργεια που αντιστοιχεί σε κάθε μήκος κύματος.

Στον πίνακα 2-1, περιγράφεται η ενέργεια που αντιστοιχεί στα διαφορετικά μήκη κύματος της UV-ακτινοβολίας.

Μήκος κύματος	ενέργεια φωτονίων	
<u>σε nm</u>	<u>σε eV</u>	<u>σε KJ.mol⁻¹</u>
100	12,4	1196
200	6,19	598
254	4,88	471
280	4,43	427
315	3,94	380
365	3,4	328
380	3,26	315

Πίνακας 2-1. Ενέργεια του UV-φωτός

Όταν ένα φωτόνιο ικανής ποσότητας ενέργειας, συναντά μια χημική ένωση τα ηλεκτρόνια διεγείρονται και μετατρέπονται σε ενεργειακές στιβάδες υψηλότερης ενέργειας. Επειδή η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας επιτρέπει την μεταφορά ηλεκτρονίων μόνο μεταξύ συγκεκριμένων ενεργειακών στιβάδων, απορροφούνται μόνο συγκεκριμένης ενέργειας κβάντα φωτός. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, οι χημικές ενώσεις να απορροφούν φως μόνο με συγκεκριμένο μήκος κύματος [132].

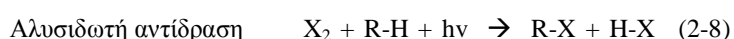
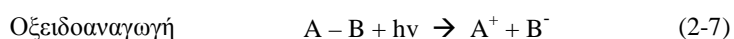
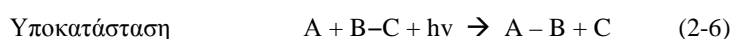
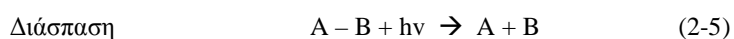
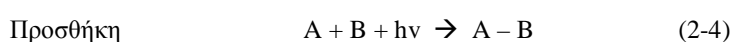
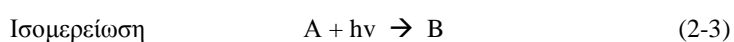
Εάν κάποιος συγκρίνει τις αναφερόμενες τιμές ενέργειας του πίνακα 2-1 με τις τιμές ενέργειας μερικών τυπικών χημικών ενώσεων (C-C : 341 KJ/mol, C-H 413 KJ/mol, H-H 436 KJ/mol, C-Cl : 328 KJ/mol), γίνεται εμφανές ότι ένα φωτόνιο σύμφωνα με την θερμοδυναμική είναι ικανό να διασπάσει μια χημική ένωση. Πολυφοριωμένες ή

πολυχλωριωμένες αλειφατικές ενώσεις μπορούν να απομακρυνθούν πλήρως με λύση του δεσμού άνθρακα-αλογόνου. Οι αντίστοιχες περιοχές του φάσματος όπου προκαλείται η διέγερση είναι < 190 nm για το δεσμό C - F και 210 - 230 nm για το δεσμό C-Cl.

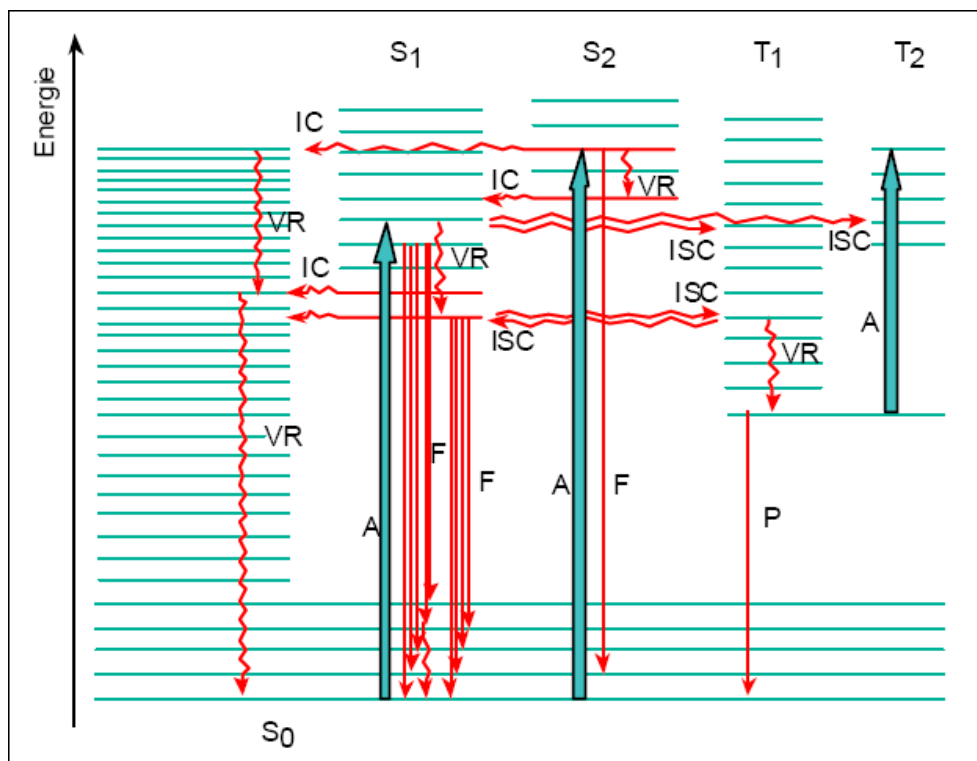
Οι διεργασίες που ακολουθούν την πρωταρχική διέγερση περιγράφονται στο διάγραμμα του Jablonski [133] (βλέπε εικόνα 2-1).

Το Διάγραμμα Jablonski δείχνει ότι παράλληλα με την επιθυμητή φωτοχημική αντίδραση λαμβάνουν χώρα και άλλες διεργασίες όπως π.χ. φθορισμός ή φωσφορισμός. Ποια διεργασία και πως θα συντελεσθεί, εξαρτάται από τις σταθερές των ταχυτήτων κάθε διεργασίας.

Εάν αρχίσει μια αντίδραση τότε μπορεί να ξεκινήσουν με φωτοχημικό τρόπο οι ακόλουθες βασικές αντιδράσεις :



ριζών



Εικόνα 2-1. Απλοποιημένο Διάγραμμα Jablonski

(συντόμευση: A=απορρόφηση, διέγερση, F=φθορισμός, P=φωσφορισμός, VR=χαλάρωση ταλαντώσεων, IC = εσωτερική μετατροπή, ISC=μετατροπές εσωτερικών συνδυασμών) [133]

2.2 Πηγές Ακτινοβολίας

Τελευταία υπάρχει ενδιαφέρον και για την αξιοποίηση του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται κάτω από τα 200 nm (Vacuum-UV, VUV) [134]. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου μπορεί να επικεντρωθεί στο ρυθμό δημιουργίας των ριζών OH[·]. Λόγω του ότι το H₂O₂ απορροφά πολύ χαμηλά στο υπεριώδες (214 nm), η

δημιουργία των ριζών παρεμποδίζεται, όταν στο διάλυμα υπάρχουν οργανικές ενώσεις που απορροφούν στην περιοχή αυτή και δρουν ως φίλτρα. Η μέθοδος αυτή είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ανάπτυξη λαμπτήρων ικανών να παράγουν τον κατάλληλο φωτισμό σε λογικό κόστος. Προς το παρόν χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για τη καταστροφή αλογονωμένων υδρογονανθράκων στην αέρια φάση. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα απευθείας διάσπαση των δεσμών της οργανικής ουσίας. Μελλοντικά ίσως μπορέσει να γίνει ανταγωνιστική αυτών που βασίζονται στις ρίζες των OH·.

Ευρεία χρήση της φωτόλυσης συναντά κανείς στην απολύμανση τόσο του πόσιμου ύδατος όσο και των επιφανειακών υδάτων και των υγρών αποβλήτων. Χρησιμοποιείται το μήκος κύματος των 253.7 nm (UV-C) το οποίο και καταστρέφει πλήρως το DNA των παθογόνων μικροοργανισμών. Η φωτολυτική απολύμανση χρησιμοποιείται ευρέως σε μονάδες μικρού και μεσαίου μεγέθους και αποτελεί την πλέον διαδεδομένη εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου.

Η απαιτούμενη ακτινοβολία για ενεργοποίηση των οξειδωτικών μέσων στις φωτοχημικές οξειδώσεις παράγεται στο εργαστήριο με τη βοήθεια αερίων που εκπέμπουν ακτινοβολία εκκένωσης. Υψηλές συγκεντρώσεις OH· μπορούν να επιτευχθούν με τη βοήθεια λαμπτήρων εκκένωσης, όπως Xe(Hg), οι οποίοι παρουσιάζουν ισχυρή εκπομπή μεταξύ των 210-240 nm. Για την φωτοκατάλυση εκτός κατάλληλων λαμπτήρων που εκπέμπουν σε μήκος κύματος χαμηλότερο των 287,5 nm, η απαιτούμενη UV-ακτινοβολία λαμβάνεται από το ηλιακό φως που πέφτει στην επιφάνεια της γης και διαθέτει άφθονα φωτόνια κατάλληλου μήκους κύματος. Βέβαια απαιτούνται εξειδικευμένοι αντιδραστήρες για την χρησιμοποίηση αυτών των φωτονίων.

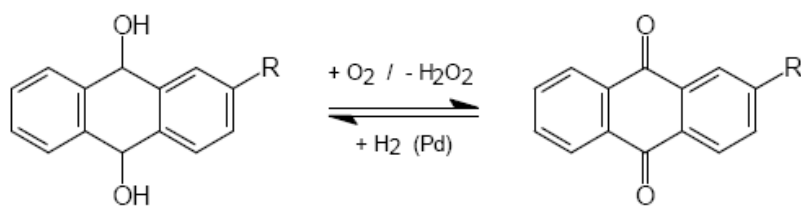
2.3 Φωτολυτική Οξείδωση με H₂O₂

Η φωτολυτική οξείδωση με UV-ακτινοβολία και H₂O₂ σαν οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται από τις αρχές του 80. Στην αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται το υψηλό οξειδωτικό δυναμικό των OH- ριζών που παράγονται από το H₂O₂ μέσω της UV-ακτινοβολίας [55, 135-137].

Παρασκευή και Ιδιότητες H₂O₂

Στην ένωση H₂O₂, η οποία ανακαλύφθηκε από τον Γάλλο χημικό Thenard, τα δύο άτομα οξυγόνου είναι ενωμένα μεταξύ τους με τον υπεροξειδικό δεσμό, απ' όπου και προέρχεται το όνομα της ένωσης.

Σήμερα η παρασκευή της ουσίας γίνεται με την λεγόμενη μέθοδο Anthrachinon (BASF). Κατ' αυτήν τη μέθοδο η ουσία ανθραϋδροκινόνη σε οργανική φάση απουδροξειλοποιείται με οξυγόνο.[βλ.αντίδραση 2-9] Εκτός του H₂O₂ σχηματίζεται και ανθρακινόνη η οποία καταλυτικά επαναυδροξειλοποιείται με H₂ σε ανθραϋδροκινόνη [133,134].



(2-9)

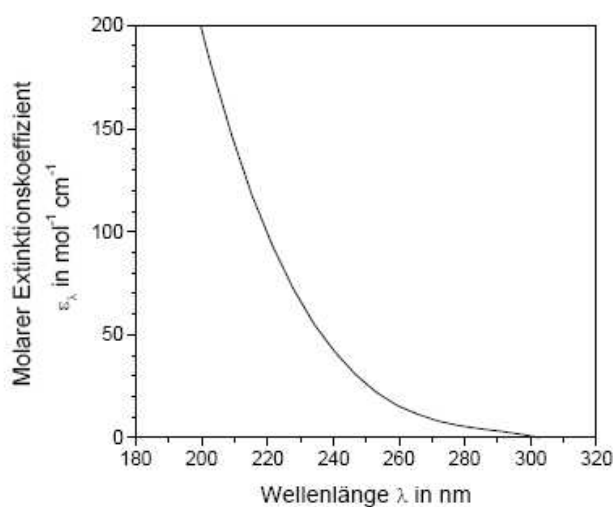
Για την επεξεργασία των αποβλήτων χρησιμοποιήθηκε το H₂O₂ σε συνδυασμό με Fe(II) την δεκαετία του 60, εάν και ο Fenton περιέγραψε αυτόν τον συνδυασμό σαν ισχυρό οξειδωτικό μέσο ήδη από το 1894 [86].

Το H₂O₂ σε καθαρή μορφή είναι υγρό άχρωμο μέχρι ελαφρώς μπλε και μέσω εξώθερμης αντίδρασης διασπάται σε νερό και οξυγόνο.



Αυτή η ιδιότητα να διασπάται μπορεί να προηγηθεί από διάφορες ουσίες που δρουν σαν καταλύτες. Γι' αυτό για την σταθεροποίηση του H₂O₂ διαλύματος χρησιμοποιούνται διάφοροι αναστολείς.

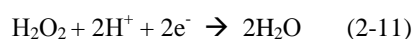
Το φάσμα απορρόφησης του H₂O₂ παρουσιάζεται στο σχήμα 2-2, όπου δίνεται ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης του υγρού H₂O₂ στην περιοχή μήκους κύματος από 200-300 nm [136].



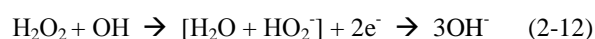
Εικόνα 2-2 Φάσμα απορρόφησης του H₂O₂ [140]

Είναι προφανές από το διάγραμμα ότι ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης μειώνεται με αυξανόμενο μήκος κύματος. Για την παραγωγή OH- ριζών απαιτείται ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda < 280 \text{ nm}$.

Το κανονικό δυναμικό για το H₂O₂ σε όξινο περιβάλλον υπολογίζεται από την αντίδραση



για E° = 1,77 V για pH = 0 και για αλκαλικό περιβάλλον από την εξίσωση



για pH = 14 για E¹⁴ = 1,867 V [138]

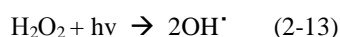
Αυτά τα υψηλά δυναμικά κάνουν σαφές την ισχυρή οξειδωτική δράση του H₂O₂. Είναι κατά τι μικρότερα από τα δυναμικά του όζοντος και των OH⁻ ριζών. Για παράδειγμα και σύγκριση στον πίνακα 2-2 περιγράφονται τα οξειδωτικά δυναμικά διαφόρων οξειδωτικών μέσων για pH = 0 και pH = 14.

Οξειδωτικό Μέσο	Κανονικό Δυναμικό	
	E° in V	E ¹⁴ in V
F	3,06	2,87
OH ⁻	2,80	1,98
MnO ₄	2,26	0,56
O ₃	2,07	1,24
H ₂ O ₂	1,77	0,87
Cl ₂	1,63	0,42

Πίνακας 2-2. Δυναμικά οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων συγκρινόμενα με το φυσιολογικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου

2.3.1 Μηχανισμός Αντίδρασης

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 2-2, το H₂O₂ απορροφά φως στα βραχέα κύματα του UV-φωτός και είναι σε θέση να σχηματίζει OH- ρίζες.

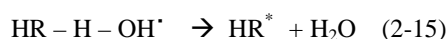


Αυτές με την σειρά τους αποτελούν ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και αντιδρούν με οργανικές ενώσεις κατ' εξοχήν ως ακολούθως :

- προσθήκη σε μια C = C – ένωση και σχηματισμό οργανικής ρίζας



- Διάσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από μια C-H- απλή ένωση

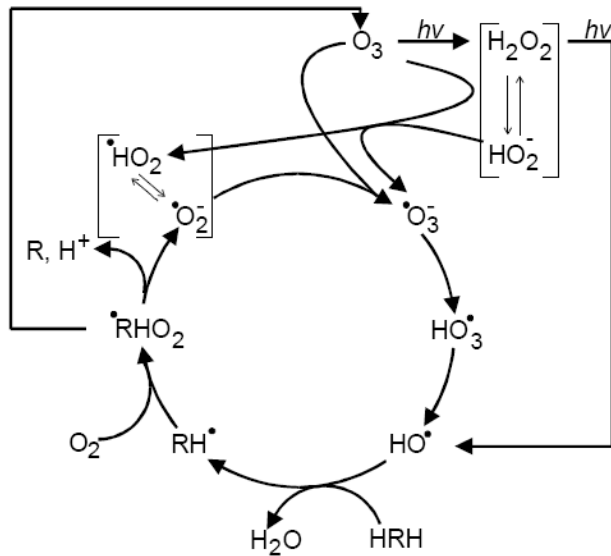


- Διάσπαση αλογόνου (R = οργ. Hal = Halogen)



Εξαιτίας της υψηλής δραστηριότητας των OH- ριζών οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα μόνο λίγες φορές εκλεκτικά.

Αποσπάται υδρογόνο από μια οργανική ένωση μέσω της OH- ρίζας, τότε ξεκινά μια αλυσιδωτή αντίδραση[13,139,140]. Σαν αποτέλεσμα αυτής της αλυσιδωτής αντίδρασης λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις με μόρια (τα οποία φέρουν λειτουργικές ομάδες) γρηγορότερα από αντιδράσεις με φυσιολογικούς υδρογονάνθρακες. Συνοπτική άποψη για τις πιθανές αντιδράσεις των OH- ριζών με οργανικά μόρια περιγράφονται στο μοντέλο του Peyton (σχήμα 2-3) [140].

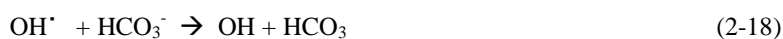


Εικόνα 2-3. Μηχανισμός αντίδρασης της φωτολυτικής οξείδωσης, μοντέλο Peyton [140]

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3, εάν αντιδράσει μια ρίζα φωτοχημικά παραχθείσα από μια οργανική επιβλαβή ένωση με μοριακό οξυγόνο, τότε σχηματίζονται ρίζες υπεροξειδίου, (RHO_2), οι οποίες μέσω συνεχών αλυσιδωτών αντιδράσεων, οδηγούν σε μια επιταχυνόμενη οξειδωτική αποδόμηση των βλαπτικών ουσιών.

Κάτω από μη ευνοϊκές συνθήκες είναι δυνατόν, εκτός από τις επιθυμητές αντιδράσεις του σχήματος 2-3, να λάβουν χώρα και άλλες μη επιθυμητές συνδυαστικές αντιδράσεις.

Επίσης μπορεί να έχουμε ανεπιθύμητες αντιδράσεις μεταξύ του λεγόμενου «συλλέκτη ριζών» ανθρακικής ρίζας και όξινης ανθρακικής ρίζας οι οποίοι ευρίσκονται εν αφθονία στα απόβλητα.



2.3.2 Παρατηρήσεις Κινητικής

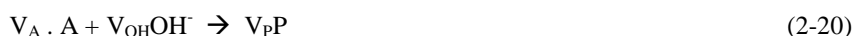
Η πτώση της συγκέντρωσης ενός φωτοχημικά ενεργού υλικού προσδιορίζεται κάτω από συγκεκριμένες προϋποθέσεις (ομοιογενές διάλυμα, μονοχρωματικό φως, μη απώλειες από αντανάκλαση) με τον τύπο :

$$-I_{\alpha\beta\gamma,i} \cdot \Phi_i = \frac{dC_A}{dt} \quad (2-19)$$

όπου Φ_i το κέρδος των φωτονίων και $I_{\alpha\beta\gamma,i}$ η απορροφούμενη από το μέσον ποσότητα φωτός.

Επειδή η απορροφηθείσα ποσότητα φωτός μιας φωτοχημικής αντίδρασης εξαρτάται από τον χρόνο, είναι αδύνατον, σε αντίθεση με την θερμική αντίδραση, να υπολογισθούν επακριβώς οι διαφορικές εξισώσεις. Για να συγκρίνουμε τις ταχύτητες αποδόμησης μεταξύ τους χρησιμοποιούνται απλοί κανόνες κινητικής. Κατά την ερμηνεία των δεδομένων που προκύπτουν από τα πειράματα πρόκειται για υπολογισμούς των ταχυτήτων των αντιδράσεων.

Για τον προσδιορισμό της ταχύτητας αποδόμησης μιας οργανικής ουσίας Α που περιέχεται στα απόβλητα, σύμφωνα με την αντίδραση



και κάτω από την προϋπόθεση, ότι υπάρχει ικανή ποσότητα οξυγόνου, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ο γενικός κανόνας για την φωτολυτική οξείδωση.

$$\frac{dC_A}{dt} = K_A \cdot C_A^m \cdot C_{OH}^n \quad (2-21)$$

όπου C_A η συγκέντρωση της προς αποδόμηση ουσίας και C_{OH} η συγκέντρωση των OH-ριζών που παράγονται από το οξειδωτικό μέσο. Η σταθερά της ταχύτητας χαρακτηρίζεται σαν K_A .

Κατά τα πειράματα αποδόμησης έχουμε κατ' εξοχήν σταθερές συνθήκες. Το οξειδωτικό μέσο προσφέρεται στον αντιδραστήρα συνεχώς, ενώ το προς επεξεργασία

απόβλητο χύνεται στον αντιδραστήρα μια φορά στην αρχή. Έτσι η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου παραμένει σταθερή και η συγκέντρωση των προς αποδόμηση οργανικών ουσιών του αποβλήτου μειώνονται σταθερά. Με άλλες λέξεις στην εξίσωση (2-19) το Φ παραμένει σταθερό, ενώ $I_{\alpha\beta\gamma,i}$ αναλόγως του $K_A \cdot C_A$ μειώνεται.

Η ταχύτητα αποδόμησης μιας φωτοχημικής ενεργούς ουσίας A περιγράφεται καλά μέσω της κινητικής 1^{ης}.

$$C_A = C_{AO} \cdot e^{-K_A t} \Leftrightarrow \ln\left(\frac{C_{AO}}{C_A}\right) = K_A t \quad (2-22)$$

C_A = συγκέντρωση ουσίας A στον χρόνο t

C_{AO} = συγκέντρωση ουσίας A στο χρόνο t = 0

K_A = σταθερά ταχύτητας σε s⁻¹

Η σταθερά K_A δύναται να υπολογισθεί, εάν ο λόγος $\ln\left(\frac{C_{AO}}{C_A}\right)$ αντιπαρατεθεί γραφικά στον χρόνο t. Από την γραφική παράσταση προκύπτει μια ευθεία με μια αύξηση K_A . Ο χρόνος ημίσειας ζωής, δηλ. ο χρόνος κατά τον οποίο η συγκέντρωση της ουσίας μειώνονται στο μισό της αρχικής συγκέντρωσης υπολογίζεται για μια αντίδραση πρώτης τάξεως ως εξής:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_A} \quad (2-23)$$

2.4 Αντιδραστήριο Fenton, Fenton-like και Photo-Fenton, Photo-Fenton-like

Πρόκειται για τον γενικά αποδεκτό «κλασικό» μηχανισμό που περιγράφηκε το 1934 από τον Haber και Weiss [141], ενώ αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον H.J.H. Fenton το

1894 [89]. Κατά την αντίδραση Fenton (εξίσωση 2-24), από την αντίδραση του H₂O₂ με ιόντα θεικών αλάτων, παράγονται ρίζες υδροξυλίου OH[·] δηλ. το αντιδραστήριο Fenton.



Ο τρισθενής σίδηρος που παράγεται μπορεί να αναχθεί με περίσσεια H₂O₂ και να παράγει και πάλι δισθενή σίδηρο και περισσότερες ελεύθερες ρίζες. Το ιόν του σιδήρου ακόμη κι αν προστεθεί σε μικρές ποσότητες, λειτουργεί σαν καταλύτης ενώ το υπεροξείδιο του υδρογόνου συνεχώς καταναλώνεται.



Η τελευταία διαδικασία ανήκει στις αντιδράσεις Fenton-like [142,143]. Πολλές βιβλιογραφικές πηγές αναφέρουν ότι το αντιδραστήριο Fenton [146-148] είναι αποτελεσματικότερο από εκείνο του Fenton-like. Άλλωστε η εξ., 2-25 και 2-26 που επιτρέπει την αναγέννηση του Fe²⁺ σ' ένα αποδοτικό κύκλο μηχανισμών [143-145] είναι εμφανώς πιο αργές από την εξισ. 2-24, οπότε ξεκινώντας με άλατα Fe³⁺ ιόντων έχει ως αποτέλεσμα πιο αργό ρυθμό εκκίνησης της αντίδρασης. Για την χρήση του αντιδραστήριου Fenton-like, η σειρά των αντιδράσεων αρχίζει από την αντίδραση (2-25). Η σειρά αντιδράσεων, που αναφέρθηκε πιο πάνω, αρχίζει πολύ δυναμικά, εάν υπάρχει σε αφθονία διαθέσιμη ποσότητα H₂O₂ και βαφής. Αν και στις περισσότερες περιπτώσεις, φαίνεται να μην παίζει μεγάλο ρόλο η χρήση του Fe²⁺ or Fe³⁺, ωστόσο, όταν τα αντιδραστήρια βρίσκονται σε μικρή ποσότητα (<10-25 mg/L H₂O₂), ενδείκνυται περισσότερο, ως αποδοτικότερο, άλατα ιόντων δισθενούς σιδήρου Fe²⁺ [146].

Οι αντιδράσεις 2-27 - 2-29 δείχνουν κάποιες ακόμη ενδιαφέρουσες αντιδράσεις όπου εμπλέκεται ο δισθενής σίδηρος με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (απουσία άλλων

ανασταλτικών ιόντων και οργανικού φορτίου). Η παρακάτω αντιδράσεις μεταξύ ριζών, όπως και η αποσύνθεσή του, αποτελούν επίσης μέρος του πολύπλοκου μηχανισμού.(Εξ., 2-27 έως 2-29).



Πολύ μεγάλη εφαρμογή της μεθόδου βρίσκουμε στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων βαφείου, όπως επίσης και σε βιομηχανίες καλλυντικών, παρασιτοκτόνων, και απορρυπαντικών [127].

2.4.1 Ιδιότητες του Αντιδραστηρίου Fenton, Fenton-like

Η εκτέλεση ενός τέτοιου πολύπλοκου συστήματος αντιδράσεων εξαρτάται κυρίως από το pH του διαλύματος-ιδιαίτερα στις αντιδράσεις Fenton και Fenton-like-όπου η μέγιστη καταλυτική των δραστηριότητα εκδηλώνεται σε pH=2,8 [147-153]. Σε υψηλότερες τιμές ο σίδηρος καθιζάνει ως υδροξείδιο του σιδήρου. Αντιθέτως η μείωση της δραστηριότητας του αντιδραστηρίου σε τιμές του pH κάτω από τις βέλτιστες, είναι αναμενόμενες λαμβανομένου υπόψη (α) της παρεμπόδισης δημιουργίας συμπλόκου μεταξύ (Fe^{+3}) με H_2O_2 , όπως φαίνεται στην εξίσωση 2-25 και (β) της φωτοδραστηριότητας των ιόντων δισθενούς σιδήρου (Fe^{+2})

που βρίσκονται στο διάλυμα [154]. Ο πίνακας 2-3 παρουσιάζει τα υπερισχύοντα ιόντα σε διαφορετικό εύρος τιμών του pH του διαλύματος:

Ιόντα Fe	pH
$[(\text{Fe}^{+3}) (\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1-2
$[(\text{Fe}^{+3})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	2-3
$[(\text{Fe}^{+3}) (\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	3-4

Πίνακας 2-3.Υπερισχύοντα ένυδρα ιόντα (Fe^{+3}) στο αντίστοιχο pH διαλύματος.

Όπως φαίνεται στον πίνακα, το $[(\text{Fe}^{+3})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, παρουσιάζει την μεγαλύτερη φωτοδραστηριότητα σε pH διαλύματος μεταξύ του 2 και 3. Η πλειονότητα των ιόντων που υπερισχύουν κάτω από αυτές τις τιμές του pH, είναι επομένως $[(\text{Fe}^{+3})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ με μια χαμηλότερη δραστηριότητα απορρόφησης ακτινοβολίας.

Ένας ακόμη σημαντικός παράγων που επηρεάζει την αποδοτικότητα αυτών των μεθόδων, είναι η αρχική δοσολογία Fe^{+2} και H_2O_2 . Αν και οι αντιδράσεις Fenton έχουν μελετηθεί επαρκώς, δεν έχει υπάρξει συμφωνία σχετικά με τον λόγο H_2O_2 προς Fe^{+3} που να οδηγεί στα βέλτιστα αποτελέσματα ανοργανοποίησης. Διάφοροι συγγραφείς αναφέρθηκαν έως τώρα σε διαφορετικούς λόγους των αντιδραστηρίων [72,142] αλλά φαίνεται δύσκολο να καθορισθεί ένα καθολικό κριτήριο για όλων των ειδών των υποστρωμάτων, όταν επιλέγονται κάθε φορά τόσο διαφορετικοί τρόποι όσο και αντιδραστήρια για την αυτή αντίδραση [155]. Οι βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας εξαρτώνται από την σύσταση καθώς και από την συγκέντρωση του υπό επεξεργασία υποστρώματος, όπως επίσης από τον επιθυμητό βαθμό ανοργανοποίησης. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η επιζήμια επίδραση

υψηλών συγκεντρώσεων είτε του H₂O₂ είτε του Fe⁺², καθώς μπορεί να αντιδρά το καθένα ξεχωριστά με τις ελεύθερες ρίζες του υπεροξειδίου OH· εξολοθρεύοντας αυτές (Εξ., 2-28 ; 2-29) [74,124] Επίσης μπορεί να ευνοηθεί ο ανεπιθύμητος ανταγωνισμός αντιδράσεων, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις (2-30)-(2-33), στην περίπτωση άστοχου λόγου Fe⁺²/H₂O₂.

Όπως και άλλες μέθοδοι αυτής της κατηγορίας (Π.Ο.Μ.Α), έτσι και οι Fenton και οι photo-Fenton διεξάγονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ωστόσο η θερμοκρασία αποτελεί ένα από τους καθοριστικούς παράγοντες αυτών των αντιδράσεων, καθώς είναι πλέον γνωστό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει την αντίδραση [156], αν και πολύ υψηλές τιμές (πάνω από 40⁰C) μπορεί να προκαλέσει αποσύνθεση του H₂O₂ (εξισ. 2-30) [157], παρεμποδίζοντας τον βαθμό ανοργανοποίησης.

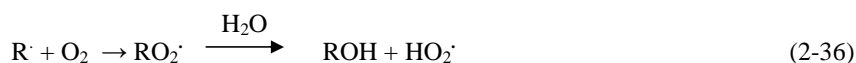
Όπως αναφέρεται επίσης σε διάφορα δημοσιεύματα, με την ενσωμάτωση του μοριακού οξυγόνου στον πολύπλοκο μηχανισμό του Fenton και photo-Fenton επιτυγχάνεται μεγαλύτερη έκταση ανοργανοποίησης των αποβλήτων προς CO₂ [143,158] Η κατανάλωση του O₂ γίνεται μέσω μιας ακολουθίας αντιδράσεων. Αντιδρά με ενδιάμεσες οργανικές ρίζες προς δημιουργία οξυγονωμένων ενδιάμεσων προϊόντων (εξ.,2-34)[154,159]. παράγοντας φωτοευαίσθητα σύμπλοκα των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου(Fe³⁺) και κατ' αυτόν τον τρόπο προάγοντας την επιπλέον ανοργανοποίηση.



Το ενδιάμεσο προϊόν του οργανοϋπεροξειδίου που δημιουργήθηκε εξυπηρετεί στην οξείδωση του Fe²⁺ προς εκείνο του Fe³⁺, το οποίο είναι και φωτοδραστικό (εξισ., 2-35).

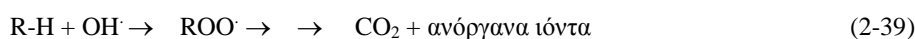
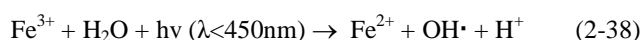
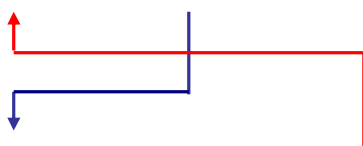
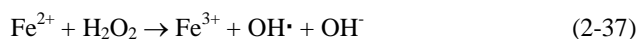


Τελική κατάληξη είναι η δημιουργία HO₂·, όπως περιγράφεται πιο κάτω σύμφωνα με τον γνωστό «Μηχανισμό Dorfman».

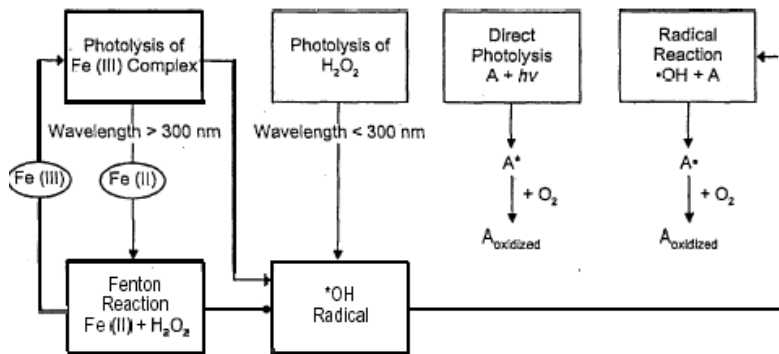


Ο «Μηχανισμός Dorfman» (εξισ., 2-36) [160,161] αναφέρεται στην αντίδραση μεταξύ των ενδιάμεσων οργανικών ριζών που παράγονται και του O₂ για την δημιουργία HO₂·, που οδηγεί είτε στην αύξηση του δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺), είτε του H₂O₂ (εξισ., 2-27), αναλόγως του λόγου Fe³⁺/Fe²⁺ [143].

Προφανώς, ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (αντιδραστήριο Photo-Fenton) αποτελεί έναν επιπλέον παράγοντα που συμβάλλει σημαντικά στην αύξηση της απόδοσης της συγκεκριμένης μεθόδου, μέσω της επιπλέον δημιουργίας ελευθέρων ριζών του OH· και κατ' επέκταση του ρυθμού αποχρωματισμού των αποβλήτων. Αποτέλεσμα επίσης του φωτισμού η δημιουργία μικρότερης ποσότητας λάσπης λόγω της ανακύκλωσης του καταλύτη (Fe²⁺) (βλέπε αντιδράσεις (2-37) – (2-39)).



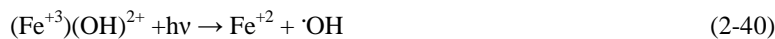
Η αντίδραση (2-39) κλείνει έναν καταλυτικό κύκλο που παράγει δυο ρίζες υδροξυλίου για κάθε μόριο υπεροξειδίου του υδρογόνου που διασπάται. Το παρακάτω σχήμα 2.1 απεικονίζει τους μηχανισμούς των αντιδράσεων Fenton, Photo-Fenton [162,163].



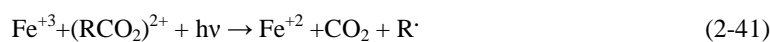
Σχήμα 2-1 Μηχανιστική παρουσίαση των αντιδράσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση Fenton, Photo-Fenton, H₂O₂/UV και στη φωτόλυση.

Αυτή η παρατηρούμενη ενίσχυση της αντίδρασης μέσω του φωτός πιθανολογείται ότι οφείλεται:

(α) στην φωτοαναγωγή του τρισθενούς σιδήρου (Fe³⁺) σε δισθενή (Fe²⁺) [164]



(β) στην φωτοαποκαρβοξυλίωση συμπλόκων του τρισθενούς σιδήρου με καρβοξύλια [165]



Οι ρίζες R[·] μπορούν να αποικοδομηθούν περαιτέρω με το διαλυμένο οξυγόνο O₂. Τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου (Fe⁺²) με την σειρά τους λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση Fenton και παράγουν επιπρόσθετες ρίζες OH[·]. Η παραγωγή καρβοξυλίων προέρχεται από την φωτοκαταλυτική οξείδωση των οργανικών αποβλήτων. Κατ' αυτόν τον τρόπο η αντίδραση σύμφωνα με την εξισ., 2-41, παίζει σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία και ανοργανοποίηση βλαβερών οργανικών ουσιών,

και

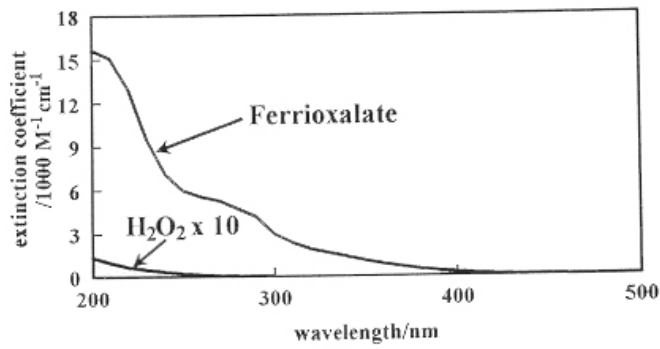
(γ) στην φωτόλυση του H₂O₂. Απευθείας φωτόλυση του H₂O₂ παρουσιάζεται όπως φαίνεται στην εξίσωση (2-42).



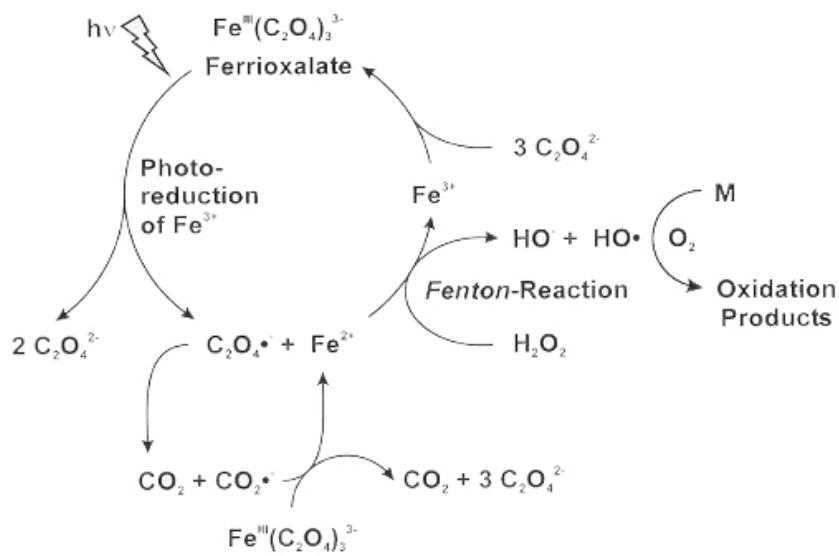
Ωστόσο η συμβολή της αντίδρασης αυτής στην φωτοανοργανοποίηση βλαβερών αποβλήτων φαίνεται να είναι αμελητέα κατά την παρουσία συμπλόκου του σιδήρου που απορροφά πολύ ισχυρά.

Πολλά απόβλητα απορροφούν πολύ ισχυρά σε μήκη κύματος κάτω των 300 nm. Έτσι καθώς αυτός ο ανταγωνισμός των αποβλήτων για την UV ακτινοβολία συνοδεύεται με την μικρή απορρόφηση της UV ακτινοβολίας από το H₂O₂ στα 254 nm, καθιστά την UV_C/H₂O₂ λιγότερο ανταγωνιστική. Σ' αυτές τις περιπτώσεις και με στόχο την μέγιστη δυνατή αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας, καταβάλλεται προσπάθεια αύξηση της απόδοσης του συστήματος στην περιοχή του ορατού φάσματος, τροποποιώντας το αντιδραστήριο photo-Fenton. Ως εκ τούτου επιλέγεται το σύμπλοκο του οξαλικού σιδήρου στην περιοχή του ορατού φάσματος παρουσία του H₂O₂ (εξ., 2-41), όπου ένας υψηλός μοριακός συντελεστής απόσβεσης του οξαλικού σιδήρου απαντάται σε μήκη κύματος πάνω από 200 nm (βλ. σχήμα 2.2), και συνεπώς απορροφά πολύ ισχυρά σε μακρά μήκη κύματος (πάνω από 450 nm). Αποτέλεσμα αυτού του συστήματος είναι η παραγωγή OH[·] υψηλής κβαντικής απόδοσης, ικανής για την απομάκρυνση ποικίλων οργανικών βλαβερών ουσιών στο νερό [88,154]. Η κβαντική απόδοση στην περιοχή του ορατού φωτός είναι ~ 1.24 (300 nm) και 0.84 (500 nm). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες και δίδονται στο Σχήμα 2.3.

Ferrioxalate vs Hydrogen Peroxide Spectra



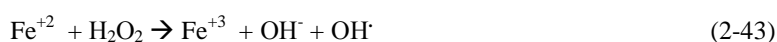
Σχήμα 2-2. Σύγκριση της οπτικής απορρόφησης του H₂O₂ και του οξαλικού σιδήρου [88,154].



Σχήμα 2-3. Μηχανιστική παρουσίαση των πιθανών αντιδράσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση του τροποποιημένου αντιδραστήριου Photo-Fenton [88,154].

2.4.2 Μηχανισμός Αντιδράσεων.

Γενικά ο μηχανισμός του αντιδραστηρίου Fenton, μέσω του οποίου παράγονται ρίζες υδροξυλίου, είναι αρκετά πολύπλοκος και εμπλέκει έναν αριθμό κυκλικών αντιδράσεων, που χρησιμοποιούν ιόντα Fe^{2+} ή Fe^{3+} σαν καταλύτη για την αποδόμηση του H_2O_2 . Αυτά τα ιόντα αναπαράγονται στην αρχική τους μορφή στο τέλος του καταλυτικού κύκλου, σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα αντιδράσεων [128,166-168]



Περισσότερες από είκοσι πέντε αντιδράσεις λαμβάνουν μέρος, σε μερικές μάλιστα υπερισέρχονται μόρια των βαφών, αλλά όσον αφορά τις πιο πάνω επτά, πρόκειται για τις πιο σημαντικές στις οποίες εμπλέκονται ιόντα και ρίζες. Η τελευταία αντίδραση εννοείται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις του H_2O_2 και είναι υπεύθυνη για την δέσμευση των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου, τόσο κατά την φωτοχημική οξειδωση, όσο και στις μεθόδους οξειδωσης μέσω του αντιδραστηρίου Fenton.

2.4.3 Κινητική

Η κινητική των αντιδράσεων Fenton, αρκετά πολύπλοκη εξ αιτίας του μεγάλου αριθμού αντιδράσεων που παρουσιάζει, περιγράφεται συνήθως υπό μία μορφή εκθετικού τύπου:

$$-dC_{RH}/dt = k_{HO} \cdot C_{HO} \cdot C_{RH} \quad (2-50)$$

όπου C_{HO} είναι η συγκέντρωση ελευθέρων ριζών $HO\cdot$, C_{RH} η συγκέντρωση του οργανικού μορίου, και k η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης.

Οι ρίζες του υδροξυλίου είναι σημαντικές εξ αιτίας της δραστηρότητας που παρουσιάζουν, και η κινητική των αντιδράσεων Fenton μπορεί να γραφεί όπως πιο πάνω (εξ., 2-50).

Θεωρώντας ότι η αντίδραση γίνεται με περίσσεια οξυγόνου και η συγκέντρωση του C_{HO} παραμένει σχεδόν αμετάβλητη με το χρόνο, η εξ. [2-50] παίρνει την μορφή κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{apparent} C \quad [2-51]$$

Οι εξ. [2-50] και [2-51] βρίσκουν συνήθως εφαρμογή σε πρότυπα διαλύματα οργανικών ουσιών, όπου ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός τόσο των αρχικών όσο και των επιμέρους συστατικών είναι εφικτός. Η σύνθετη σύσταση των πραγματικών αποβλήτων δυσχεραίνει τον λεπτομερή χαρακτηρισμό του δείγματος και κατά συνέπεια η κινητική ανάλυση βασίζεται σε ολικούς δείκτες του οργανικού φορτίου, όπως το COD και σπανιότερα το TOC (total organic carbon). Αν και οι εξ. [2-50] και [2-51] έχουν χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση αυτή, δεν περιγράφουν ικανοποιητικά τη διεργασία λόγω του πολύπλοκου κύκλου αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

2.5 Φωτοκαταλυτική Μέθοδος

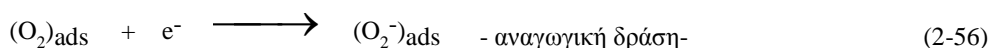
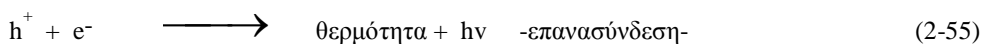
2.5.1 Φωτοκαταλυτική Οξειδωση

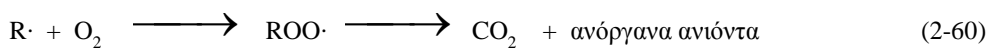
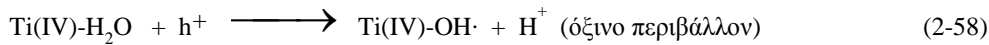
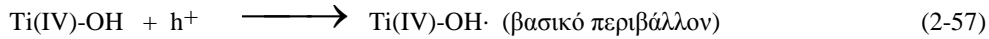
Η φωτοκαταλυτική οξειδωση των διαφόρων οργανικών ρύπων διενεργείται μέσω διέγερσης ενός ημιαγωγού καταλύτη, με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο [169,170]. Η εμφάνιση του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου προϋποθέτει α) την ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγωγικών υλικών, ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να την μετατρέψουν σε φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος (e^-/h^+), καθώς και β) την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα.

Έτσι ο κάθε κόκκος ημιαγωγικού καταλύτη TiO_2 , που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος (εικ. 2-4). Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στο εσωτερικό του κόκκου, όπως και προηγουμένως, ζεύγη ηλεκτρονίων (e^-) και οπών (h^+) τα οποία διαχωρίζονται και οδεύουν προς την επιφάνεια του κόκκου.



Στην περίπτωση που ως ημιαγωγός χρησιμοποιείται το TiO_2 ισχύει :

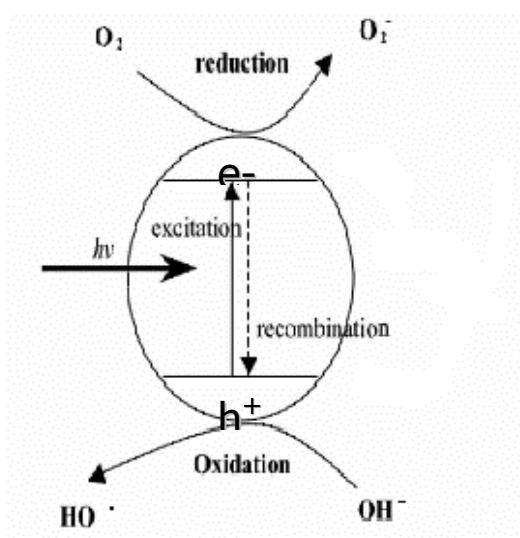
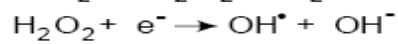
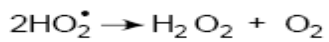
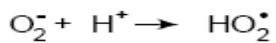
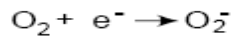




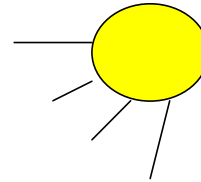
Σε υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) [171,172].

Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα (βλέπε αντιδράσεις (2-53)-(2-60)). Λόγω δε του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2.8V) ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, KHY , είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση.

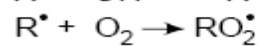
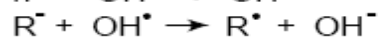
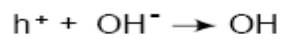
Αντιδράσεις αναγωγής O₂ και H₂O₂



UV-A ακτινοβολία (320-400nm)



Αντιδράσεις οξείδωσης προσροφημένων οργανικών ενώσεων

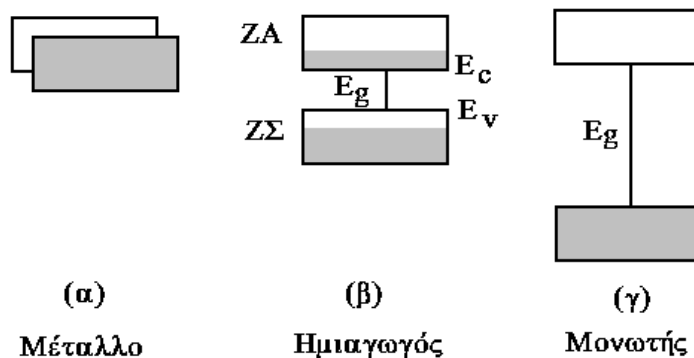


Εικόνα 2-4. φωτοκαταλυτική δράση ενός κόκκου ημιαγώγιμης σκόνης (TiO₂), υπό την επίδραση του φωτός που δημιουργεί περίσσεια ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και σπών στη ζώνη σθένους.

Αρχικά αποσπών άτομα Η δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες αποικοδομούνται στη συνέχεια οξειδωτικά, προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους (αλδεϋδες, οξέα) που τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς CO₂ και διάφορα ανόργανα ιόντα (Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄⁻², κ.ά.) [173,174].

2.5.2 Ιδιότητες Οξειδίων των Μετάλλων

Ημιαγωγικές ιδιότητες σε ένα στερεό μπορούν να επιτευχθούν και μέσω της παρουσίας προσμίξεων. Ανάλογα με το είδος των προσμειξεων, εάν ο ημιαγωγός έχει πλεονάζοντες φορείς αρνητικού φορτίου (e⁻), ονομάζεται n-τύπου, ενώ, αν έχει πλεονάζοντες φορείς θετικού φορτίου, είναι p-τύπου(σχήμα 2-4).



Σχήμα 2-4. Διαχωρισμός των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών.

α: μέταλλο, **β:** ημιαγωγός, **γ:** μονωτής

ZΣ: ζώνη σθένους, **ZA:** ζώνη αγωγιμότητας.

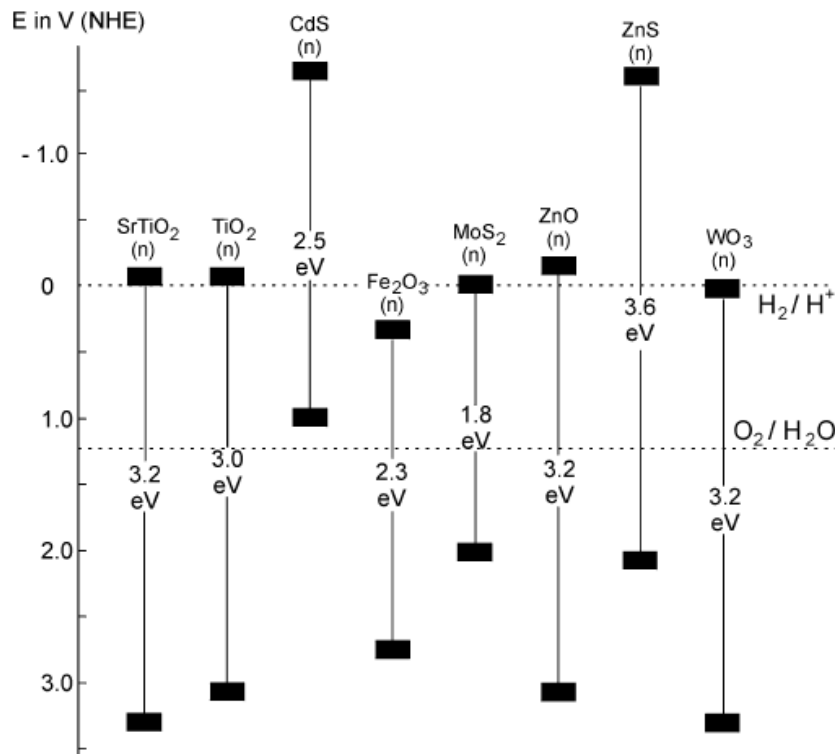
Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονικής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι και η διαφορετική ηλεκτροχημική και κατ' επέκταση φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους [175].

Ένα σημαντικό κριτήριο ενός ημιαγωγού αποτελεί το ενεργειακό χάσμα E_g μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους [176] Κατά το φωτισμό του συστήματος ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$) και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές στην ταινία σθένους:



Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διαφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου και αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια [77]

Στην εικόνα 2-5 παρουσιάζεται η ενεργειακή κατάσταση της επιφάνειας διαφορετικών ημιαγωγών [177].



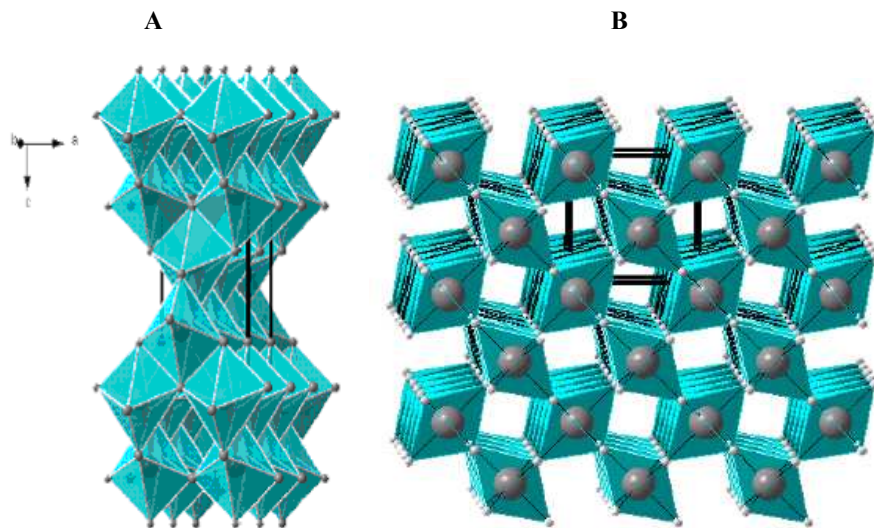
Εικόνα 2-5. Ενεργειακή κατάσταση διαφόρων ημιαγωγών σύμφωνα με το μοντέλο ενεργειακών ζωνών, σε υδατικούς ηλεκτρολύτες σε pH=0 [177]

2.5.3 Οι Ιδιότητες και η Υπεροχή του Διοξειδίου του Τιτανίου Έναντι Άλλων Ημιαγωγών.

Εφαρμόζοντας την φωτοκαταλυτική μέθοδο στην καταστροφή των ρυπογόνων ουσιών πρέπει να διευκρινιστεί η καταλυτική δράση των συγκεκριμένων μετάλλων ή οξειδίων αυτών. Οι φυσικοχημικές των ιδιότητες (πχ. αντίσταση στη φωτοδιάβρωση, σταθερότητα καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες) αποδεικνύονται αποφασιστικής σημασίας για την λειτουργία του συστήματος [178,179].

Μελέτες που έγιναν με σκοπό την σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) (ημιαγωγός n-τύπου) και συγκεκριμένα η μορφή anatase, ακολουθούμενο από το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστικότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό [180,181]. Αντιθέτως το ZnO , αν και σε πολλές περιπτώσεις υπερτερεί του TiO_2 , δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως, λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH.

Από τις 3 μορφές του TiO_2 δηλαδή του anatase, rutile και του brookite εκείνη που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστικότητα είναι η πρώτη, λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ (Εικόνα 2-6).



Εικόνα 2-6 (A) Anatase, (B) rutile

Παρά ταύτα πρέπει να τονισθεί ότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου η μορφή rutile δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα π.χ. η οξείδωση των CN^- και η αναγωγή των χρωμικών γίνεται ευκολότερα με το rutile παρά με το anatase [56].

Η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους :

- την θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα H_2
- την απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag.
- την δημιουργία μκτών οξειδίων από $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TiO_2/WO_3 .
- την φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια βαφών ουσιών οι οποίες προσροφούνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας.

Το μειονέκτημα σ' αυτή την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο της τοξικής όσο και της βαφής ουσίας.

- την προσθήκη προσμείξεων (doping) από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.α., με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO₂ καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

Ένα μεγάλο μειονέκτημα τόσο του TiO₂ όσο και του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση τους επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%) [170]. Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.

2.5.4 Μηχανισμός

Στην φωτοκατάλυση δύο ξεχωριστοί μηχανισμοί μπορεί να είναι υπεύθυνοι στην οξείδωση της βαφής. Ο κύριος μηχανισμός είναι η οξείδωση της βαφής και ακολούθως η ανοργανοποίηση του κατακερματισμένου μορίου της από τις ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου, μία διαδικασία που λαμβάνει χώρα κυρίως στην επιφάνεια των ημιαγώγιμων κόκκων. Ο βασικός μηχανισμός για την δημιουργία ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου, που συμπεριλαμβάνει την απορρόφηση ενός φωτονίου, την δημιουργία ενός ζεύγους ηλεκτρονίου και οπών ($h^+ + e^-$), και δευτερευόντως την δημιουργία των ριζών του υδροξυλίου, παρατίθεται παρακάτω μέσω των αντίστοιχων αντιδράσεων:





Η μέσω φωτοδιέγερσης δημιουργία ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-οπών είναι μία κατάσταση αντιστρεπτή η οποία μπορεί να καταλήξει στην μείωση του ρυθμού δημιουργίας των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου [182]. Τα δημιουργηθέντα ηλεκτρόνια λόγω φωτοδιέγερσης μπορούν να αντιδράσουν με οξυγόνο και να παρακαμφθεί έτσι το βήμα της επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων-οπών. Απουσία ενός παραλήπτου του φωτοδημιουργηθέντος ηλεκτρονίου συνεπάγεται γρήγορη επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπών. Γι' αυτό απαιτείται η παρουσία οξυγόνου προκειμένου να απομακρύνει το e^- , συμβάλλοντας έτσι στην αποφυγή της επανασύνδεσης του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπών. Έλλειψη διαλυμένου οξυγόνου μειώνει τον ρυθμό ανοργανοποίησης.

Ο δεύτερος μηχανισμός που μπορεί να οδηγήσει στην οξείδωση της βαφής [183] οφείλεται πιθανόν στην φωτοδιέγερση της βαφής, όπου διενεργείται μια αντίδραση μεταξύ της φωτοδημιουργούμενης οπής της επιφανείας του καταλύτη και καταλήγει στην οξείδωση της βαφής. Συμπερασματικά, μέσω του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης δημιουργούνται δύο ικανά προς οξείδωση είδη, δηλ. οι θετικά φορτισμένες οπές μέσω της αντίδρασης 9 και οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης 12.

Κατά την φωτοκαταλυτική μέθοδο παρουσία H_2O_2 , $UV/TiO_2/H_2O_2$ το H_2O_2 προστίθεται προκειμένου να διερευνηθεί η επίδρασή του στο ρυθμό αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης της βαφής [184,185,186] Το H_2O_2 λήπτως ηλεκτρονίων μεγαλύτερης ακόμη αποδοτικότητας απ' ότι το οξυγόνο και προάγει την δημιουργία $\bullet OH$ κυρίως μέσω των αντιδράσεων που ακολουθούν [185]:





2.5.5 Κινητική

Η επεξεργασία των κινητικών δεδομένων της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των οργανικών μορίων, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ημιαγώγιμων στερεών, μπορεί να γίνει με το μοντέλο των Langmuir- Hinshelwood που ισχύει για τις αντιδράσεις στερεού-αερίου, αν αυτό τροποποιηθεί κατάλληλα. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η ταχύτητα R μιας μονομοριακής αντίδρασης στην επιφάνεια του στερεού είναι ανάλογη με το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από τη χημική ένωση (θ).

$$R = -dC/dt = K_r \cdot \theta = K_r \cdot K \cdot C_o / (1 + K \cdot C_o) \quad (2-69)$$

όπου K_r : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, η οποία αντιπροσωπεύει την τάση για μετατροπή της ουσίας όταν αυτή είναι προσροφημένη.

θ : ο βαθμός επικάλυψης (το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από το ρύπο)

K : ο συντελεστής προσρόφησης (ή σταθερά ισορροπίας προσρόφησης) του ρύπου

C_o : η αρχική συγκέντρωση του ρύπου

Όταν η συγκέντρωση του διαλύτη C_s , είναι πολύ μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση της ουσίας C_o και συνεπώς μπορούμε να υποθέσουμε ότι παραμένει πρακτικά σταθερή, το μέρος της επιφάνειας του καταλύτη που καλύπτεται από το διαλύτη είναι κατά προσέγγιση αμετάβλητο για διάφορες τιμές συγκέντρωσης της ουσίας (ρύπου).

Με ολοκλήρωση της εξίσωσης (2-69) προκύπτει

$$\ln C_0/C + K(C_0 - C) = K_T \cdot K \cdot t \quad (2-70)$$

Οι παραπάνω εξίσωση είναι άθροισμα εξισώσεων μηδενικής και πρώτης τάξης. Η αντίδραση που περιγράφει εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση C_0 . Όταν αναφερόμαστε σε πολύ αραιά διαλύματα ο δεύτερος όρος γίνεται σημαντικά μικρότερος του πρώτου και, χωρίς σημαντικό σφάλμα, οι εξισώσεις μπορούν να απλοποιηθεί στην εξίσωση

$$\ln C_0/C = k' \cdot t \quad (2-71)$$

όπου $k' = K_T \cdot K$ η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης

Η εξίσωση αυτή είναι η εξίσωση που προκύπτει αν ολοκληρωθεί η σχέση

$$-dC/dt = k' \cdot C \quad (2-72)$$

που είναι η κινητική εξίσωση των αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξης.

Στην εξίσωση (12) k' είναι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ψευδο-πρώτης τάξης και C η εκάστοτε συγκέντρωση της μελετούμενης ουσίας, σε χρόνο t από τη έναρξη της αντίδρασης.

Συνάγεται, λοιπόν, από τα παραπάνω ότι η ετερογενής φωτοκαταλυτική ανοργανοποίηση μιας ουσίας μπορεί να μελετηθεί, χωρίς σημαντικό σφάλμα, σαν αντίδραση ψευδο-πρώτης τάξης. Στην περίπτωση αυτή η k' θα είναι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και, όπως προκύπτει από τις προηγούμενες σχέσεις, θα ισούται με $k' = K_T \cdot K$.

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού των αντιδράσεων πρώτης τάξης δίνεται από την σχέση

$$t_{1/2} = 0,693/k \quad (2-73)$$

και είναι ο χρόνος αντίδρασης για τη μείωση της συγκέντρωσης κατά το ήμισυ.

Δηλαδή, ο χρόνος υποδιπλασιασμού των αντιδράσεων πρώτης τάξης είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης του αντιδρώντος συστατικού. Για το λόγο αυτό ο χρόνος $t_{1/2}$ αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος της αντίδρασης και χρησιμοποιείται συχνά αντί της σταθεράς k' .

Κεφάλαιο 3 Υλικά και Αναλυτική Μεθοδολογία

3.1 Διαλύματα και Αιωρήματα, Επιλογή των Βαφών

Όλα τα διαλύματα και τα αιωρήματα παρασκευάστηκαν με απιονισμένο νερό, σε συγκεντρώσεις 500 mg/L, ενώ διατηρούνταν στο σκοτάδι και ανανεώνονταν κάθε 3-4 ημέρες. Στην φωτοκαταλυτική μέθοδο χρησιμοποιήθηκε υπό μορφή αιωρήματος ο καταλύτης TiO_2 , που προέρχεται από την εταιρία DEGUSSA (P25). Ο εν λόγω καταλύτης είναι ένα μίγμα δύο φάσεων, 80% anatase και 20% rutile και διαθέτει ειδική επιφάνεια, BET 50 m² /g.

Το H_2O_2 προέρχεται από αρχικό διάλυμα 50% (w/w) (peridrol). Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν NaCl , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 and Na_3PO_4 ήταν συγκεκριμένης καθαρότητας(p.a), της εταιρίας Merck. Τα διαλύματα με τα ιόντα του δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου προέρχονταν από διαλύματα των $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, της εταιρίας Merck και $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, της εταιρίας Riedel-de Häen.

Επιλογή βαφών

Οι βαφές που επιλέχτηκαν ανήκουν στις γνωστές εμπορικές κατηγορίες με την ονομασία Procion Hexl (Procion Navy Hexl, Procion Crimson Hexl, Procion Yellow Hexl), Remazol (Remazol Red RR, Remazol Red RB, Remazol Yellow RR, Remazol Black B) και Drimarene (D-K2RL, D-K4BL και D-CL2RL). Παραχωρήθηκαν δε από την εταιρία DYE STAR οι τύπου Remazol, από την CLARIANT και την BASF οι τύπου Procion Hexl, ενώ οι τύπου Drimarene, αν και παράγονται από την γνωστή εταιρεία CLARIANT, παραχωρήθηκαν

από τοπικό βαφείο της περιφέρειας της Θεσσαλίας. Δυστυχώς, η δομή των περισσότερων εξ αυτών δεν είναι δυνατόν να εξακριβωθεί, λόγω της μυστικότητας των δεδομένων αυτών που κρατούνται από τις κατασκευάστριες εταιρίες.

Οι τρεις βαφές Procion Navy Hexl(PNH), Procion Crimson Hexl (PCH) και Procion Yellow Hexl (PYH) έχουν μία κοινή λειτουργική ομάδα, την αμινοχλωροτριάζινη και η μέγιστη απορρόφηση των τριών αυτών βαφών είναι: 605.0, 549.5 και 412.5 nm, αντιστοίχως (Πίνακας 3-1).

Αναφορικά με τις βαφές της ομάδος Remazol, συγκεκριμένα η Remazol Red RR, περιέχει στην βασική της δομή ένα διπλό δεσμό αζώτου (N=N, monoazo) και δύο ανιονικής φύσεως αλλά διαφορετικής δομής λειτουργικές ομάδες (Bifunctional reactive dyes) την βινυλοσουλφοομάδα και την Μονοχλωροτριάζινη (Vinylsulfonyl (VS), Monohalogenotriazine (MHT)). Εμπεριέχει αλογόνο αλλά δεν περιέχει βαρέα μέταλλα και η μέγιστη απορρόφηση της είναι σε μήκος κύματος 517 nm [113,187]. Η Remazol Yellow RR είναι ανιονικής φύσεως, περιέχει μια λειτουργική ομάδα, την βινυλοσουλφοομάδα (vinylsulfone) με ένα διπλό δεσμό αζώτου (N=N, monoazo), της οποίας η μέγιστη απορρόφηση της είναι σε μήκος κύματος 415 nm [187].

Η Remazol Red RB [188,189] με μέγιστη απορρόφηση σε μήκος κύματος 541 nm είναι αρνητικά φορτισμένη σε υδατικά διαλύματα, εξ αιτίας της βινυλοσουλφοομάδας (ανιονικής φύσεως). Πρόκειται για την ίδια λειτουργική ομάδα που περιέχει και η Remazol Black B, που χρησιμοποιείται κυρίως σαν «μοντέλο» σε πολλές από τις δημοσιευμένες εργασίες. Η μέγιστη απορρόφηση της είναι σε μήκος κύματος 597 nm [190,191]. Όλες οι βαφές Remazol έχουν παρόμοια δομή με εκείνη του Remazol Black B [192] και η μόνη διαφορά έγκειται στον αριθμό των λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν. (Πίνακας 3-2).

Συγκεκριμένα στοιχεία που δόθηκαν για τις βαφές Drimarene από το προαναφερθέν τοπικό βαφείο της Θεσσαλίας όπου χρησιμοποιούνται οι βαφές αυτές, διαβεβαιώνουν ότι τόσο η Drimarene-K4BL, [193] όσο και η Drimarene blue K2RL, [193,194] διαθέτουν σαν λειτουργική ομάδα την διφθόρο-χλώρο-πυριμιδίνη (di-fluor-chlor-pyrimidin). Αναφέρεται δε για την βαφή K2RL, μια ακόμη αζοβαφή της ομάδος reactive της οποίας η ακριβής δομή επίσης δεν είναι γνωστή, ότι εμπεριέχει χαλκό υπό μορφή συμπλόκου, όπως επιβεβαιώνεται και στη βιβλιογραφική αναφορά. Η μέγιστη απορρόφηση αυτών των δύο βαφών είναι σε μήκος κύματος 540.5 nm και 615,1 nm αντιστοίχως.

Για την βαφή Drimarene-CL2RL, σαν διλειτουργική βαφή είναι γνωστές επίσης μόνο οι λειτουργικές της ομάδες, που είναι η μονοχλωροτρίαζίνη (monochlorotriazine) και η βινυλοσουλφοομάδα (Vinyl-sulfon)[194], αλλά όχι και η δομή της. Η μέγιστη απορρόφηση της βαφής είναι σε μήκος κύματος 615.0 nm. (Πίνακας 3-3)

Γενικά οι βαφές των οποίων η δομή τους αποτελείται από πολυκυκλικούς δακτυλίους και επομένως παρόμοιας δομής πολλών τοξικών οργανικών ουσιών (πχ. διοξίνες , ζιζανιοκτόνα κ.λ.π.), η συμπεριφορά τους μπορεί πολλές φορές να αντικατοπτρίζει εκείνη των πολύ επιβλαβών ουσιών.

Στους παρακάτω πίνακες αναφέρονται τα χαρακτηριστικά των βαφών στις οποίες υπάρχουν οι λειτουργικές ομάδες, monohalogenotriazine (MHT) vinylsulphonyl (VS) και di-fluor-chlor-pyrimidin, όπως ήδη προαναφέρθηκαν:

Βαφή	Remazol Red RR	Remazol Yellow RR	Remazol Red RB	Remazol Black B
Δομή	έτερο- διλειτουργική	μονολειτουργική	μονολειτουργική	διάζο-όμοιο- διλειτουργική
Λειτουργικές ομάδες	MCT/VS	VS	VS	VS x2

Πίνακας 3-1. Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των βαφών Remazol

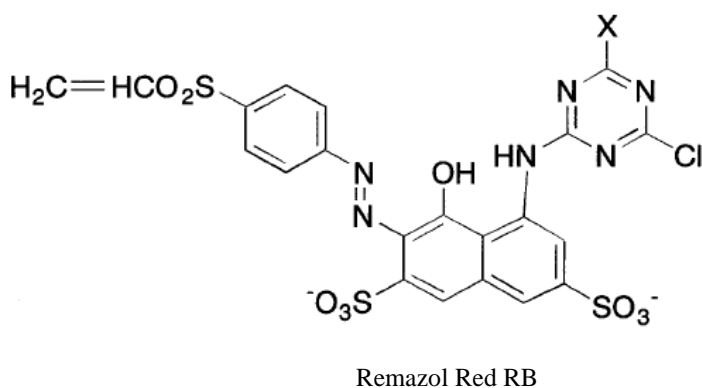
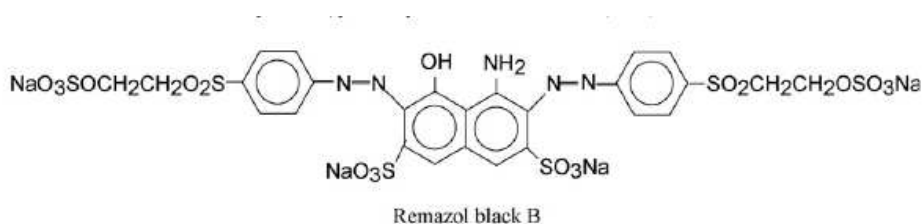
Βαφή	Procion Navy H-exl	Procion Crimson H-exl	Procion Yellow H-exl
Δομή	μονολειτουργική	μονολειτουργική	μονολειτουργική
Λειτουργικές ομάδες	MCT	MCT	MCT

Πίνακας 3-2. Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των βαφών Procion.

Βαφή	D – K4BL	D – K2RL	D - CL2RL
Δομή	μονολειτουργική	μονολειτουργική	έτερο- διλειτουργική
Λειτουργικές ομάδες	διφθόρο – χλωροπυριμιδίνη	διφθόρο – χλωροπυριμιδίνη	Βινυλισουλφόνο- μονοχλωροτριαζίνη

Πίνακας 3-3. Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των βαφών Drimarene

Οι μοναδικές βαφές που χρησιμοποιήθηκαν στην διατριβή αυτή και των οποίων γνωρίζουμε την χημική δομή των, είναι οι Remazol Red RB και η Remazol Black B (Εικόνα 3-1). Οι λειτουργικές ομάδες των υπόλοιπων βαφών παρατίθενται σχηματικά στην παράγραφο 1.2.3.



Εικόνα 3-1. Η χημική δομή των Remazol Red RB και Remazol Black B.

3.2 Συσκευές Αναλυτικών Μετρήσεων

3.2.1 Συσκευή Μετρήσης Απορρόφησης

Η λήψη διαγραμμάτων έγινε με δύο φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης, το Shimadzu UV-vis 2401 PC automatic Spectrophotometer (190 nm – 1100 nm) και το GBC UV-visible Cintra 101 Spectrometer (GBC Scientific Equipment Pty Ltd, Australia).

Αναφορικά δε με τις συσκευές για τον προσδιορισμό τιμών των TOC (Ολικός Οργανικός Άνθρακας), COD (Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο) και BOD₅ (Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο, 5 ημερών), χρησιμοποιούνται και πάλι οι γνωστοί αναλυτές που αναφέρονται στις παραγράφους που ακολουθούν. Για την λήψη των μετρήσεων COD και BOD₅, η εξάλειψη του υπεροξειδίου του υδρογόνου επήλθε μέσω εξουδετέρωσης με θειώδες νάτριο (sodium sulfite).

3.2.2 Συσκευή Μέτρησης του Ολικού Οργανικού Άνθρακα, TOC (Total Organic Carbon)

Το όργανο μέτρησης που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό TOC (Ολικού Οργανικού Άνθρακα) του διαλύματος, ήταν Shimadzu TOC-analyser. Τα χαρακτηριστικά της συσκευής του TOC συγκεκριμένα είναι τα εξής : Χρησιμοποιεί μέθοδο καταλυτικής οξείδωσης με θέρμανση, $T_{\text{πυριαντηρίου}} = 680 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Ο καταλύτης αποτελείται από σφαιρίδια διαμέτρου 5/64" (Aluminaball). Ο ανιχνευτής προσδιορισμού CO₂ είναι τύπου, NDIR (not dispersive infrared radiation). Η έγχυση του δείγματος έγινε με δειγματολήπτη SHIMANDZU 5000 ενώ η ροή του συνθετικού αέρα υψηλής καθαρότητας ανέρχονταν στα 150 ml/min. Το μέγεθος της σύριγγας έγχυσης του δείγματος ήταν πληρώσεως ονομαστικού όγκου 250 μl.

3.2.3 Συσκευή Μέτρησης του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου, COD (Chemical Oxygen Demand)

Οι μετρήσεις έγιναν με την συσκευή CBC/COD Reactor ET 108, Lovibond, Germany, που χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία του δείγματος, ενώ οι τιμές ελήφθησαν με ένα φωτομετρικό σύστημα στη συσκευή Photometer System MultiDirect, Lovibond, Germany.

3.2.4 Συσκευή Μέτρησης του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου, BOD₅ (Biochemical Oxygen Demand)

Ακριβέστερα, το BOD₅ βασίζεται στον ποσοτικό προσδιορισμό του καταναλούμενου οξυγόνου από δείγματα στα οποία επωάζουν μη εγκλιματισμένοι αερόβιοι μικροοργανισμοί στους 20 °C για περίοδο 5 ημερών. Οι μετρήσεις BOD₅ έγιναν σε Θερμοστάτη (Thermostatic Cabinet της εταιρίας Lovibond) στους 20 ± 1 °C, ο οποίος επιτρέπει τον προσδιορισμό του BOD₅ μεταξύ 0-4000 mg/L. Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιείται εξαρτάται από την προσδοκώμενη τιμή BOD₅.

3.2.5 Πηγές Φωτός

Για τα πειράματα των μεθόδων H₂O₂/UV και UV/Fenton-like χρησιμοποιήθηκε λάμπα Philips 9WPL-S TUV G23 UVC, που εκπέμπει στα 254 nm, ενώ για τις μεθόδους TiO₂/UV και TiO₂/UV/ H₂O₂ χρησιμοποιήθηκε λάμπα Philips 9W/78 UVA G23, που εκπέμπει σε ένα εύρος 350-400 nm. Όσον αφορά την τελευταία περίπτωση η αρχική ένταση του φωτός καθορίστηκε μέσω χημικής ακτινομετρίας χρησιμοποιώντας οξαλικά άλατα του σιδήρου [2,196,197] και βρέθηκε να είναι 2.2×10⁻⁴ Einstein·Γ⁻¹·min⁻¹. Όλα τα πειράματα οξειδωσης με UV ακτινοβολία έγιναν στο σκοτάδι προκειμένου να αποφευχθούν ανεπιθύμητες φωτεινές παρεμβάσεις.

3.3 Χημική Ακτινομετρία

Ο προσδιορισμός της απόδοσης φωτονίων με φωτοχημική μέθοδο εξαρτάται από την ακριβή μέτρηση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Η χημική ακτινομετρία είναι η πλέον κοινή μέθοδος για τον προσδιορισμό μονοχρωματικής ακτινοβολίας στην διάρκεια φωτοχημικών μελετών, που πλεονεκτεί έναντι των περισσότερων εργαστηριακών μεθόδων,

επειδή τα ακτινόμετρα είναι ικανά να μετρήσουν τη ροή των φωτονίων μέσα στον αντιδραστήρα που υποβάλλεται σε ακτινοβολία.

Η χρησιμότητα ενός ακτινομέτρου βασίζεται στη ακρίβεια, την ευαισθησία και στην ευκολία της χρήσης του. Επιπροσθέτως, για την μελέτη φωτοχημικών διεργασιών που διεκπεραιώνονται σε υδατικό περιβάλλον, το ακτινόμετρο θα έπρεπε να βασίζεται επίσης σε παρόμοιο περιβάλλον για την ελαχιστοποίηση διαφορών μεταξύ δεικτών διάθλασης.

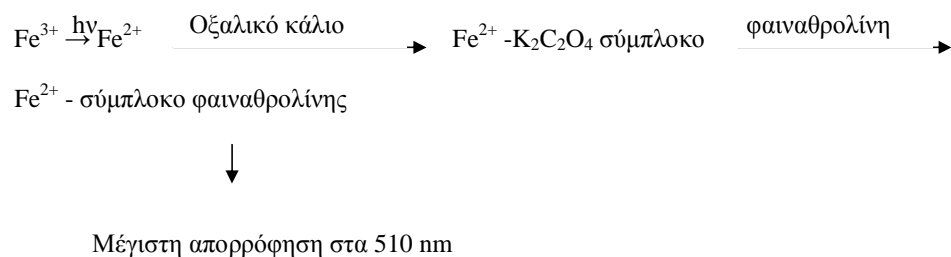
Προς το παρόν, η πιο κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται στον προσδιορισμό μονοχρωματικής ακτινοβολίας είναι εκείνη με το ακτινόμετρο του σιδηροοξαλικού καλίου (Potassium ferrioxalate actinometer, PFA. Το ακτινόμετρο του σιδηροοξαλικού καλίου (Potassium ferrioxalate actinometer, PFA, χρησιμοποιείται προς προσδιορισμό ακτινοβολίας, από την περιοχή της υπεριώδους (UV) μέχρι και της ορατής ακτινοβολίας Δυστυχώς, επειδή το ακτινόμετρο PFA απορροφά ορατή ακτινοβολία, η συγκεκριμένη αναλυτική μέθοδος, κατά την οποία εμπλέκεται η δημιουργία συμπλέγματος Fe(II) και του οποίου η απορρόφηση κατόπιν ανυχνεύεται, πρέπει να εκτελείται σε σκοτεινό χώρο.

3.3.1 Διεξαγωγή πειράματος

Ολόκληρη η διαδικασία στην χημική ακτινομετρία διεξάγεται όπως αναφέρθηκε παραπάνω στο σκοτάδι καθώς το πρόσφατο διάλυμα $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ που δημιουργείται δεν αλλοιώνεται παρά μόνο στο σκοτάδι. Έτσι διάλυμα 0,0015 M $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ αναμιγνύεται με 0,00045 M $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ και μεταφέρεται σε φιάλη $V_{τελ.}=250ml$ όπου προστίθενται επι πλέον 50 ml H_2O , ενώ το περιεχόμενο της φιάλης αναδεύεται συνεχώς. Ακολουθεί λήψη δείγματος 1 ml το οποίο προστίθεται σε κωνική φιάλη των 25 ml (λευκό). Με την έκθεση του διαλύματος σε κατάλληλη ακτινοβολία και σε επιθυμητά διαστήματα (πχ. 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,0 min) λαμβάνονται δείγματα του 1 ml τα οποία τοποθετούνται σε ισάρυθμες

ογκομετρικές φιάλες των 25 ml. Αμέσως μετά το τέλος του φωτισμού σε κάθε δείγμα προστίθενται 2 ml διαλύματος φαιναθρολίνης και 0,5 ml ρυθμιστικού διαλύματος (60 ml $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1N, 36 ml H_2SO_4 1 N και 4 ml H_2O), ενώ συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή η κάθε ογκομετρική φιάλη με απιονισμένο νερό. Οι φιάλες ανακινούνται και αφήνονται 1 ώρα στο σκοτάδι μέχρι να σταθεροποιηθεί το σύμπλοκο που δημιουργείται. Κατόπιν ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος στα 510 nm (εντός κλίμακος θεωρούνται τιμές μεταξύ 0,2 και 1,8). Τέλος αφαιρείται η απορρόφηση του λευκού δείγματος (blank) και κατασκευάζεται διάγραμμα abs-t.

Γενικά η αρχή της μεθόδου φαίνεται παραστατικά στο παρακάτω σχήμα.



Κεφάλαιο 4 Εφαρμογή της Φωτοχημικής Οξειδωσης, (UV_C/ H₂O₂) σε βαφές του τύπου Procion Hexl και Drimarene

4.1 Εισαγωγή

Όταν ως πηγή των ριζών του υδροξυλίου χρησιμοποιείται το H₂O₂, απαιτείται κάποια μορφή καταλυτικής εκκίνησης της οξειδωσης, διότι το H₂O₂ από μόνο του δεν αντιδρά με αζωχρώματα σε ευρεία περιοχή pH 3-9 [55,139-141] Ο πιο κοινός τρόπος είναι η φωτολυτική οξειδωση με χρήση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας (H₂O₂ /UV-Vis) αν και σε απόβλητα με μεγάλη ένταση χρώματος η UV ακτινοβολία δεν είναι πολύ αποτελεσματική.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, ο μηχανισμός της φωτοχημικής αντίδρασης με την χρήση H₂O₂ /UV_C, περιγράφεται συνοπτικά από την παρακάτω κύρια αντίδραση :



Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τις φωτοχημικές αντιδράσεις, είναι το pH του διαλύματος, η ένταση της ακτινοβολίας, η θερμοκρασία, η αρχική συγκέντρωση και η δομή της βαφής, καθώς και η δόση του H₂O₂ .

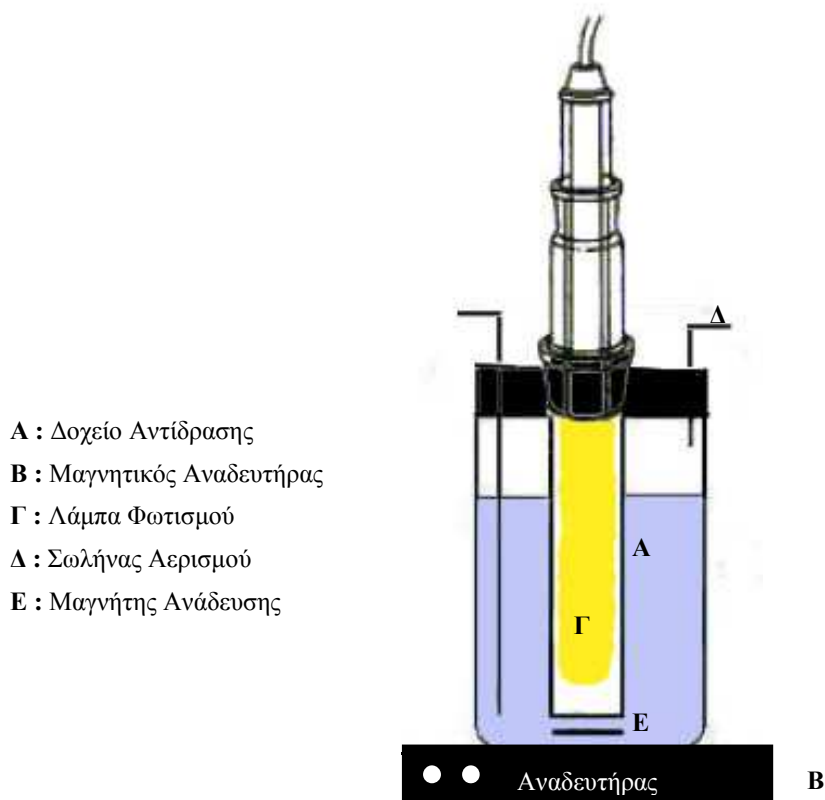
4.2 Πειραματικό Μέρος

Όλα τα πειράματα με H_2O_2 σαν οξειδωτικό μέσο, έγιναν στη συσκευή που περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.1. Η φωτοχημική μέθοδος χρησιμοποιεί για την φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και την παραγωγή ελευθέρων ριζών υδροξυλίου (εξίσωση 4-1), φωτόνια από την περιοχή UV_C (200-300nm).

Ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης του H_2O_2 αυξάνεται πολύ απότομα με την μείωση του μήκους κύματος των φωτονίων. Ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης είναι ίσος με $200 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 200 nm και μειώνεται στα $22 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ στα 254 nm. Στα 300 nm ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης γίνεται μηδέν. Καθώς η απορρόφηση στα 254 nm είναι πολύ μικρή, η αντίδραση φωτόλυσης στα 254 nm είναι αργή και ως εκ τούτου το H_2O_2 προστίθεται σε μεγαλύτερη ποσότητα προκειμένου να παρέχει ικανοποιητικό αριθμό ελευθέρων ριζών υδροξυλίου.

4.2.1 Πειραματική Συσκευή

Όλα τα πειράματα έγιναν με αναδευόμενο όγκο 300 ml, σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, από πυρέξ σχήματος κυλίνδρου, διαμέτρου 7 cm και ύψους 16 cm, το οποίο έφερε κεντρικό σωλήνα χαλαζία διαστάσεων 3,5 cm και 15 cm σε διάμετρο και ύψος αντίστοιχα. Μέσα στο σωλήνα από χαλαζία εισάγεται λάμπα που εκπέμπει στην επιθυμητή περιοχή μικρών κύματος. Το περιεχόμενο του αντιδραστήρα αναδεύεται μέσω μηχανικού αναδευτήρα συνεχώς. Επιπροσθέτως, κατάλληλη υποδοχή επιτρέπει την είσοδο και την έξοδο αέρος, ο οποίος αναδεύει κατά την είσοδό του το μίγμα του αντιδραστήρα, καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα παραμένει σταθερή στους 20 ± 1 °C.



Σχήμα 4-1. Σχηματική παράσταση του Φωτοχημικού αντιδραστήρα

4.2.2 Πειραματική Διαδικασία

Όλα τα αντιδραστήρια ήταν υψηλής συγκέντρωσης, ούτως ώστε η προστιθέμενη ποσότητα στο διάλυμα της αντίδρασης των 300 ml ήταν έως τα 3 ml. Αυτό, όπως αποδείχθηκε από τις μετρήσεις, αλλάζει την αρχική συγκέντρωση περίπου 1%.

Αναφορικά με τα πειράματα της φωτοκαταλυτικής μεθόδου, μετά την προσθήκη του TiO_2 στο διάλυμα της βαφής, το διάλυμα παρέμεινε στο σκοτάδι, για τουλάχιστον 30 min ούτως ώστε να επέλθει ισορροπία μεταξύ της βαφής στο διάλυμα και στην επιφάνεια του καταλύτη. Απεδείχθη δε ότι η χρονική περίοδος 30 min είναι επαρκής για την δημιουργία ισορροπίας. Στα πειράματα της μεθόδου $\text{TiO}_2/\text{UV}_A/\text{H}_2\text{O}_2$ το H_2O_2 βρέθηκε να επηρεάζει την ισορροπία της συγκέντρωσης της βαφής. Γι' αυτό το λόγο το pH ρυθμιζονταν μετά την προσθήκη του H_2O_2 και κατόπιν η βαφή αφήνονταν να έλθει σε ισορροπία. Τέλος η αντίδραση ενεργοποιούνταν με τον λαμπτήρα.

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων τύπου Fenton, $\text{UV}_C/\text{Fenton}$, τύπου Fenton-like και $\text{UV}_C/\text{Fenton-like}$, με τον ίδιο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, του οποίου ο εξοπλισμός περιγράφηκε πιο πάνω, ακολουθείται η εξής σειρά ενεργειών :

Κατά την προσθήκη των αντιδραστηρίων στο διάλυμα της βαφής προστίθεται πρώτα το H_2O_2 σε ικανούς όγκους ώστε να μειώνεται η πιθανότητα λάθους και να διασφαλίζεται η επαναληψιμότητα. Αμέσως μετά ρυθμίζεται το pH στην επιθυμητή τιμή με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων διαλυμάτων HNO_3 ή NaOH . Κατόπιν, στο διάλυμα βαφής που αναδεύεται συνεχώς και το οποίο βρίσκεται πολύ κοντά στο φασματοφωτόμετρο, προστίθεται γρήγορα το διάλυμα με τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου ή τρισθενούς σιδήρου.

Σ' όλες τις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν, τα δείγματα λαμβάνονταν πολύ γρήγορα και σε διαστήματα ανάλογα με το χρόνο αντίδρασης, πάντα με τη βοήθεια χρονομέτρου, προκειμένου να καθοριστεί η συγκέντρωση της βαφής μέσω Φασματομετρικής ανάλυσης βάση του νόμου του Beer και ανάλυσης του TOC, καθώς ο αποχρωματισμός στα αρχικά στάδια της αντίδρασης ήταν πολύ γρήγορος. Το διάγραμμα που παίρνουμε από την φασματομετρική ανάλυση, απεικονίζει την απορρόφηση της ακτινοβολίας από το διάλυμα (άξονας Y) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (άξονας X).

Για αραιά δε διαλύματα ισχύει ο Νόμος του Beer και η απορρόφηση είναι γραμμική μέχρι περίπου 250 mg/L. Αυτό επέτρεψε τον υπολογισμό του χρόνου ημίσειας ζωής κατά την χρονική στιγμή που η απορρόφηση έφτανε στο μισό, συνεπώς και η συγκέντρωση. Ο χρόνος της ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$) είναι αντιπροσωπευτικός για το ρυθμό αποχρωματισμού, καθώς στα περισσότερα πειράματα οι καμπύλες απορρόφησης έναντι του χρόνου δεν βρέθηκε να επικαλύπτονται. Η συγκέντρωση δε της βαφής υπολογίστηκε στο μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης κατά το χρονικό διάστημα απορρόφησης. Τα αναφερόμενα αποτελέσματα προέκυψαν από ανάδευση με βοήθεια του μαγνητικού αναδευτήρα παρόλο που οι αντιδράσεις θεωρούνται ομογενείς. Η επαναληψιμότητα στα πειράματα παραμένει καλύτερη του $\pm 20\%$.

Ειδικά στην περίπτωση της μεθόδου Fenton και των παραλλαγών της μεθόδου Fenton που αναφέρθηκαν πιο πάνω, δίδεται ιδιαίτερη προσοχή στην ελαχιστοποίηση του χρόνου που μεσολαβεί από την προσθήκη του σιδήρου μέχρι την τοποθέτηση του δείγματος στην κυψελίδα από χαλαζία, στην ειδική υποδοχή του φασματοφωτομέτρου γιατί λόγω της ταχύτητας της αντίδρασης χάνεται ακόμα και στα πρώτα δευτερόλεπτα σημαντική πληροφορία για την εξέλιξη του φαινομένου. Προκειμένου να πετύχουμε χρόνους κοντά στο μηδέν, τα δεδομένα υπολογίστηκαν κατά προσέγγιση. Η πρώτη μέτρηση που παίρνουμε αντιστοιχεί σε χρόνο $t = 0$ sec και το δείγμα δεν έχει εκτεθεί σε UV-ακτινοβολία. Αυτή η καμπύλη απορρόφησης αποτελεί την καμπύλη αναφοράς από όπου θα υπολογίσουμε στη συνέχεια τον χρόνο ημίσειας ζωής.

Στα πειράματα όπου τα αντιδραστήρια προστίθενται σταδιακά (H_2O_2 and Fe^{2+}/H_2O_2), το χρονικό περιθώριο μεταξύ των ήταν περίπου 30 min και η σταδιακή προσθήκη αυτών εξετάστηκε στις H_2O_2/UV_C , Fe^{2+}/H_2O_2 , και $TiO_2/UV_A/H_2O_2$ μεθόδους.

Τέσσερις παράμετροι ενδεικτικοί για την εξέλιξη της οξειδωσης ελήφθησαν υπόψη κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων: α) $C_{\text{βαφή}}/C_{0,\text{βαφή}}$, (σαν συνάρτηση του χρόνου) β) k_{ap} , η φαινόμενη σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης, ένα μέτρο του ρυθμού της αντίδρασης αποχρωματισμού κατά το πολύ αρχικό στάδιο της αντίδρασης, υπολογιζόμενο από την αρχική κλίση που ακολουθεί μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης, αναφορικά προς την βαφή και η έκφρασή της ταχύτητας δίνεται από την σχέση $dC_{\text{PNH}}/dt = -k C_{\text{PNH}}$. γ) το ποσοστό αποχρωματισμού % έπειτα από 5 min ή 10 min, που είναι ένα μέτρο του ρυθμού της αντίδρασης αποχρωματισμού σε σχετικά τελευταίο στάδιο αποχρωματισμού ειδικά για αντιδράσεις Fenton, UV_C/Fenton όπως και Fenton-like, $UV_C/\text{Fenton-like}$ και δ) TOC/TOC_0 (σε συνάρτηση με το χρόνο) ενδεικτικό της προόδου ανόργανοποίησης.

4.2.3 Κινητική μελέτη

- υπολογισμός του χρόνου για τον αποχρωματισμό της βαφής

Για συγκεντρώσεις $\text{H}_2\text{O}_2 > 1000 \text{ mg/L}$ ο αποχρωματισμός της βαφής, στο αρχικό στάδιο του αποχρωματισμού, περιγράφεται ικανοποιητικά από το ακόλουθο μοντέλλο ψευδο-πρώτης τάξης (pseudo-first order):

$$\frac{-dc}{dt} = K' C_1 C$$

με $C = \text{βαφή}$ και $C_1 = \text{H}_2\text{O}_2$ ή OH .

Με τη παραδοχή ότι η C_1 παραμένει σταθερή λόγω της υψηλής συγκέντρωσής της σε σχέση με τη συγκέντρωση τα βαφής (πάνω από 10 φορές της στοιχειομετρικής αναλογίας) η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\Rightarrow \int_{C_0}^c \frac{dc}{c} = -kdt \Rightarrow \frac{C}{C_0} = e^{-kt}$$

όταν $C = 1/2C_0 \Rightarrow t = t_{1/2}$

$$\ln_{1/2} = -kt_{1/2} \Rightarrow K = \frac{-\ln_{1/2}}{t_{1/2}}$$

Για ένα $t_{1/2}=40\text{min}$,(όπως φαίνεται στο σχήμα 4-2)

$$\Rightarrow k = -\ln_{1/2}/40 \Rightarrow k = 0,693/40 \Rightarrow k = 0,017/\text{min}$$

Συνεπώς $C = C_0 e^{-kt}$ για 95% αποχρωματισμό $\Rightarrow t \sim 180\text{min}$, όπως χαρακτηριστικά βλέπουμε στα διαγράμματα.

Παρατηρείται λοιπόν, μια εξάρτηση του χρόνου ημίσειας ζωής $t_{1/2}$ από την αρχική συγκέντρωση του χρώματος C_0 . Η σταθερά της αντίδρασης k εξαρτάται από το pH. Αποτελεσματικός αποχρωματισμός αποδεικνύεται όταν το pH του διαλύματος είναι όξινο (pH =3-4). Διαπιστώνεται ότι λόγω της αποδόμησης του H_2O_2 , παράγεται οξυγόνο και νερό παρά υδροξυλικές ρίζες υπό την επίδραση της UV_C -ακτινοβολίας, οπότε η στιγμιαία συγκέντρωση των OH^\cdot είναι χαμηλότερη από την αναμενόμενη.



4.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

4.3.1 Ταχύτητα Αποχρωματισμού

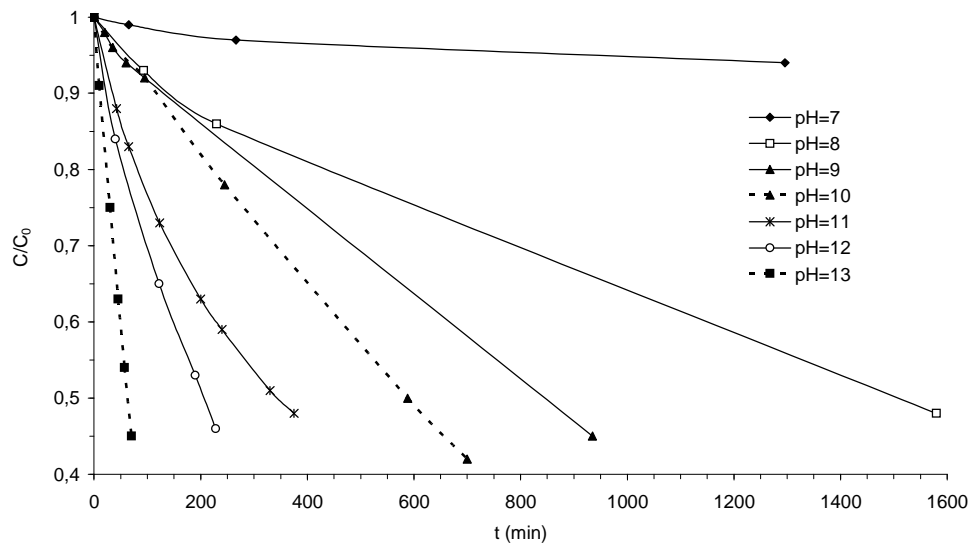
4.3.1.1 Εξάρτηση από το pH

♦ Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Φωτόλυση (UV_C)

Με την φωτοχημική μέθοδο οξειδωσης εξετάσθηκε η επίδραση της UV_C ακτινοβολίας χωρίς την προσθήκη H_2O_2 (φωτόλυση της βαφής με UV_C ακτινοβολία στα 254 nm), στην

ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής. Τα πειραματικά αποτελέσματα απεικονίζονται στο σχήμα 4-2.



Σχήμα 4-2. Επίδραση του pH στην ταχύτητα αποχρωματισμού της PNH ($C_{0,PNH}=200$ mg/L) με την Φωτόλυση (UV_C , $\lambda=254$ nm).

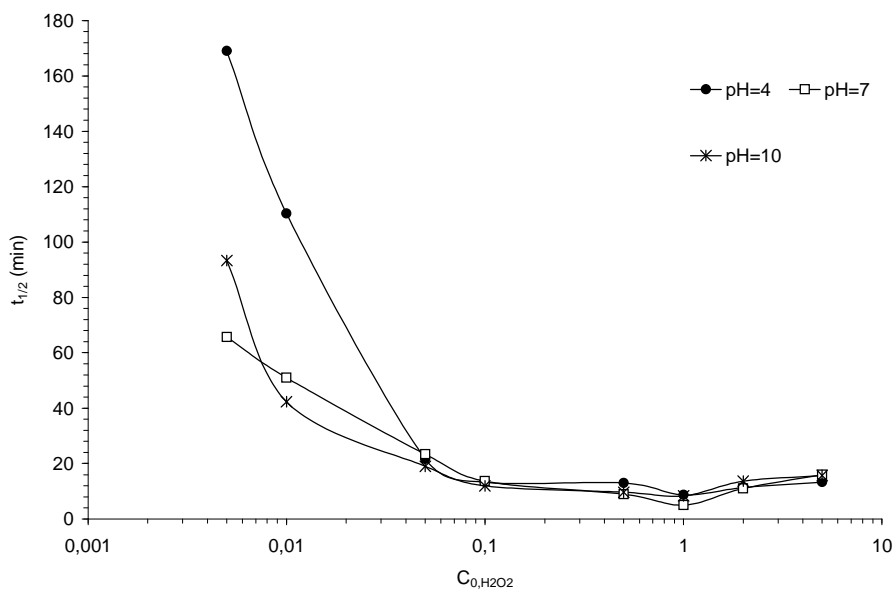
Το σχήμα 4.2 δείχνει την επίδραση του pH κατά τον αποχρωματισμό της βαφής PNH ($C_0=200$ mg/L). Παρατηρούμε μια ισχυρή εξάρτηση της ταχύτητας αποχρωματισμού από το pH του διαλύματος. Ο χρόνος ημίσειας ζωής για pH 12 και 13 είναι 50 min και 12 min αντιστοίχως, υποδηλώνοντας ότι η φωτόλυση της βαφής προχωρά σχετικά γρήγορα σε τιμές του pH πάνω από 12.

4.3.1.2 Εξάρτηση από το H_2O_2

♦ Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Το σχήμα 4-3 παρουσιάζει την εξάρτηση του χρόνου ημίσειας ζωής της βαφής PNH από την αρχική συγκέντρωση του H_2O_2 σε $pH=4, 7$ και 10 . Στο πείραμα που αντιστοιχεί στο σχήμα 4-3 η συγκέντρωση της βαφής ανέρχεται σε 200 mg/L και αυτό αντιστοιχεί σε $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Η μοριακή συγκέντρωση του H_2O_2 $0,001\% w/w$ (10 mg/L), $0,01\% w/w$ (100 mg/L), $0,1\% w/w$ (1000 mg/L) και $1\% w/w$ (10000 mg/L) είναι $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $2,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ και $2,9 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ αντιστοίχως. Γι' αυτό ο μοριακός λόγος H_2O_2 /βαφή στις πιο πάνω συγκεντρώσεις του H_2O_2 είναι $1,4:1$, $14:1$, $140:1$ και $1400:1$ αντιστοίχως. Παρατηρήθηκαν οι εξής πέντε τάσεις: α) σ' ένα εύρος τιμών συγκεντρώσεων του H_2O_2 μεταξύ περίπου $0,1\% w/w$ (1000 mg/L) και $5\% w/w$ (50000 mg/L), ο χρόνος ημίσειας ζωής της βαφής είναι σχεδόν ανεξάρτητος της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του pH . β) κάτω από συγκεντρώσεις $0,1\% w/w$ (1000 mg/L) H_2O_2 , ο χρόνος ημίσειας ζωής της βαφής αυξάνεται καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του H_2O_2 . Αυτό προέρχεται από την σταδιακή μείωση των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου που παράγονται κατά την φωτόλυση του H_2O_2 , καθώς η συγκέντρωση του H_2O_2 μειώνεται συνεχώς και επομένως η ταχύτητα αποχρωματισμού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του H_2O_2 , γ) σε υψηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 , πάνω περίπου από το $1\% w/w$ (10000 mg/L), ο χρόνος ημίσειας ζωής αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του H_2O_2 (εξίσωση 2-29), και αυτό οφείλεται στη δέσμευση των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου που παράγονται μέσω του H_2O_2 [154]. δ) Ο χρόνος ημίσειας ζωής της βαφής για συγκέντρωση του H_2O_2 κάτω $0,05\% w/w$ (500 mg/L), και για $C_0=200 \text{ mg/L}$, εξαρτάται από το pH και για σταθερή συγκέντρωση του H_2O_2 , αυξάνεται με την αύξηση του pH . Αυτή η σχέση με το pH του διαλύματος είναι αντίθετη, σε σχέση μ' αυτή που παρατηρήθηκε στα πειράματα φωτόλυσης των βαφών από το σχήμα 4-2. ε) η αντίδραση αποχρωματισμού στο βέλτιστο εύρος τιμών συγκεντρώσεων του H_2O_2 , είναι το ίδιο γρήγορη σε όξινο, ουδέτερο και πολύ αλκαλικό pH

κάτι το οποίο είναι πολύ επιθυμητό καθώς τα απόβλητα των βαφείων που περιέχουν βαφές τύπου reactive έχουν pH κοντά στο 11.

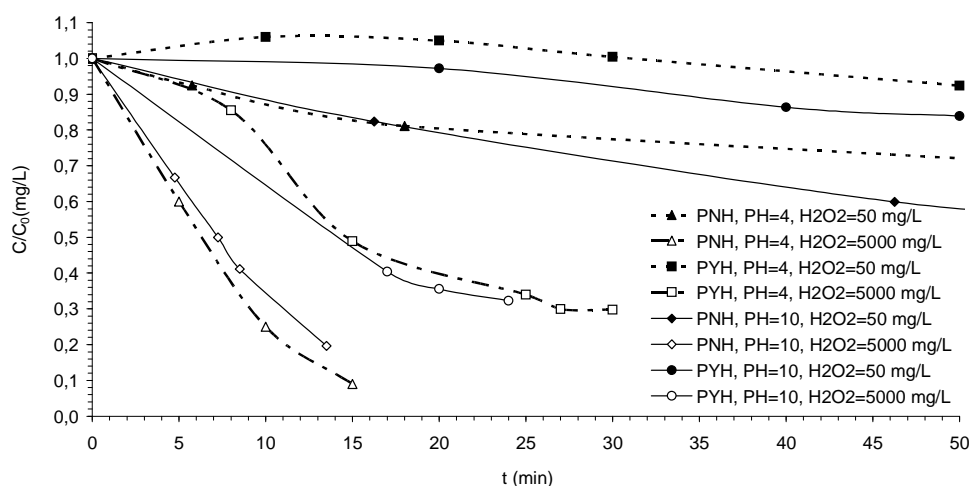


Σχήμα 4-3. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του H_2O_2 στον χρόνο ημίσειας ζωής $t_{1/2}$ της PNH για pH=4 μέχρι 10 ($C_{0,PNH}=200$ mg/L)

♦ Σύγκριση ταχύτητας αποχρωματισμού μεταξύ βαφών τύπου Procion Hexl

Στο σχήμα 4-4, συγκρίνονται δύο βαφές η PNH και η PYH, ως προς την ταχύτητα αποχρωματισμού ($C/C_0=f(t)$), για $C_{0,DYE}=200$ mg/L και τιμές του pH 4 και 10, όταν η συγκέντρωση του H_2O_2 είναι ίση με 0,005%w/w (50 mg/L) και 0,5%w/w (5000 mg/L). Σύμφωνα με το σχήμα, ο αποχρωματισμός προχωρά το ίδιο γρήγορα σε όξινο και σε αλκαλικό pH. Σε χαμηλή συγκέντρωση του H_2O_2 , ο αποχρωματισμός είναι αργός, επειδή ο ρυθμός παραγωγής είναι χαμηλός. Το ίδιο ισχύει και για την βαφή Procion Crimpon Hexl, που εξετάστηκε. Η ταχύτητα αποχρωματισμού της PYH σε σύγκριση με εκείνη της PNH, προκύπτει ότι είναι πολύ αργή. Η πιο γρήγορη ταχύτητα αποχρωματισμού είναι της PNH όπου

ο χρόνος ημίσειας ζωής της είναι ίσια με 5 min κάτω από βέλτιστες τιμές παραμέτρων. Η ταχύτητα αποχρωματισμού βρέθηκε να είναι ανεξάρτητη του pH του διαλύματος και της συγκεντρώσεως του H₂O₂, για συγκεντρώσεις αυτού μεγαλύτερες από 0,05% w/w (500 mg/L). Κάτω από συγκέντρωση H₂O₂ 0,05% w/w (500 mg/L), η ταχύτητα αποχρωματισμού μειώνεται απότομα, καθώς αυξάνει το pH.

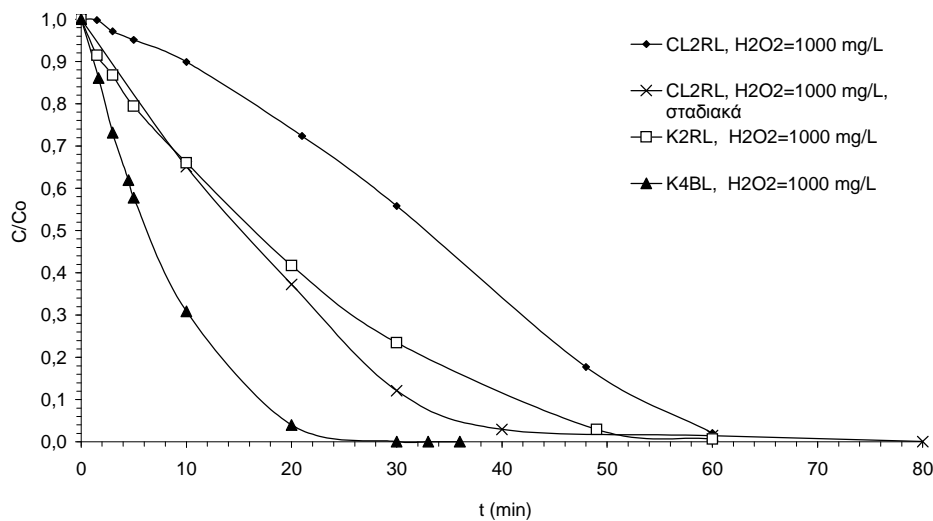


Σχήμα 4-4. Χρονική μεταβολή της C/C₀ κατά την διάρκεια της UV_C/H₂O₂ μεθόδου (C_{0, PNH} =200 mg/L).

♦ Σύγκριση ταχύτητας αποχρωματισμού μεταξύ βαφών τύπου Drimarene

Το σχήμα 4-5 δείχνει την αντίστοιχη ταχύτητα αποχρωματισμού τριών βαφών, υπό τις ίδιες συνθήκες, όπως απεικονίζονται και στο σχήμα 4-8 (4.3.2.1) (C₀=200 mg/L, H₂O₂=1000 mg/L που προστίθεται σε t=0 και pH=4). Όπως μπορεί να δει κανείς, η ταχύτητα αποχρωματισμού είναι επίσης γρήγορη, ειδικά στα αρχικά στάδια της αντίδρασης, για την βαφή K4BL, 100% αποχρωματισμός επιτεύχθηκε σε λιγότερο από 30 min. Η ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής CL2RL είναι πολύ αργή. Εντούτοις, αυξάνοντας την δοσολογία

του H_2O_2 , από 1000 mg/L σε 3000 mg/L (προσθέτοντας αυτό σε τρεις δόσεις των 1000 mg/L στους χρόνους $t=0, 30$ and 60 min), η ταχύτητα αποχρωματισμού βελτιώνεται αισθητά. Το ίδιο άλλωστε αποδείχθηκε και στην περίπτωση των αντιδράσεων ανοργανοποίησης της βαφής. Η ταχύτητα αποχρωματισμού των 10 min και 30 min επιτυγχάνει 10% και 44% με 1000 mg/L H_2O_2 , όπως και 35% και 88% με 3000 mg/L H_2O_2 , αντίστοιχα. Και οι δύο (1000 mg/L H_2O_2 και 3000 mg/L H_2O_2 που προστίθεται σε τρεις δόσεις) συγκλίνουν έπειτα από 60 min, καθώς επιτυγχάνεται ένας σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός. Καθώς και οι δύο βαφές K2RL και CL2RL επιτυγχάνουν 100% αποχρωματισμό έπειτα από 60 min, εν συγκρίσει προς τα 30 min που απαιτούνται για την K4BL βαφή, η απόδοση αποχρωματισμού της βαφής K2RL στα ενδιάμεσα στάδια είναι μέτρια.



Σχήμα 4-5: Χρονική μεταβολή της C/C_0 των βαφών με την μέθοδο UV_C/H_2O_2 ($C_{0,CL2RL}=200$ mg/L, $pH=4$ και για διάφορες συγκεντρώσεις H_2O_2).

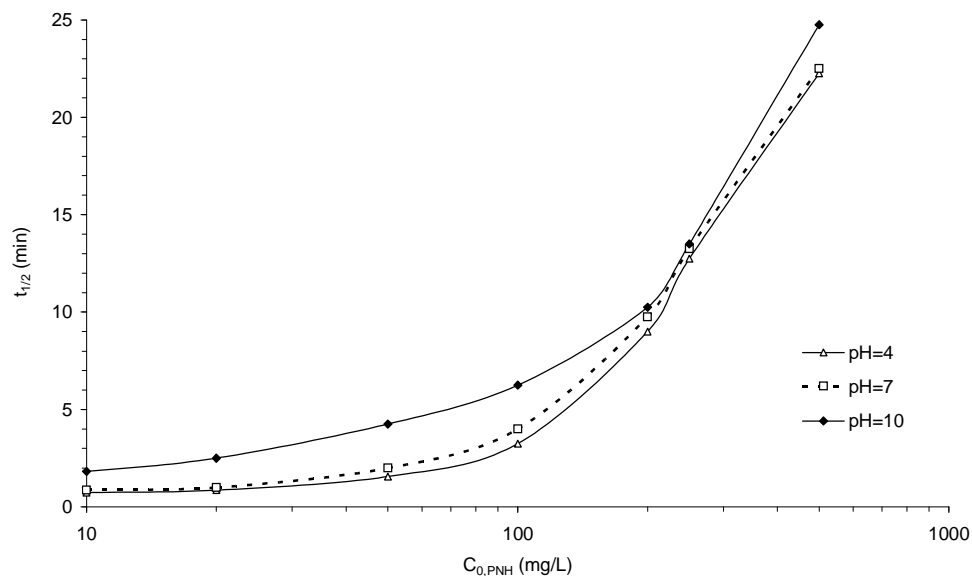
4.3.1.3 Εξάρτηση από την Αρχική Συγκέντρωση

♦ Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Κατά την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής PNH, στο χρόνο αποχρωματισμού σε διαφορετικές τιμές του pH, 4,7 και 10 μέσω της UV_C/H₂O₂ μεθόδου, σε συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 1000 mg/L, σχήμα 4-6, παρατηρούμε τα εξής:

α) Μια ισχυρή επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής PNH στο χρόνο ημίσειας ζωής. Ο χρόνος αποχρωματισμού είναι σχεδόν ανάλογος προς την αρχική συγκέντρωση μέχρι $C_0 = 20$ mg/L. Κάτω από $C_0 = 20$ mg/L ο χρόνος αποχρωματισμού δεν εξαρτάται πλέον από την C_0 σε ουδέτερο και αλκαλικό pH. Αυτό δείχνει ότι η αντίδραση αποχρωματισμού, κάτω από $C_0 = 20$ mg/L ακολουθεί μοντέλο κινητικής ψεύδο-πρώτης τάξης, λαμβανομένης υπόψη της συγκέντρωσης της βαφής, η οποία μ' αυτές τις χαμηλές συγκεντρώσεις βρίσκεται σε έλλειψη, καθώς το H₂O₂ είναι σε αφθονία. Ως εκ τούτου αυτή η μέθοδος θα ήταν κατάλληλη για επεξεργασία αραιών αποβλήτων, στις συνθήκες των οποίων η ταχύτητα αποχρωματισμού είναι πολύ γρήγορη.

β) Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από $C_0 = 200$ mg/L ο χρόνος αποχρωματισμού δεν φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από το pH του διαλύματος, αλλά σε μικρότερες από $C_0 = 200$ mg/L, ο χρόνος αποχρωματισμού αυξάνεται ελαφρώς σε αλκαλικό pH ενώ είναι σχεδόν ο ίδιος σε όξινο και ουδέτερο pH (pH=4 και 7).



Σχήμα 4-6. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της PNH στον χρόνο ημίσειας ζωής αποχρωματισμού $t_{1/2}$ σε τιμές του pH=4, 7 και 10 για την UV_C/H₂O₂ μέθοδο ($C_{0,H2O2}$ =1000 mg/L).

4.3.2 Ταχύτητα Ανοργανοποίησης

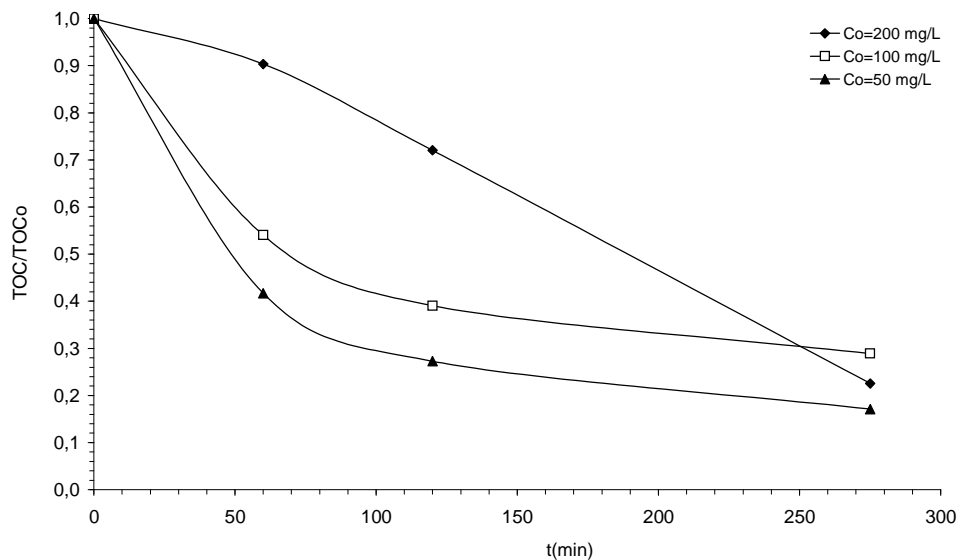
4.3.2.1 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής

◆ Ταχύτητα ανοργανοποίησης της βαφής τύπου Drimarene-CL2RL (D-CL2RL)

Το σχήμα 4-7 δείχνει την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής (CL2RL) στην ταχύτητα ανοργανοποίησης. Είναι φανερό ότι παρατηρείται μια ευρεία διακύμανση της ταχύτητας ανοργανοποίησης κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Συγκεκριμένα για αρχική συγκέντρωση ίσια με 200 mg/L, οι ταχύτητες ανοργανοποίησης είναι πολύ αργές, αλλά μετά την διέλευση μιας ώρας η ανοργανοποίηση της βαφής συνεχίζει με ένα μέτριο ρυθμό (κλίση =0,24 TOC/min) για να επέλθει η ολοκληρωμένη ανοργανοποίηση της βαφής (TOC/TOC_0)

ουσιαστικά μετά από 4 hr. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις βαφής ($C_0=50$ and 100 mg/L), και στα πρώτα 60 min η ταχύτητα μείωσης του TOC είναι πολύ γρήγορη, αλλά πολύ σύντομα, η μείωση της ταχύτητας του TOC επιβραδύνεται αισθητά. Μία επιπλέον ουσιαστική μείωση του TOC δεν θεωρείται δυνατή μ' αυτές τις χαμηλές συγκεντρώσεις.

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής στον ρυθμό ανοργανοποίησης που απεικονίζεται στο σχήμα 4-7, οφείλεται ίσως στην ανταγωνιστική συμπεριφορά του φαινομένου απορρόφησης - του φαινομένου φίλτρου που προκαλείται μεταξύ των φωτονίων της UV ακτινοβολίας και των μορίων της βαφής. Από τα φάσματα απορρόφησης των βαφών, βρέθηκε ότι οι βαφές απορροφούν ισχυρά στα 254 nm. Αυτή η ισχυρά παρατηρούμενη προσρόφηση των φωτονίων οφείλεται στην παρουσία αρωματικών δακτυλίων στα μόρια των βαφών. Ως εκ τούτου, με την παρατηρούμενη αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής, ο κατάλληλος αριθμός φωτονίων για την φωτόλυση του H_2O_2 και παραγωγή ελευθέρων ριζών υδροξυλίων μειώνεται και συνεπώς οδηγεί στην μείωση της παραγωγής ελευθέρων ριζών υδροξυλίων. Σταδιακά, μία αύξηση των αρχικών συγκεντρώσεων της βαφής, επιφέρει μία αύξηση του ρυθμού ανοργανοποίησης, έτσι ώστε μετά από 4 ώρες επιτυγχάνεται ίδιου βαθμού μείωση του TOC. Αυτή η παρατηρούμενη επιτάχυνση της ταχύτητας ανοργανοποίησης σε υψηλότερη αρχική συγκέντρωση (200 mg/L) οφείλεται πιθανόν στην σταδιακή μείωση προσρόφησης φωτονίων από μόρια της βαφής λόγω της αποικοδόμησής των και καταστροφής των υπαρχόντων αρωματικών δακτυλίων.

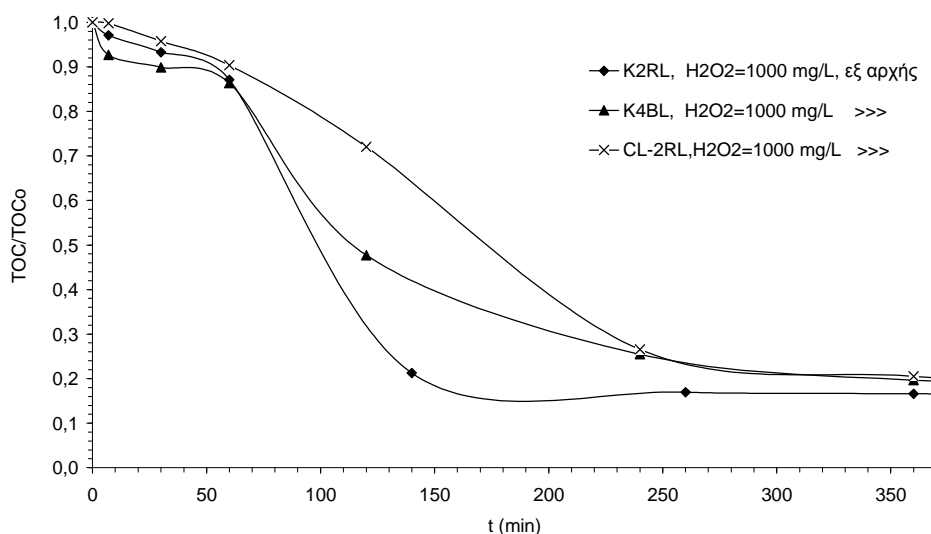


Σχήμα 4-7: Η επίδραση της $C_{O,CL2RL}$, στην ταχύτητα ανοργανοποίησης μέσω της (UV_C/H_2O_2) μεθόδου ($C_{O,H_2O_2}=1000$ mg/L και $pH=4$).

♦ Σύγκριση ταχύτητας ανοργανοποίησης μεταξύ βαφών τύπου Drimarene

Το σχήμα 4-8, δείχνει την ανοργανοποίηση των τριών βαφών τύπου Drimarene μέσω της φωτοχημικής μεθόδου (UV_C/ H_2O_2) σε $pH=4$. Η αρχική συγκέντρωση των βαφών ήταν 200 mg/L και η δόση του H_2O_2 είναι 1000 mg/L, που προστέθηκε εξ ολοκλήρου σε χρόνο $t=0$. Παρατηρείται ότι η ταχύτητα ανοργανοποίησης και για τις τρεις βαφές ποικίλει σημαντικά στο χρονικό διάστημα των 4 ωρών αλλά, πιθανόν το ποσοστό ανοργανοποίησης το οποίο επιτυγχάνεται είναι παρόμοιο και για τις τρεις βαφές, π.χ. περίπου 80%. Πλήρης ανοργανοποίηση δεν φαίνεται να είναι πιθανή ούτε έπειτα και από 15 ώρες. Στα ενδιάμεσα στάδια των αντιδράσεων παρατηρείται μία πιο γρήγορη ταχύτητα ανοργανοποίησης για την βαφή K2RL, που είναι μία βαφή με μία λειτουργική ομάδα, ενώ η πιο αργή ταχύτητα παρατηρείται στην βαφή CL2RL, που είναι μία βαφή με δύο λειτουργικές ομάδες. Διαφορές

στη δομή τους ενδέχεται να επηρεάζουν τις παρατηρούμενες ταχύτητες ανοργανοποίησης των.



Σχήμα 4-8: Σύγκριση της κινητικής ανοργανοποίησης των βαφών, K2RL, K4BL και CL2RL, με την μέθοδο UV_C/H₂O₂ σε pH=4, C₀=200 mg/L και H₂O₂=1000 mg/L.

Από την άλλη πλευρά, όπως φαίνεται από το σχήμα 4-9, όταν διπλασιάζεται η ποσότητα του H₂O₂ που προστίθεται στο διάλυμα (2000 mg/L) η ανοργανοποίηση της βαφής K4BL επιτυγχάνεται γρηγορότερα καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης. Αυτή η επίδραση γίνεται πιο εμφανής στην αρχή καθώς και στα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης. Το τελικό ποσοστό ανοργανοποίησης που επιτυγχάνεται έπειτα από 300 min είναι υψηλότερο μόνο κατά 6% (84% έναντι 78%). Στα 60 και 120 min η μείωση του TOC είναι 58% και 78% χρησιμοποιώντας 2000 mg/L H₂O₂ σε σύγκριση με το 13% και 52% αντίστοιχα όταν χρησιμοποιείται 1000 mg/L H₂O₂. Ως εκ τούτου διπλασιάζοντας την ποσότητα του H₂O₂ που

προστίθεται στο διάλυμα αυξάνεται αισθητά η ταχύτητα ανοργανοποίησης και αυτό οφείλεται στο γρηγορότερο ρυθμό δημιουργίας ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου.

Αυτό επαληθεύεται για την διπλής δραστηκότητας βαφή CL2RL. Από το σχήμα 4-9 επίσης μπορεί να σημειωθεί ότι αυξανόμενης της ποσότητας του H_2O_2 που προστίθεται στο διάλυμα, η βαφή CL2RL αποικοδομείται πολύ πιο γρήγορα καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης. Το ποσοστό ανοργανοποίησης που επιτυγχάνεται έπειτα από 300 min είναι επίσης υψηλότερο κατά 8% (86% έναντι 78%). Στα 60, 90 και 120 min η μείωση του TOC είναι 72%, 80% και 82% χρησιμοποιώντας 10000 mg/L H_2O_2 σε σύγκριση με το 9%, 16% και 26% αντίστοιχα όταν χρησιμοποιείται 1000 mg/L H_2O_2 . Γι' αυτό δεκαπλασιάζοντας την προστιθέμενη ποσότητα H_2O_2 στο διάλυμα αυτό έχει ως συνέπεια την σημαντική αύξηση της ταχύτητας ανοργανοποίησης, ακόμη και για την βαφή CL2RL. Έτσι, μπορεί να επιτευχθεί μία αισθητή μείωση του TOC (80%) σε ένα σχετικά μικρότερο χρονικό διάστημα, περίπου 90 min, προσθέτοντας μία μεγαλύτερη ποσότητα του H_2O_2 .

4.3.2.2 Επίδραση από το H_2O_2

◆ Σύγκριση ταχύτητας ανοργανοποίησης μεταξύ βαφών τύπου Drimarene

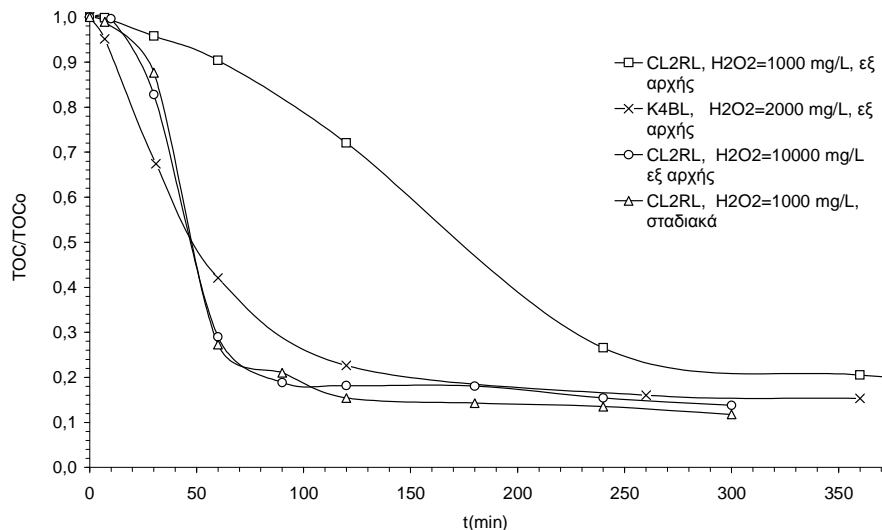
Το σχήμα 4-9, δείχνει την επίδραση της σταδιακής προσθήκης του H_2O_2 στην ταχύτητα ανοργανοποίησης και στην πιθανή ποσοστιαία % μείωση του TOC της βαφής CL2RL. Σ' αυτό το πείραμα αντί της προσθήκης 10000 mg/L H_2O_2 εξ ολοκλήρου στην χρονική στιγμή $t=0$, το H_2O_2 προστέθηκε σταδιακά καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης ανοργανοποίησης της βαφής CL2RL, σε συνολικά δέκα δόσεις των 1000 mg/L κάθε 30 min, καταλήγοντας στην αντίστοιχη ποσότητα των 10000 mg/L. Όπως είναι προφανές από το σχήμα 4-9, η πιθανή ταχύτητα μείωσης του TOC είναι βασικά η ίδια και στις δύο περιπτώσεις (4% υψηλότερος με την σταδιακή προσθήκη του H_2O_2). Στην αρχή καθώς και στα ενδιάμεσα

στάδια της αντίδρασης φαίνεται ότι δεν υπάρχει διαφορά στην ταχύτητα ανοργανοποίησης αδιάφορο αν το H₂O₂ προστίθεται εξολοκλήρου ή σταδιακά. Επίσης μπορεί να σημειωθεί ότι στα αρχικά στάδια της αντίδρασης, όταν ακόμη η ποσότητα του H₂O₂ στο διάλυμα είναι σχετικά υψηλή, (αναφορικά με το πείραμα όπου 10000 mg/L H₂O₂ προστέθηκαν στο χρονικό σημείο t=0) και η δέσμευση ελευθέρων ριζών μέσω της αντίδρασης



θα έπρεπε να είναι καθοριστικότερη, οι ταχύτητες μείωσης του TOC είναι όμοιες και για τις δύο συγκρινόμενες περιπτώσεις, υποδεικνύοντας ότι πιθανόν οι περισσότερες ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης (4-3) αναπληρώνονται από την περίσσεια ελευθέρων ριζών υδροξυλίου που παράγονται μέσω της αντίδρασης (4-2).

Η παρουσία πλατό κατά την μείωση του TOC σε όλα τα πειράματα ποικίλει από 90 min και πάνω από 300 min κάτι που δεν οφείλεται στην εξάντληση του αποθεματικού H₂O₂, αλλά πιθανόν στην φύση των ενδιάμεσων ενώσεων, τμήματα του αρχικού μορίου της βαφής, που προκύπτουν π.χ η ταχύτητα ανοργανοποίησης φτάνει να είναι πολύ χαμηλή έως και αμελητέα εξ αιτίας αυτού του γεγονότος, καθώς ούτε η αύξηση του ποσού του προστιθέμενου H₂O₂ ούτε η σταδιακή προσθήκη του H₂O₂ κατά την διάρκεια της αντίδρασης φαίνεται να αλλάζει σημαντικά την πιθανή ποσοστιαία % μείωση του TOC.



Σχήμα 4-9. Επίδραση του H₂O₂ στην κινητική ανοργανοποίησης των K4BL και CL2RL, με την μέθοδο UV_C/H₂O₂, σε pH=4, C₀=200mg/L (TOC_{0,K4BL,200mg/L}=57,54; TOC_{0,CL2RL,200mg/L}=69,24).

4.4 Συμπεράσματα

Κατά την οξείδωση των βαφών σε υδατικά διαλύματα μέσω της φωτόλυσης, παρατηρήθηκε αύξηση της ανοργανοποίησης της βαφής PNH με αυξανόμενο το pH του διαλύματος.

Ωστόσο, κατά τη φωτοχημική οξείδωση η απαιτούμενη ποσότητα του οξειδωτικού μέσου (H₂O₂) που ευνοεί τον πλήρη αποχρωματισμό αλλά και σημαντικό ποσοστό ανοργανοποίησης των βαφών διαλυμάτων Procion (PNH) και Drimarene (K2RL), είναι 1000 mg/L έως 20000 mg/L, ανεξάρτητα από το pH του διαλύματος.

Ο ρυθμός αποχρωματισμού σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση της βαφής, μειώνεται αισθητά για συγκέντρωση βαφής μεγαλύτερης των 100 mg/L, σε pH 4, 7 και 10.

Κεφάλαιο 5 Εφαρμογές των Αντιδράσεων Fenton, Photo-Fenton, στις Βαφές Procion Hexl, Remazol και Drimarene

5.1 Εισαγωγή

Το αντιδραστήριο Fenton χρησιμοποιεί το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) σαν το οξειδωτικό μέσο και τα ιόντα του δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου (με την μορφή άλατος) σαν καταλύτη για την παραγωγή των ριζών του υδροξυλίου ($OH\cdot$). Πραγματοποιείται κυρίως σε όξινο περιβάλλον, όπου οι ρίζες υδροξυλίου εμφανίζουν την υψηλότερη τιμή δυναμικού οξείδωσης [73].

Το έντονο ενδιαφέρον που εκδηλώθηκε τελευταία παγκοσμίως για τις προαναφερθείσες μεθόδους, οδήγησε στην εργαστηριακή και πιλοτική μελέτη οξείδωσης πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων με πολύ θετικά αποτελέσματα. Από τις κυριότερες ομάδες οργανικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, στον αέρα και στο έδαφος, είναι π.χ. οι βαφές ουσίες [11,157], οι χλωροφαινόλες [199], τα παρασιτοκτόνα [200], τα αγροτικού χαρακτήρα απόβλητα (αποστακτήρια, ελαιουργεία [200]), τα απόβλητα της χαρτοβιομηχανίας [157], οι διοξίνες, οι τασενεργές ουσίες, τα πετρελαιοειδή, τα φυτοφάρμακα κλπ. και γενικά, τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες χημικές ουσίες.

Σε βέλτιστες συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας ελέγχεται η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μέσω του ρυθμού ανοργανοποίησης ως και της βελτίωσης της βιοαποικοδομησιμότητας των βαφών.

Οι παράμετροι, οι οποίοι εξετάζονται με την αντίδραση Fenton ξεχωριστά, λόγω της σημαντικής των επίδρασης στον αποχρωματισμό και βιοανοργανοποίηση των βαφών, είναι:

- **Είδος και συγκέντρωση βαφής**

Από τη διεθνή βιβλιογραφία προκύπτει ότι συγκεντρώσεις βαφών πάνω από 200 mg/L επιταχύνουν τον ρυθμό αποχρωματισμού, ενώ κάτω από 200-100 mg/L γίνεται πιο αργός και εξαρτάται από το pH του διαλύματος.

- **Συγκέντρωση οξειδωτικού μέσου (H_2O_2)**

Χαμηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 , κάτω από 0,1% w/w (1000 mg/L) επιταχύνουν τον ρυθμό αποχρωματισμού, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, ο αποχρωματισμός μειώνεται εξ αιτίας της δέσμευσης των παραγόμενων ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου από το ίδιο το H_2O_2 . Επίσης για τις αντιδράσεις Fenton-like, για μία σταθερή συγκέντρωση $FeCl_3$ διαπιστώνεται ότι η αύξηση της συγκεντρώσεως του υπεροξειδίου του υδρογόνου μέχρι το 2%w/w (20000 mg/L) περίπου και για pH=3-4, οδηγεί στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

- **Συγκέντρωση ιόντων σιδήρου (Fe^{2+})**

Καθώς η συγκέντρωση του αντιδραστήριου ($FeSO_4$) αυξάνει, ο $t_{1/2}$ μειώνεται, αλλά πάνω από 0,01%w/w (100 mg/L), μία επιπλέον αύξηση των Fe^{2+} ιόντων, δεν έχει καμία επίπτωση στον $t_{1/2}$. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις του $FeSO_4$, και καθώς η δοσολογία του $FeSO_4$ αυξάνεται, η συγκέντρωση σε ιόντα Fe^{2+} και συνεπώς και των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου αυξάνουν δραματικά [143]. Εν τούτοις, περίσσεια ιόντων Fe^{2+} , μπορεί να έχει συνέπεια την δέσμευση των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου, σύμφωνα με την αντίδραση (2-44), αμέσως μετά τη δημιουργία της μέσω της αντίδρασης (2-43), η οποία είναι συγκριτικά γρηγορότερη εκείνης της αντίστοιχης αντίδρασης Fe^{3+}/H_2O_2 . Αναφορικά με την αντίδραση Fenton-like, για

σταθερή συγκέντρωση υπεροξειδίου (ίση με 0,1% w/w (1000 mg/L)) ο χρόνος ημίσειας ζωής του αποχρωματισμού μειώνεται σημαντικά για μια βέλτιστη περιοχή συγκεντρώσεων FeCl_3 . Επίσης παρατηρείται ότι και σε αυτή τη βέλτιστη περιοχή συγκεντρώσεων FeCl_3 , τιμές $\text{pH}=2-3$ δίνουν συγκριτικά καλύτερα αποτελέσματα.

- **Χρήση UV ακτινοβολίας σε σχέση με την απαιτούμενη ενέργεια και τις διαστάσεις του αντιδραστήρα.**

Η χρήση κατάλληλου μήκους κύματος επιλέγεται σε σχέση πάντα με τις ιδιότητες απορρόφησης των προς επεξεργασία αποβλήτων όπως και του προστιθέμενου οξειδωτικού μέσου. Πέραν όμως τούτων, ιδιαίτερη επίδραση εξασκεί και η ένταση της χρησιμοποιούμενης πηγής UV – ακτινοβολίας.

- **Τιμές του pH**

Η οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton (με Fe^{+2} ή Fe^{+3}) με ή χωρίς την χρήση UV είναι πολύ πιο αποδοτική σε όξινη περιοχή ($\text{pH}=2-5$). Κάτω όμως από $\text{pH} 2$, ο ρυθμός αποχρωματισμού μειώνεται απότομα.

5.2 Πειραματικό Μέρος

5.2.1 Πειραματική Συσκευή

Η συσκευή με την τέλεση των πειραμάτων περιγράφηκε στην παράγραφο 4.2.1 της φωτοχημικής οξείδωσης. Κατάλληλη λάμπα εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας είναι η 9W UV_C που εκπέμπει στα 254 nm.

5.2.2 Πειραματική Διαδικασία

Η παρασκευή των διαλυμάτων και η προσθήκη των αντιδραστηρίων κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων περιγράφηκε στην παράγραφο 4.2.2, της φωτοχημικής οξειδωσης.

5.2.3 Υπολογισμός Παραμέτρων της Κινητικής

Σε όλα τα πειράματα η ταχύτητα ανοργανοποίησης ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης, όπως περιγράφεται στο κεφ. 2.4.3.

5.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

5.3.1 Ταχύτητα Αποχρωματισμού

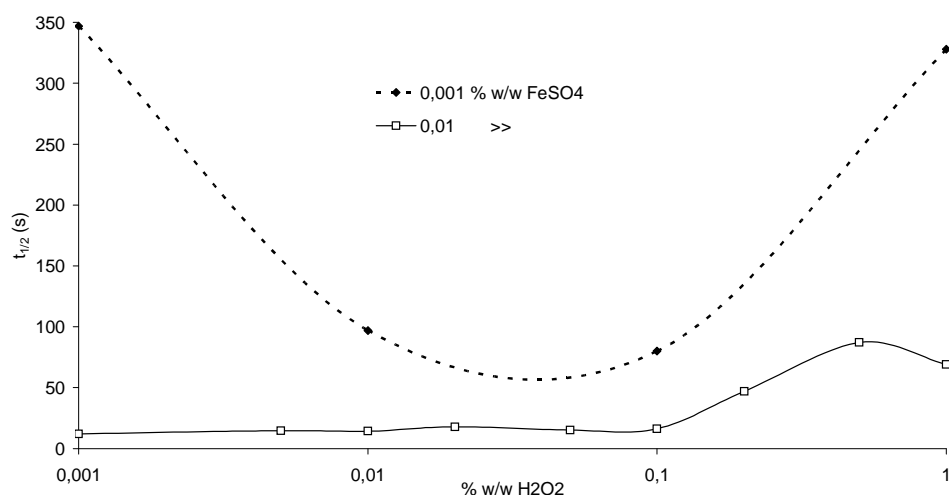
5.3.1.1 Εξάρτηση από το H_2O_2

♦ Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Το σχήμα 5-1, δείχνει την εξάρτηση του χρόνου ημίσειας ζωής της βαφής PNH από την συγκέντρωση του H_2O_2 , διατηρώντας την συγκέντρωση ιόντων σιδήρου σταθερή και ίση με 0,01% w/w (100 mg/L) και 0,001% w/w (10 mg/L). Στο σχήμα 5-1, ο μοριακός λόγος, Fe^{2+}/H_2O_2 , ποικίλει από 2,3 μέχρι $2 \cdot 10^{-3}$ (η κάτω καμπύλη) και από $2,3 \cdot 10^{-1}$ μέχρι $2 \cdot 10^{-4}$ (η άνω καμπύλη). Στην υψηλότερη συγκέντρωση ιόντων σιδήρου 0,01% w/w (100 mg/L), ο χρόνος ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$) είναι σχετικά ανεξάρτητος της συγκέντρωσης του H_2O_2 μέχρι συγκέντρωσης 0,1% w/w (1000 mg/L), όμως πάνω απ' αυτή αυξάνεται εξ αιτίας του φαινομένου δέσμευσης των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου από το H_2O_2 [142,201]. Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του H_2O_2 , κάτω από 0,0005% w/w (5 mg/L), ο χρόνος ημίσειας ζωής αυξάνεται επειδή το H_2O_2 βρίσκεται σε έλλειψη, έτσι ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι πολύ

μικρός που βρίσκεται κοντά στο ύψος του επιπέδου του άξονα απεικόνισης του χρόνου. Σ' αυτό το σημείο ο ($t_{1/2}$) είναι πολύ μικρός, περίπου 15 sec.

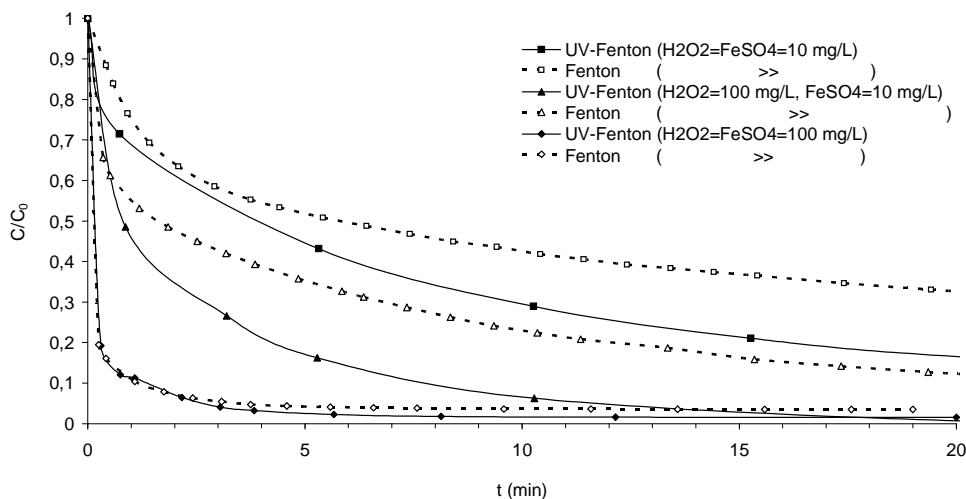
Σε συγκέντρωση ιόντων σιδήρου ίση με 0,001% w/w (10 mg/L) (η πιο αργή καμπύλη), ο χρόνος ημίσειας ζωής δείχνει μάλλον ένα απότομο σημείο ελαχίστου σε συγκεντρώσεις H_2O_2 μεταξύ 0,01% w/w (100 mg/L) και 0,1% w/w (1000 mg/L). Έξω από αυτά τα όρια, ο χρόνος ημίσειας ζωής αυξάνεται, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση του H_2O_2 , επειδή το H_2O_2 βρίσκεται σε έλλειψη και αυξάνεται επίσης, όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του H_2O_2 εξαιτίας του φαινομένου δέσμευσης των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου από το H_2O_2 .



Σχήμα 5-1. Επίδραση της C_{o, H_2O_2} στον $t_{1/2}$ της βαφής PNH ($C_{o, PNH}=75\text{mg/L}$, $pH=3$)

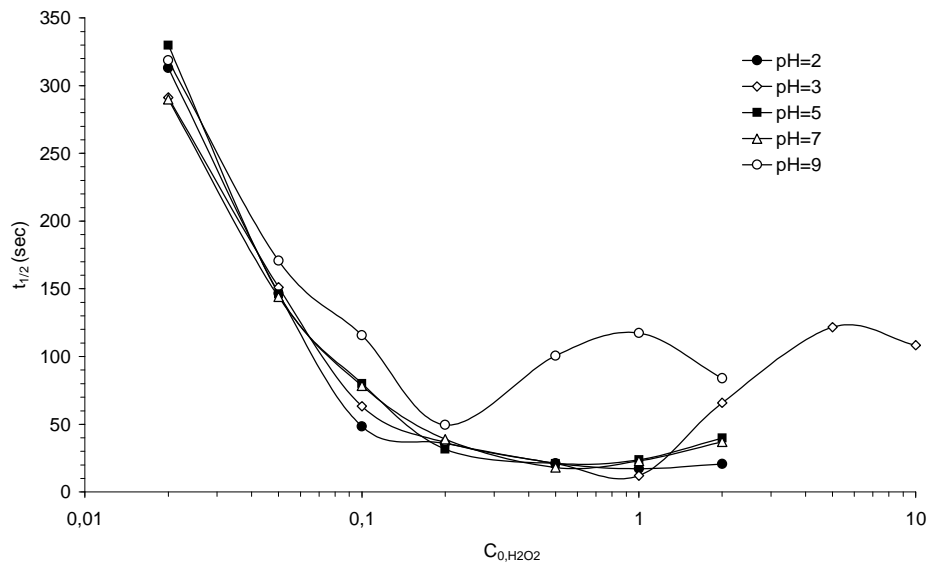
Σύμφωνα με το σχήμα 5-2, παρατηρείται κατά την διαδικασία της photo-Fenton, ο ρυθμός αποχρωματισμού της βαφής PNH σε διάλυμα με $pH=3$ και σε τρεις διαφορετικούς συνδυασμούς συγκεντρώσεων του H_2O_2 και των ιόντων Fe^{2+} , κατά τους οποίους ο χρόνος αποχρωματισμού είναι 15, 110 και 380 sec. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται επίσης οι

αντίστοιχες ταχύτητες με την διαδικασία Fenton. Απ' αυτή την εικόνα ήδη σημειώνεται ότι σ' όλες τις περιπτώσεις η χρήση της υπεριώδους ακτινοβολίας UV_C (254 nm) αυξάνει την ταχύτητα αποχρωματισμού. Αυτή η αύξηση γίνεται περισσότερο αντιληπτή στις αντίστοιχες ταχύτητες της Fenton διαδικασίας, οι οποίοι είναι πιο αργοί, απ' ό τι είναι οι πιο πάνω καμπύλες ($t_{1/2} = 380$ και 110 sec). Στις χαμηλότερες καμπύλες ($t_{1/2} = 15$ sec) η UV_C/Fenton διαδικασία συνεχίζει να αποχρωματίζει το διάλυμα ακόμη μετά από 5 min, όταν στον αντίστοιχο χρόνο η καμπύλη της Fenton διαδικασίας σταθεροποιείται υπό την μορφή ευθείας γραμμής, πετυχαίνοντας 99% αποχρωματισμό έπειτα από 20 min. Ως εκ τούτου η UV_C/Fenton διαδικασία θα χρησίμευε για την βελτίωση της ταχύτητας αποχρωματισμού μετά το χρόνο ημίσειας ζωής της αντίδρασης. Παρόλα αυτά το αποτέλεσμα εκδηλώνεται πιο έντονα με την χρήση της ακτινοβολίας UV_C κατά την διάρκεια της διαδικασίας Fenton, κατά την ανοργανοποίηση της βαφής (μείωση του TOC), η οποία συζητήθηκε στην παράγραφο 8.2.2.1.



Σχήμα 5-2. Η χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 , της βαφής PNH για τις Fenton και UV_C/Fenton αντιδράσεις ($C_{0,PNH}=75$ mg/L, pH= 3).

Το σχήμα 5-3, που απεικονίζει πειραματικά αποτελέσματα μέσω της αντιδράσεως Fenton-like, δείχνει την εξάρτηση του χρόνου ημίσειας ζωής του αποχρωματισμού της βαφής PNH από την συγκέντρωση του H_2O_2 , υπό σταθερή αρχική συγκέντρωση βαφής, pH και συγκέντρωσης $FeCl_3$. Ο $t_{1/2}$ σχεδόν συμπίπτει σ' ένα ευρύ εύρος του pH (2–7). Το βέλτιστο εύρος συγκέντρωσης του H_2O_2 είναι μεταξύ 0,2%w/w (2000 mg/L) και 2%w/w (20000 mg/L), (molar ratio των H_2O_2/Fe^{3+} μεταξύ 10 και 100, αντίστοιχα). Ο $t_{1/2}$ είναι πολύ χαμηλός (λιγότερο από 50 s) σ' αυτό το βέλτιστο εύρος. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις του H_2O_2 και καθώς η συγκέντρωση του H_2O_2 μειώνεται, ο $t_{1/2}$ αυξάνεται απότομα. Αυτό συμβαίνει, επειδή η συγκέντρωση των ιόντων Fe^{2+} που παράγονται μέσω των αντιδράσεων (2-45) και (2-46) μειώνεται απότομα με την μείωση της συγκέντρωσης του H_2O_2 . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, την δραστική μείωση της παραγωγής των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου μέσω της εξίσωσης (2-45). Σε υψηλή συγκέντρωση του H_2O_2 (πάνω από 2%w/w (20000 mg/L)), ο $t_{1/2}$ τείνει να αυξάνεται καθώς η συγκέντρωση του H_2O_2 αυξάνεται. Αυτό είναι πολύ πιθανόν να συμβαίνει εξ αιτίας της δέσμευσης των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου από το H_2O_2 μέσω της εξίσωσης (2-49) [128,142,202]. Παρατηρήθηκε επίσης από τα αποτελέσματα ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 (πάνω από 2%w/w (20000 mg/L)), το H_2O_2 αποσυντίθεται σε O_2 and H_2O , με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της οξειδωτικής δύναμης του αντιδραστηρίου Fenton-like, εξ αιτίας της μεγάλης μείωσης της συγκέντρωσης του H_2O_2 [154].

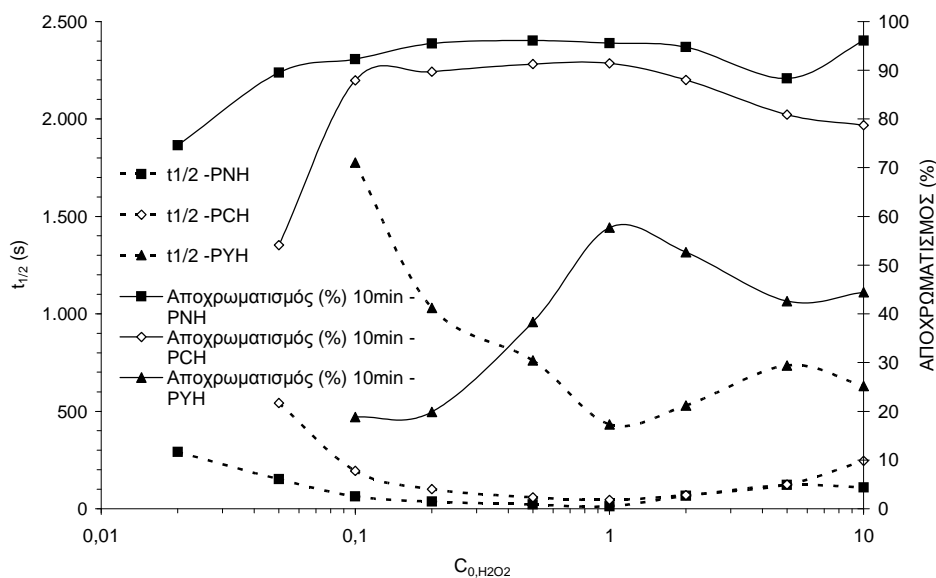


Σχήμα 5-3. Επίδραση της C_{0,H_2O_2} στον $t_{1/2}$ της βαφής PNH, για pH=2–9 ($C_{0,FeCl_3}=1000$ mg/L; $C_{0,PNH}=200$ mg/L).

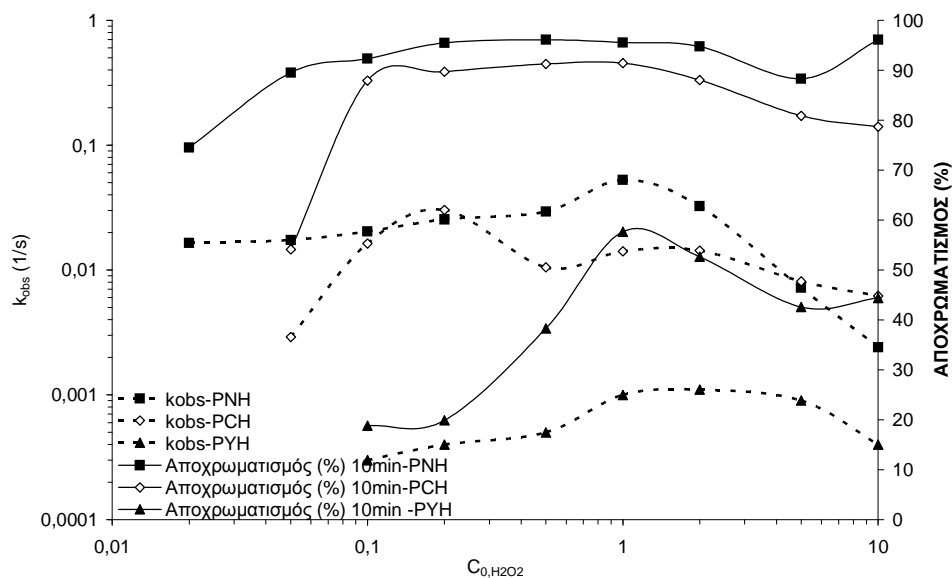
◆ Σύγκριση ταχύτητας αποχρωματισμού μεταξύ βαφών του τύπου Procion Hexl

Τα σχήματα 5-4 και 5-5, δείχνουν μια σύγκριση του χρόνου ημίσειας ζωής αποχρωματισμού και της φαινόμενης σταθεράς k_{obs} , μεταξύ των τριών διαφορετικών βαφών ως προς την αρχική συγκέντρωση του H_2O_2 . Στην γραφική παράσταση απεικονίζεται επίσης η αποδοτικότητα αποχρωματισμού ($t = 10$ min). Οι άλλοι παράμετροι, pH, $C_{0,FeCl_3}$ and $C_{0,DYE}$, παραμένουν σταθεροί σ' όλα τα πειράματα που απεικονίζονται στα σχήματα 5-4 και 5-5. Από αυτές τις εικόνες, συμπεραίνεται ότι η εξάρτηση του $t_{1/2}$ χρόνου ημίσειας ζωής αποχρωματισμού και της φαινόμενης σταθεράς k_{obs} από την αρχική συγκέντρωση του H_2O_2 είναι παρόμοια για τις βαφές PNH και PCH μέσα στο συγκεκριμένο εύρος συγκέντρωσης του H_2O_2 . Σ' αυτό το εύρος, ο χρόνος ημίσειας ζωής μειώνεται δραματικά στο πιο χαμηλό επίπεδο 12.1 s για την PNH και 45 s για την PCH. Εν τούτοις, η PYH εκδηλώνει, ένα ακόμη πιο περιορισμένο ελάχιστο μεταξύ 0,7% w/w (7000 mg/L) και 2% w/w (20000 mg/L),

(μοριακό λόγο $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ = μεταξύ 34 και 100), και πέρα απ' αυτό, ο $t_{1/2}$ αυξάνεται πολύ απότομα. Σ' αυτό το ελάχιστο, ο $t_{1/2}$ είναι 435 s. Από τα σχήματα 5-4 και 5-5 είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η βαφή PNH μπορεί να αποχρωματισθεί πάνω από 95% σε μόνο 10 min, όταν η αρχική συγκέντρωση του H_2O_2 είναι μεταξύ 0,2% w/w (2000 mg/L) και 2%w/w (20000 mg/L). Κάτω από τις ίδιες συνθήκες, ο αποχρωματισμός ($t = 10$ min) της PCH αγγίζει το 90%. Επιπλέον πειράματα έδειξαν ότι έπειτα από χρόνο αντίδρασης 1 h επιτεύχθη ένας σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός του ύψους 97–99.5%. Η πιο υψηλή αποδοτικότητα αποχρωματισμού της βαφής PYH μετά από χρόνο αντίδρασης 10 min είναι μόλις 57.7% σε $C_{0,\text{H}_2\text{O}_2} = 1\%$ w/w (10000 mg/L), (molar ratio of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+} = 50$). Ως εκ τούτου, η PYH είναι περισσότερο ανθεκτική απ' ότι η PNH ή PCH κάτω από τις εξεταζόμενες παραμέτρους (k_{obs} , $t_{1/2}$ και αποδοτικότητα αποχρωματισμού).



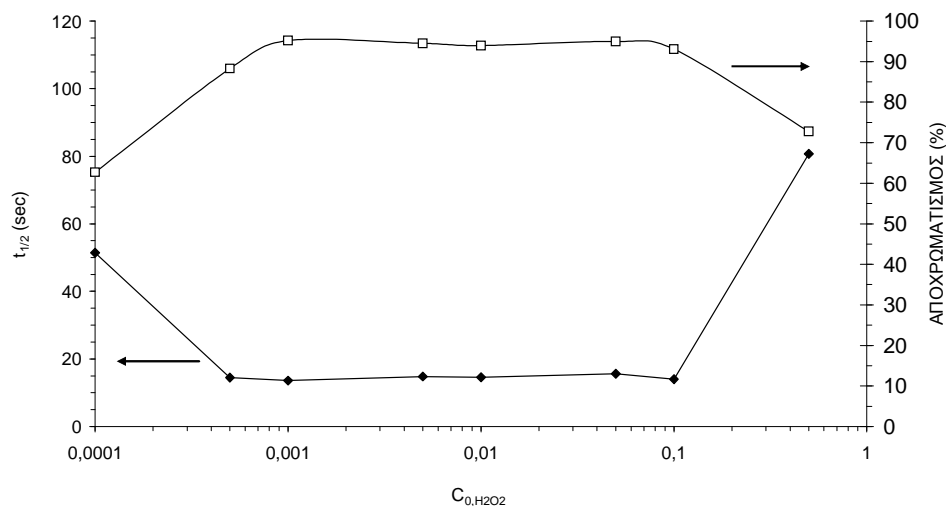
Σχήμα 5-4. Επίδραση της $C_{0,\text{H}_2\text{O}_2}$ στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t = 10$ min) και στον $t_{1/2}$ των βαφών Procion H-ex1, ($\text{pH}=3; C_{0,\text{FeCl}_3}=1000$ mg/L; $C_{0,\text{βαφή}}=200$ mg/L).



Σχήμα 5-5. Επίδραση της C_{0, H_2O_2} στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t = 10 \text{ min}$) και στην σταθερά αντίδρασης k_{obs} των βαφών Procion H-exl, ($pH=3; C_{0, FeCl_3}=1000 \text{ mg/L}; C_{0, βαφής}=200 \text{ mg/L}$).

♦ Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Remazol Red-RR (Red-RR)

Το σχήμα 5-6 δείχνει την εξάρτηση του χρόνου ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$), της βαφής RMZ-RRR και της αποδοτικότητας αποχρωματισμού της, από την αρχική συγκέντρωση του H_2O_2 . Ο χρόνος ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$), ο οποίος είναι ένα καλό μέτρο για το ρυθμό αποχρωματισμού στο αρχικό και προς τα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης, δείχνει ένα επίπεδο ελαχίστου, λαμβανομένης υπόψη της συγκέντρωσης του H_2O_2 και αυτό το ελάχιστο εμφανίζεται μεταξύ 0,0005 (5 mg/L) και 0,1% w/w (1000 mg/L). Κάτω από 0,0005% w/w (5 mg/L) H_2O_2 , ο $t_{1/2}$ αυξάνεται καθώς η συγκέντρωση του H_2O_2 μειώνεται.



Σχήμα 5-6. Επίδραση της C_{0,H_2O_2} στον $t_{1/2}$ και στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t = 10$ min) των βαφών RMZ-RRR ($C_{0,βαφής}=75\text{mg/L}$, $\text{pH}=3$, $C_{0,FeSO_4}=100$ mg/L).

Αυτό συμβαίνει, διότι σε χαμηλή συγκέντρωση H_2O_2 μειώνεται η παραγωγή των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου. Το H_2O_2 παίζει ένα σημαντικό ρόλο όχι μόνο στην δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, αλλά επίσης επειδή αναδημιουργεί Fe^{2+} , όπως φαίνεται στην σειρά αντιδράσεων (2-45) και (2-46), κεφάλαιο 2.4.2, που είναι χαρακτηριστικές για την αντίδραση Fenton .

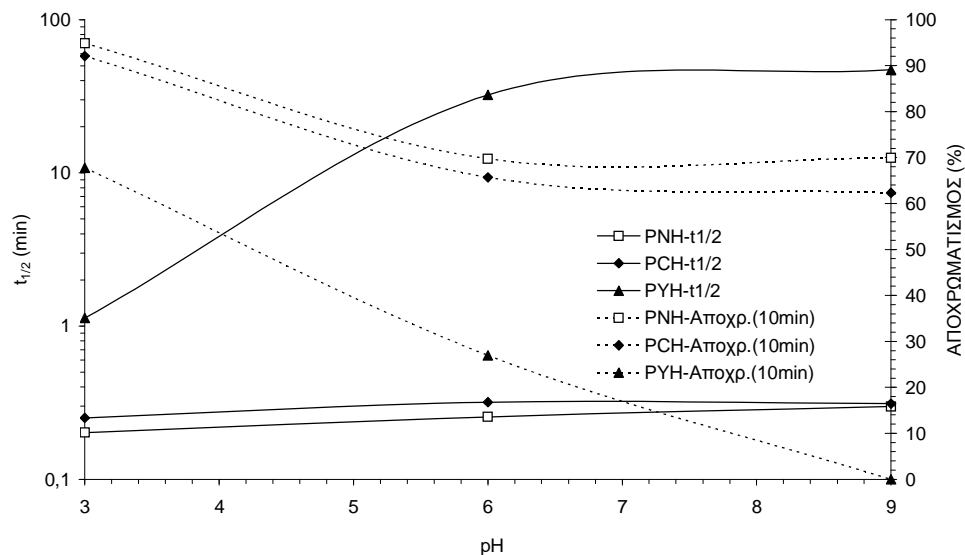
Πάνω από 0,1% w/w (1000 mg/L) ο $t_{1/2}$ αυξάνεται πάλι εξαιτίας του φαινομένου δέσμευσης των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου από το H_2O_2 (εξίσωση 2-49) [142].

Ο χρόνος ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$) στο βέλτιστο εύρος τιμών είναι πολύ μικρός, περίπου 15 sec και ο αποχρωματισμός της βαφής συμβαίνει πολύ απότομα. Σ' αυτό το βέλτιστο εύρος, η αποδοτικότητα αποχρωματισμού στα 10 min είναι περίπου 95%.

5.3.1.2 Εξάρτηση από το pH

♦ Σύγκριση ταχύτητας αποχρωματισμού μεταξύ βαφών τύπου procion Hexl

Το σχήμα 5-7 δείχνει την εξάρτηση του χρόνου ημίσειας ζωής και των τριών βαφών (PNH,PCH,PYH), όπως επίσης και την αποτελεσματικότητα του δεκάλεπτου αποχρωματισμού έναντι του pH του διαλύματος. Αυτές οι μετρήσεις έγιναν σε βέλτιστη περιοχή συγκεντρώσεων, τόσο των ιόντων Fe^{2+} όσο και του H_2O_2 και για τις μικρότερες δυνατές συγκεντρώσεις γι' αυτά τα δύο αντιδραστήρια. Ο βέλτιστος συνδιασμός συγκεντρώσεων (σχήμα 5-1) είναι για το H_2O_2 στην περιοχή μεταξύ 0,001% w/w μέχρι 0,1% w/w και για συγκέντρωση ιόντων Fe^{2+} 0,01% w/w. Είναι προφανές ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής για τις βαφές Procion Navy Hexl (PNH) και Procion Crimpson Hexl (PCH) είναι σχεδόν όμοιος και σχετικά ανεξάρτητος από το pH του διαλύματος, καθώς κυμαίνεται μεταξύ περίπου 20 και 30 sec, ενώ ο χρόνος ημίσειας ζωής για τη βαφή Procion Yellow Hexl (PYH) είναι πολύ πιο μεγάλος και για τιμές του pH κάτω από 6 εξαρτάται πάρα πολύ από το pH του διαλύματος. Η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού των 10 λεπτών εντούτοις, είναι πολύ πιο εξαρτώμενη από το pH του διαλύματος και για τις τρεις βαφές. Μετά από 10 λεπτών χρόνου αντίδρασης και σε pH 3, η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού για τη βαφή PNH και τη βαφή PCH ανέρχεται στο 92% και 95% αντίστοιχα, ενώ η αντίστοιχη εκείνη της βαφής PYH μόλις στο 65%. Σε pH 6 η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού για τις τρεις βαφές είναι 69%, 65% και 26% αντιστοίχως. Σε αλκαλικό pH ίσο με 9, η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού εντός δεκαλέπτου (10 min) για τη βαφή PNH και PCH, δεν αλλάζει αλλά για τη βαφή PYH πέφτει σχεδόν στο μηδέν (0). Γι' αυτό η βέλτιστη περιοχή του pH είναι όξινο γύρω στο 3 ή και σε ακόμη πιο όξινο περιβάλλον για τη βαφή PCH.



Σχήμα 5-7. Επίδραση του αρχικού pH στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t=10$ min) και στον $t_{1/2}$ των βαφών Procion Hexl ($C_{0,βαφής}=75$ mg/L, $C_{0,FeSO_4}=100$ mg/L, $C_{0,H_2O_2}=10$ mg/L)

Το σχήμα 5-8 δείχνει την εξάρτηση του χρόνου ημίσειας ζωής αποχρωματισμού από το pH του διαλύματος και για τις τρεις βαφές, με δεδομένη αρχική συγκέντρωση βαφής, $FeCl_3$ και H_2O_2 . Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι οι καμπύλες σ' όλα τα σχήματα δημιουργήθηκαν από πειραματικά δεδομένα, προκειμένου να αποσαφηνίσουν τα αποτελέσματα.

Παρατηρήσεις που εξάγονται από το σχήμα 5-8 είναι οι εξής:

(1) η εξάρτηση του χρόνου ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$) αποχρωματισμού από το pH του διαλύματος είναι ίδιος και για τις τρεις βαφές τύπου Procion H-exl που εξετάστηκαν

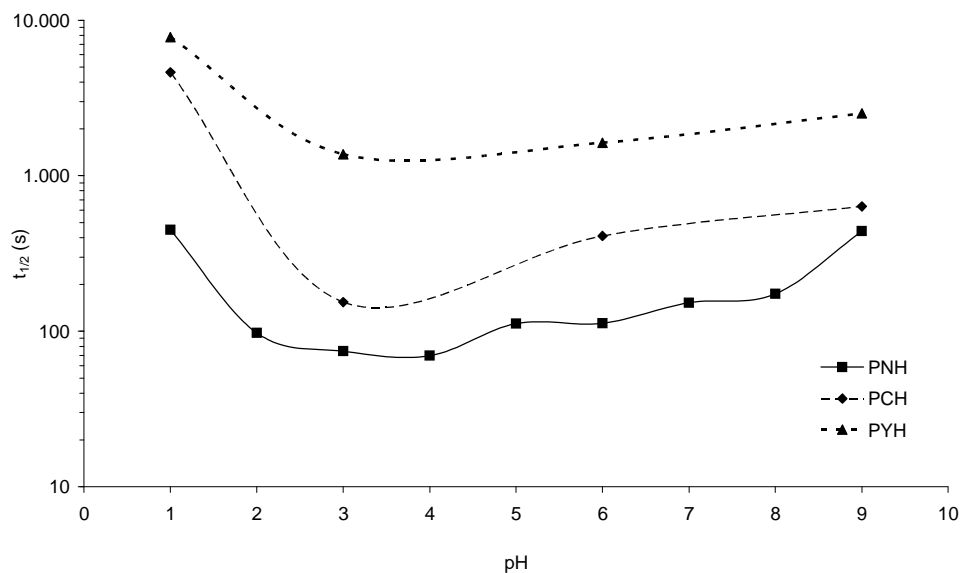
(2) ο χρόνος ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$) αποχρωματισμού, διέρχεται μέσω ενός οριακού ελαχίστου σ' ένα pH που κυμαίνεται μεταξύ 3 και 4 και εξαρτάται ειδικά από τον τύπο της βαφής

(3) σε πολύ όξινα διαλύματα (κάτω από το pH 2 για τη βαφή PNH και 3 για τη PCH και τη PYH), ο ρυθμός αποχρωματισμού γίνεται σημαντικά αργότερος καθώς το pH μειώνεται, ενώ μια παρόμοια συμπεριφορά βρέθηκε επίσης σε υψηλά αλκαλικά διαλύματα, όπου πάνω από pH 10 ο χρόνος ημίσειας ζωής αποχρωματισμού αυξάνει αισθητά και

(4) ο αποχρωματισμός της βαφής PYH είναι πολύ πιο αργός. Ως εκ τούτου, φαίνεται ότι το βέλτιστο pH για τον αποχρωματισμό των βαφών τύπου Procion H-exl κυμαίνεται μεταξύ 3 και 4. Γενικώς, από τα πειραματικά δεδομένα, φαίνεται ότι οι ταχύτητες αποχρωματισμού είναι αισθητά πιο γρήγοροι ακόμη και σε ελαφρώς όξινα διαλύματα (pH 5–6) συγκρινόμενοι με εκείνους στα ελαφρώς αλκαλικά διαλύματα, καθώς η κλίμακα στο σχήμα 5-8 είναι λογαριθμική αναφορικά με τον χρόνο ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$) αποχρωματισμού. Τα ευρήματα της μελέτης είναι συναφή με άλλα αποτελέσματα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία [128,147-153].

Η δραστική αύξηση του χρόνου ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$) αποχρωματισμού σε πολύ όξινα διαλύματα, οφείλεται στην δραστική μείωση των ελεύθερων ριζών που παράγονται στη σειρά των αντιδράσεων (2-43) έως (2-49). Υψηλή συγκέντρωση υδροκατιόντων εμφανίζονται κατά την αντίστροφη φορά της εξίσωσης (2-45). Η εξίσωση (2-45) προκύπτει μέσω των ακόλουθων μηχανισμών:





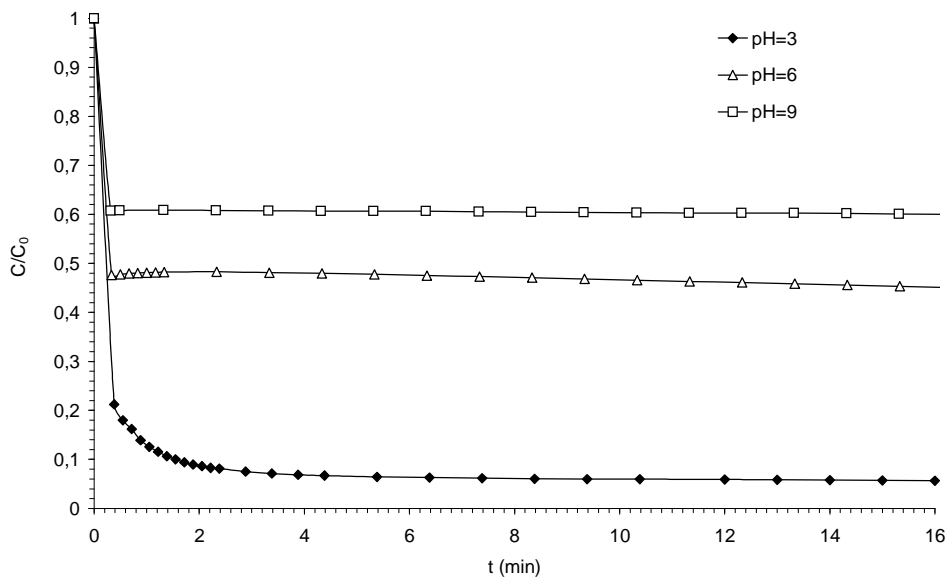
Σχήμα 5-8. Μεταβολή του $t_{1/2}$ έναντι του pH για τις βαφές Procion H-exl ($C_{0,βαφής}=200$ mg/L; $C_{0,H_2O_2}=1000$ mg/L; $C_{0,FeCl_3}=200$ mg/L).

Σε πολύ όξινες συνθήκες, η συγκέντρωση του H_2O_2 είναι σταθερή και αυτό εμποδίζει την παραγωγή των ενδιάμεσων ιόντων HO_2^- , τα οποία αντιδρούν με Fe^{3+} προς παραγωγή των ιόντων $Fe OOH^{2+}$. Το ιόν $Fe OOH^{2+}$ αποσυντίθεται προς δημιουργία ιόντων Fe^{2+} , τα οποία είναι απαραίτητα στην αντίδραση (2-43), προκειμένου να παράγουν ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου [143,148]. Μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω του διαλύματος προς τα ιόντα Fe^{3+} , η οποία παρατηρείται μέσω HO_2^- , ως εκ τούτου παρεμποδίζεται. Σε υψηλό αλκαλικό pH, η αποδοτικότητα αποχρωματισμού μειώνεται εξαιτίας της μείωσης της διαλυτότητας των Fe^{2+} και Fe^{3+} ιόντων [145] και της δημιουργίας των $Fe(OH)_3$ και $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, έχοντας σαν αποτέλεσμα την μείωση των ιόντων Fe^{3+} στο διάλυμα και μεταγενέστερα τη μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων Fe^{2+} τα οποία είναι πιο αποτελεσματικά απ' ό,τι τα ιόντα Fe^{3+} , επειδή αυτά παράγουν απ' ευθείας $OH\cdot$ [143]. Επίσης, εάν το pH είναι πάρα πολύ υψηλό, το

ίζημα που δημιουργείται ως $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και κατά τρόπο καταλυτικό αποσυνθέτει το H_2O_2 προς οξυγόνο, του οποίου η συγκέντρωση ως εκ τούτου μειώνει στο διάλυμα, προκαλώντας δυναμικά μια δυσμενή κατάσταση [154].

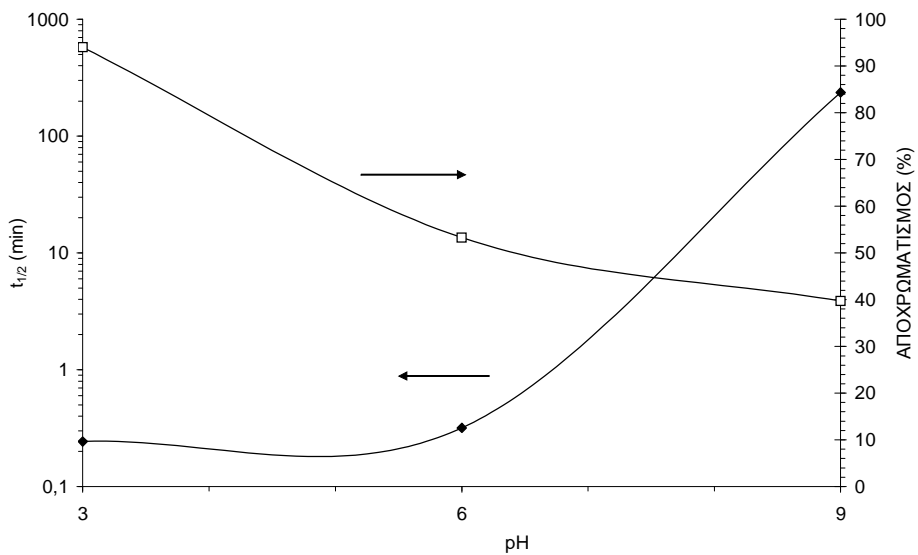
♦ **Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Remazol Red-RR (Red-RR)**

Το σχήμα 5-9 δείχνει την ταχύτητα της αρχικής συγκέντρωσης C/C_0 , για τη βαφή Remazol Red RR έναντι του χρόνου αποχρωματισμού της αντίδρασης σε τιμές pH του διαλύματος 3,6 και 9, ενώ το σχήμα 5-10 δείχνει τον αντίστοιχο χρόνο ημίσειας ζωής $t_{1/2}$ καθώς και την αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού σε pH διαλύματος 3,6 και 9. Να σημειωθεί ότι, ενώ ο χρόνος ημίσειας ζωής $t_{1/2}$ σε pH 3 και 6 είναι βασικά ο ίδιος, ο αποχρωματισμός στα πρώτα 10 λεπτά της ώρας είναι περισσότερο αποτελεσματικός, σε πολύ όξινο περιβάλλον. Σε pH=3, η αποδοτικότητα αποχρωματισμού είναι περίπου 95% εν συγκρίσει προς το 54% και 40% σε pH=6 και 9 αντίστοιχα. Η διαδικασία της Fenton αντίδρασης δεν είναι αποτελεσματική σε αλκαλικό περιβάλλον αλλά μόνο σε πολύ όξινες συνθήκες [142]. Να σημειωθεί, επίσης, ότι ο αρχικός αποχρωματισμός είναι γρήγορος, καταλήγοντας πολύ γρήγορα στα χαμηλότερα επίπεδα του άξονα απεικόνισης του χρόνου. Αυτό αποτελεί ένα σοβαρό μειονέκτημα της αντίδρασης Fenton.



Σχήμα 5-9. Χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 της βαφής RMZ-RRR για pH=3, 6 και 9

($C_{0, \text{βαφής}}=75 \text{ mg/L}$, $C_{0, \text{FeSO}_4}=100 \text{ mg/L}$, $C_{0, \text{H}_2\text{O}_2}=100 \text{ mg/L}$).



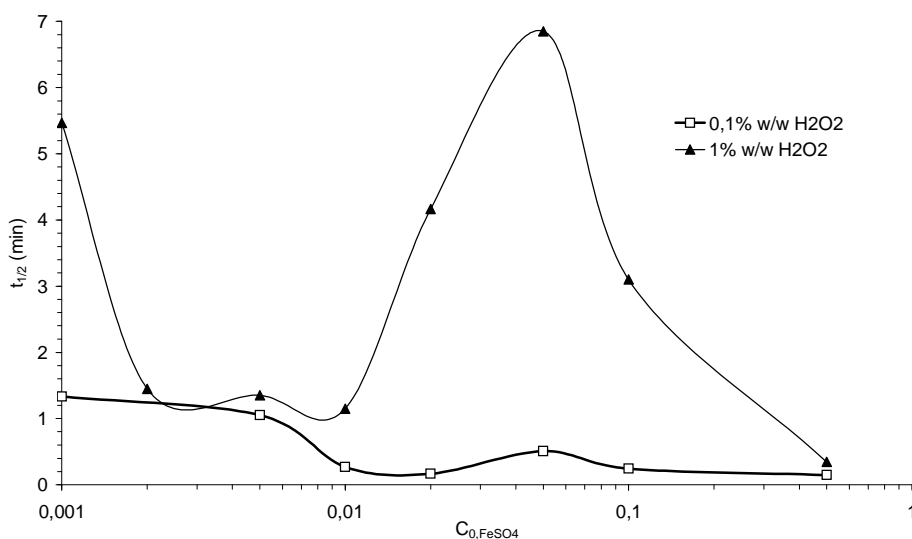
Σχήμα 5-10. Επίδραση του αρχικού pH στον $t_{1/2}$ και στην απόδοση του αποχρωματισμού ($t=10$ min), της βαφής Remazol Red RR ($C_{0,βαφής}=75$ mg/L, $C_{0,FeSO_4}=100$ mg/L $C_{0,H_2O_2}=100$ mg/L).

5.3.1.3 Εξάρτηση από το $FeSO_4$ και $FeCl_3$

♦ Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Το σχήμα 5-11, δείχνει την επίδραση συγκέντρωσης ιόντων Fe^{2+} στο χρόνο ημίσειας ζωής. Ο μοριακός λόγος Fe^{2+}/H_2O_2 ποικίλει από $2 \cdot 10^{-3}$ μέχρι 2,3 (η πιο γρήγορη καμπύλη) και από $2 \cdot 10^{-4}$ μέχρι 0,23 (η πιο αργή καμπύλη). Σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 (1% w/w (1000 mg/L), η πιο αργή καμπύλη) και καθώς η δοσολογία ιόντων Fe^{2+} αυξάνει, ο χρόνος ημίσειας ζωής αρχικά μειώνεται απότομα, επειδή τα ιόντα Fe^{2+} βρίσκονται σε έλλειψη, και ο ρυθμός της εξίσωσης (2-44) μειώνεται επίσης απότομα, επιτρέποντας την δημιουργία ενός πλατό. Πάνω από μια δοσολογία ιόντων Fe^{2+} ίση με 0,01% w/w (100 mg/L), ο χρόνος ημίσειας ζωής αυξάνεται απότομα, αυξάνοντας την δοσολογία των ιόντων Fe^{2+} . Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην περίσσεια ιόντων Fe^{2+} στο διάλυμα, που οδηγεί στην απομάκρυνση ιόντων Fe^{2+} από το διάλυμα. Παρόλα αυτά, επιπλέον αύξηση της δοσολογίας ιόντων Fe^{2+} έχει σαν αποτέλεσμα μια δραστική αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων Fe^{2+} και ως εκ τούτου των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου [89]. Σε χαμηλότερη συγκέντρωση H_2O_2 (0,1% w/w (100 mg/L), πιο γρήγορη καμπύλη) δεν παρατηρείται τέτοια έλλειψη. Ο χρόνος ημίσειας ζωής αρχικά μειώνεται αργά αυξάνοντας και πάλι την ποσότητα των ιόντων Fe^{2+} , επειδή το αποτέλεσμα των εξισώσεων (2-43) και (2-44) είναι η δημιουργία περισσότερων ελεύθερων ριζών, αυξάνοντας την ποσότητα των Fe^{2+} . Συνεπώς, πάνω από δοσολογία Fe^{2+} ίση με 0,01% (100 mg/L), ο χρόνος ημίσειας ζωής παρουσιάζει τη δημιουργία πλατό. Το

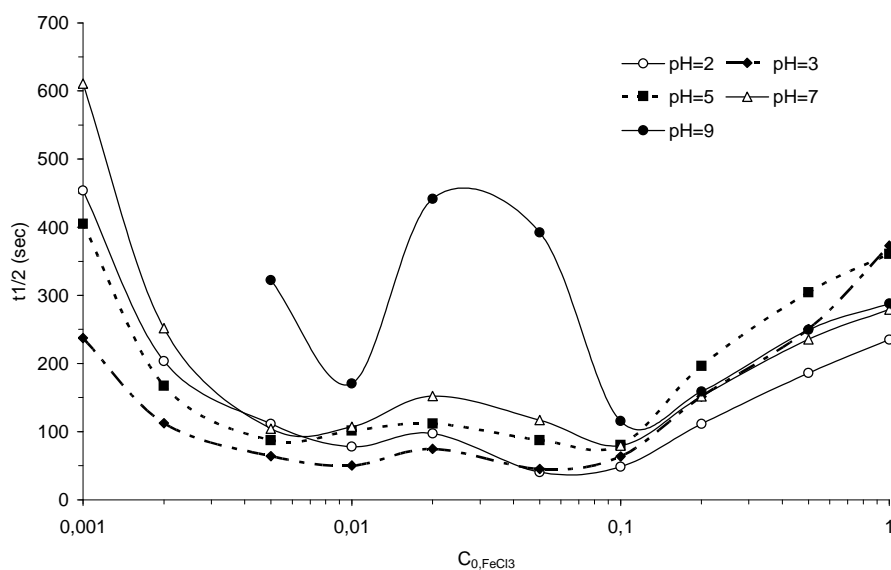
πολύ μικρό μέγιστο που παρατηρείται σε ποσότητα ιόντων Fe^{2+} ίση με 0,05% w/w (500 mg/L), πιθανόν να οφείλεται σε μια ανεπαίσθητη δημιουργία περισσειας αυτών.



Σχήμα 5-11. Επίδραση της C_{0, FeSO_4} στον $t_{1/2}$ των βαφών Procion H-ex1, ($C_{0, \text{βαφής}}=75\text{mg/L}$, $\text{pH}=3$)

Κατά την αντίδραση Fenton-like, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του FeCl_3 στον χρόνο ημίσειας ζωής της βαφής PNH, σε pH 2, 3, 5, 7 και 9, απεικονίζεται στο σχήμα 5-12. Απ' αυτό το σχήμα συμπεραίνεται ότι υπάρχει ένα βέλτιστο εύρος της συγκέντρωσης του FeCl_3 μεταξύ 0,005 (50 mg/L), και 0,1% w/w (1000 mg/L), (μοριακός λόγος των $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ = μεταξύ 100 and 5, αντίστοιχα), στο οποίο ο $t_{1/2}$ μειώνεται σημαντικά, ανεξάρτητα από την τιμή του pH, εκτός από το pH 9, όπου πιθανόν το έντονο φαινόμενο δημιουργίας ιζήματος του Fe, που παρατηρήθηκε εξ αιτίας του αντιδραστήριου FeCl_3 με αρχική συγκέντρωση μεταξύ 0,01 w/w (100 mg/L), και 0,1% w/w (1000 mg/L), (μοριακός λόγος $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ = μεταξύ 50 και 5, αντίστοιχα) μείωσε έντονα τα ιόντα Fe στο υπό αντίδραση διάλυμα. Είναι επίσης φανερό ότι σ' αυτό το βέλτιστο εύρος της συγκέντρωσης του FeCl_3 , το pH 2 και 3

δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Η παρατηρούμενη μείωση στο ρυθμό αποχρωματισμού της αντίδρασης σε υψηλή συγκέντρωση του FeCl_3 ($>0.1\%$ w/w (1000 mg/L), FeCl_3) οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση των ιόντων Fe^{2+} αυξάνεται απότομα μέσω της αντίδρασης (2-45) και (2-48) και δεσμεύει τις ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου [202], μέσω της αντίδρασης (2-44). Σε χαμηλή συγκέντρωση ιόντων Fe^{3+} (κάτω από 0.005% w/w (50 mg/L) FeCl_3), η ταχύτητα αποχρωματισμού μειώνεται ακόμη περισσότερο απότομα. Αυτό οφείλεται στην έλλειψη ιόντων Fe^{3+} και δευτερευόντως εκείνων του Fe^{2+} , που είναι απαραίτητα για την δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου [154]. Ως εκ τούτου, σε χαμηλή συγκέντρωση ιόντων Fe^{3+} η αντίδραση έχει έλλειψη σε $\text{OH}\cdot$, ενώ σε υψηλή συγκέντρωση ιόντων Fe^{3+} η συγκέντρωση $\text{OH}\cdot$ μειώνεται εξ αιτίας του φαινομένου δέσμευσής των από ιόντα του Fe^{2+} , με αποτέλεσμα την παρουσία ενός βέλτιστου εύρους μεταξύ 0.005 w/w (50 mg/L), και 0.1% w/w 1000 mg/L (σχήμα 5-12).



Σχήμα 5-12. Επίδραση της C_{0, FeCl_3} στον $t_{1/2}$ της βαφής PNH, σε διαφορετικές τιμές του pH ($C_{0, \text{H}_2\text{O}_2}=1000$ mg/L; $C_{0, \text{PNH}}=200$ mg/L).

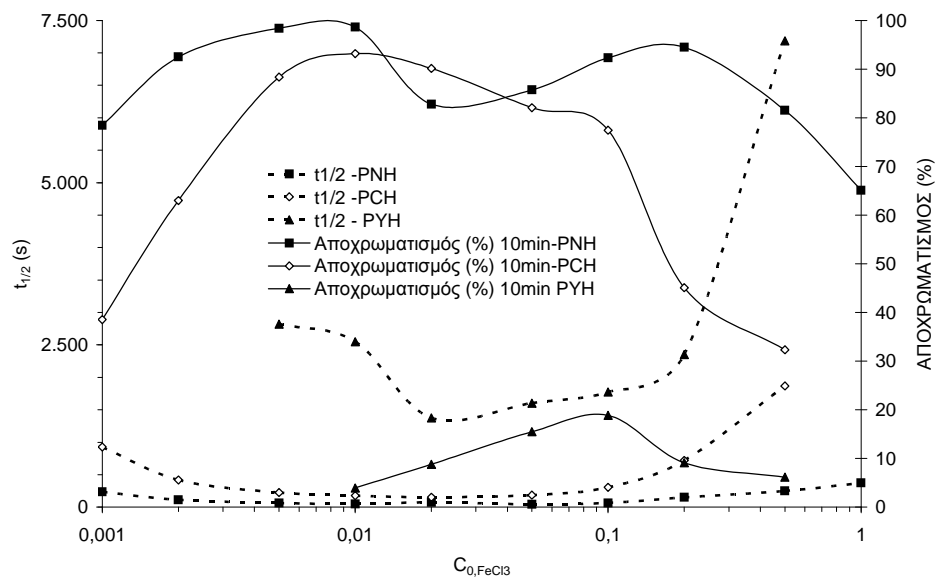
♦ Σύγκριση ταχύτητας αποχρωματισμού μεταξύ βαφών τύπου Procion Hexl

Το σχήμα 5-13, δείχνει την σύγκριση του χρόνου ημίσειας ζωής του αποχρωματισμού και του ποσοστιαίου αποχρωματισμού ως προς την συγκέντρωση του FeCl_3 και για τις τρεις βαφές, στο βέλτιστο pH ίσο με 3, σύμφωνα με το σχήμα 5-8. Η συγκέντρωση του H_2O_2 και η αρχική συγκέντρωση της βαφής παρέμειναν οι ίδιες για όλα τα πειράματα. Αν και η γραφική παράσταση εμφανίζεται ποιοτικά παρόμοια και στις τρεις βαφές, είναι προφανές ότι ο αποχρωματισμός της βαφής PYH είναι βραδύτερος. Ο αποχρωματισμός των άλλων δύο βαφών, PNH και PCH, είναι γρήγορος σ' ένα ενδιάμεσο εύρος συγκεντρώσεων του FeCl_3 , μεταξύ 0,005 (50 mg/L) και 0,1% w/w (1000 mg/L). Είναι, επίσης, αξιοσημείωτο ότι κάτω απ' αυτό το βέλτιστο εύρος, οι βαφές PNH και PCH σχεδόν αποσυντίθενται πλήρως (98,63 και 93,20%, αντίστοιχα) μέσα σε μόνο 10 min. Κατά την διάρκεια του αρχικού χρόνου αντίδρασης η αντίδραση βρέθηκε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης:

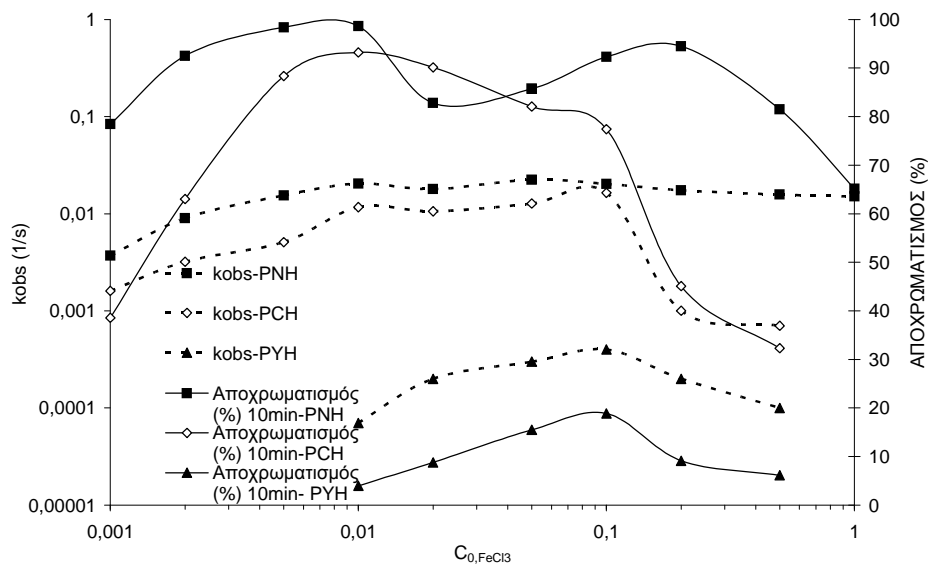
$$-d(C_{\text{DYE}}/dt) = k_{\text{obs}}C_{\text{DYE}} \rightarrow \frac{-dC_{\text{DYE}}}{C_{\text{DYE}}} = k_{\text{obs}} dt \rightarrow \ln C_{\text{DYE}} = -k_{\text{obs}}t + \ln C_{0,\text{DYE}} \quad (5-1)$$

Η φαινόμενη σταθερά της αντίδρασης k_{obs} , υπολογίστηκε από την κλίση της καμπύλης συγκέντρωσης της βαφής ως προς τον χρόνο, σύμφωνα με την εξίσωση (5-1) και παριστάνεται γραφικά ως προς την συγκέντρωση του FeCl_3 και για τις τρεις βαφές στο σχήμα 5-14. Αυτό το σχήμα δείχνει επίσης ότι υπάρχει ένα βέλτιστο εύρος της συγκέντρωσης του FeCl_3 . Τα σχήματα 5-13 και 5-14 δείχνουν ότι, το προαναφερθέν βέλτιστο εύρος της συγκέντρωσης του FeCl_3 , διευρύνεται περισσότερο για τις βαφές PNH και PCH και ότι επίσης εμφανίζεται μεταξύ συγκεντρώσεων του αντιδραστήριου FeCl_3 , 0,005 (50 mg/L) και 0,1% w/w (1000 mg/L) (μοριακό λόγο $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ = μεταξύ 100 και 5, αντίστοιχως). Απ' αυτές

τις δύο εικόνες γίνεται επίσης φανερό μια ποιοτικά παρόμοια συμπεριφορά ως προς την εξάρτησή τόσο του $t_{1/2}$ όσο και της k_{obs} από την συγκέντρωση του $FeCl_3$. Η βαφή ΡΥΗ παρουσιάζει την μεγαλύτερη δυσκολία κατά την αποσύνθεση ενώ η ΡΝΗ ανταποκρίνεται με την μεγαλύτερη ευκολία στο αντιδραστήριο Fenton-like.

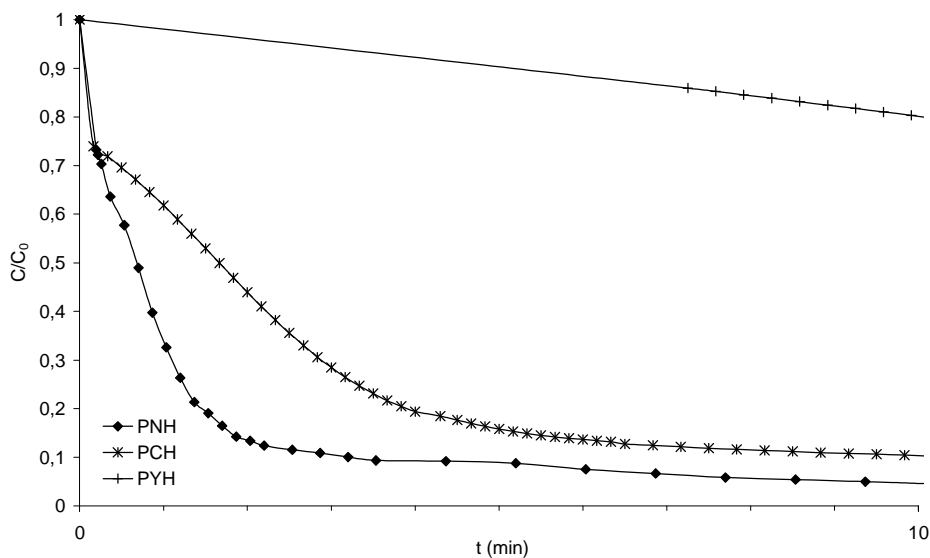


Σχήμα 5-13. Επίδραση της $C_{0, FeCl_3}$ στον $t_{1/2}$ και στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t = 10$ min) των βαφών Procion H-ex1, (pH 3; $C_{0,H_2O_2} = 1000$ mg/L; $C_{0,βαφής} = 200$ mg/L).



Σχήμα 5-14. Επίδραση της $C_{0, FeCl_3}$, στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t = 10 \text{ min}$) και στην k_{obs} των βαφών Procion H-exl, ($pH=3; C_{0, H_2O_2}=1000 \text{ mg/L}; C_{0, βαφής}=200 \text{ mg/L}$).

Η χρονική μεταβολή της απορρόφησης της βαφής μέσω της Fenton-like, που απεικονίζεται στο σχήμα 5.15, για όλες τις βαφές, επαληθεύει επίσης το συμπέρασμα των σχημάτων 5-13 και 5-14. Τελικά, η χρονική επιμήκυνση των πειραμάτων κατά 1 h δείχνει ότι η αποδοτικότητα αποχρωματισμού της βαφής PYH δεν ξεπερνά το 83.5%, υπό βέλτιστες τιμές παραμέτρων, ενώ η αντίστοιχη αποδοτικότητα αποχρωματισμού των βαφών PCH και PNH, είναι 99.3 και 100%, αντίστοιχα.

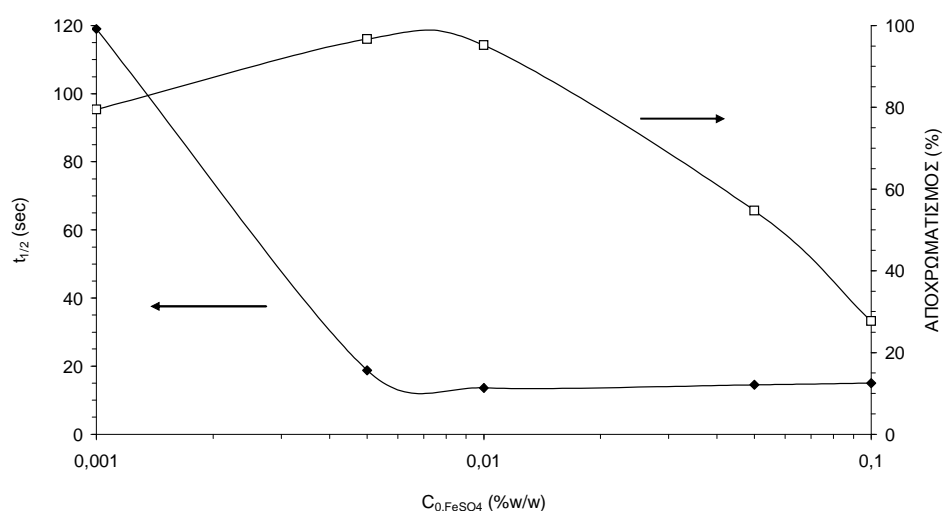


Σχήμα 5-15. Η χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 , των βαφών Procion H-exl, ($pH=3; C_{0,FeCl_3} = 1000 \text{ mg/L}; C_{0,H_2O_2}=2000 \text{ mg/L}; C_{0,βαφής}=200 \text{ mg/L}$).

◆ **Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Remazol Red-RR (Red-RR)**

Το σχήμα 5-16, δείχνει την επίδραση της συγκέντρωσης των ιόντων Fe^{2+} στο χρόνο ημίσειας ζωής $t_{1/2}$, της βαφής Remazol Red RR. Καθώς η συγκέντρωση του αντιδραστηρίου αυξάνει (% w/w $FeSO_4$), ο χρόνος ημίσειας ζωής $t_{1/2}$ μειώνεται, αλλά πάνω από 0.01% w/w (100 mg/L), μια επιπλέον αύξηση της δοσολογίας σε Fe^{2+} δεν επηρεάζει τον $t_{1/2}$. Σε χαμηλή συγκέντρωση $FeSO_4$ και καθώς η δοσολογία του $FeSO_4$ αυξάνεται, αυξάνεται επίσης η συγκέντρωση των ιόντων Fe^{2+} και ως εκ τούτου και εκείνη των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου[89]. Εν τούτοις, όταν ιόντα Fe^{2+} βρίσκονται σε αφθονία, μπορεί να απομακρύνουν τις ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου μέσω της αντιδράσεως (2-44) ευθείς αμέσως μετά την δημιουργία των μέσω της αντιδράσεως (2-43). Αν και πάνω από μια συγκέντρωσης ιόντων Fe^{2+} ίση με 0,01%w/w (100 mg/L), ο χρόνος ημίσειας ζωής $t_{1/2}$ της

βαφής κινείται στα χαμηλότερα επίπεδα του άξονα του χρόνου, η αποδοτικότητα αποχρωματισμού πέφτει δραματικά εξαιτίας δημιουργίας συμπλόκων σιδήρου, τα οποία απορροφούν στο μήκος κύματος των μετρήσεων [203] και ως εκ τούτου συμβάλλουν στην τελική απορρόφηση. Το διάλυμα σ' αυτό το σημείο χρωματίζεται από κόκκινο σε κίτρινο και αυτή η αλλαγή του χρώματος εμφανίζεται μόλις μετά τον χρόνο ημίσειας ζωής ($t_{1/2} > 50$ sec).



Σχήμα 5-16. Επίδραση της $C_{0,FeSO_4}$ στον $t_{1/2}$ και στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t = 10$ min) της βαφής RMZ-RRR ($C_{0,βαφής} = 75$ mg/L, $C_{0,H_2O_2} = 10$ mg/L, pH=3)

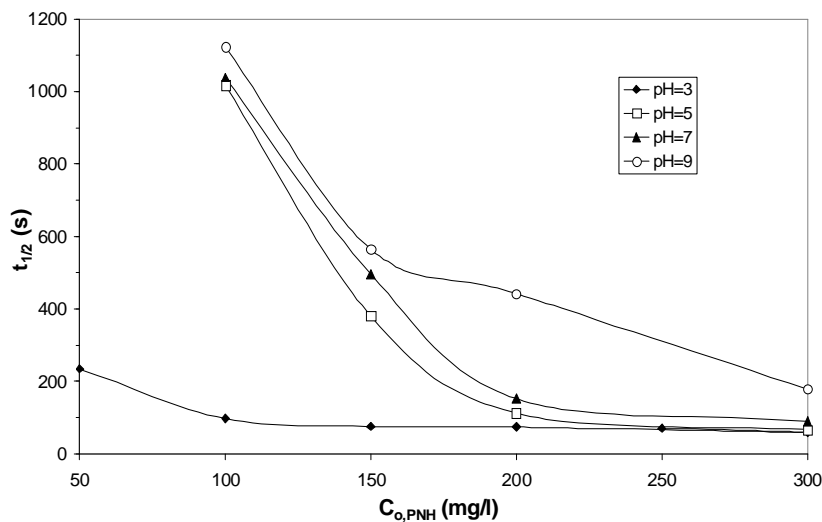
5.3.1.4 Εξάρτηση από την Αρχική Συγκέντρωση

♦ Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Από τα πειραματικά δεδομένα αποχρωματισμού, σ' ένα ευρύ εύρος τιμών του pH μέσω της αντίδρασης Fenton-like, το σχήμα 5-17 δείχνει την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής PNH στο χρόνο ημίσειας ζωής. Σ' όλα τα πειράματα ελήφθησαν βέλτιστες συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων της αντίδρασης Fenton-like. Οι συγκεντρώσεις των βαφών κυμαίνονταν από 50 μέχρι 300 mg/L. Από το σχήμα 5-17, παρατηρείται ότι κάτω

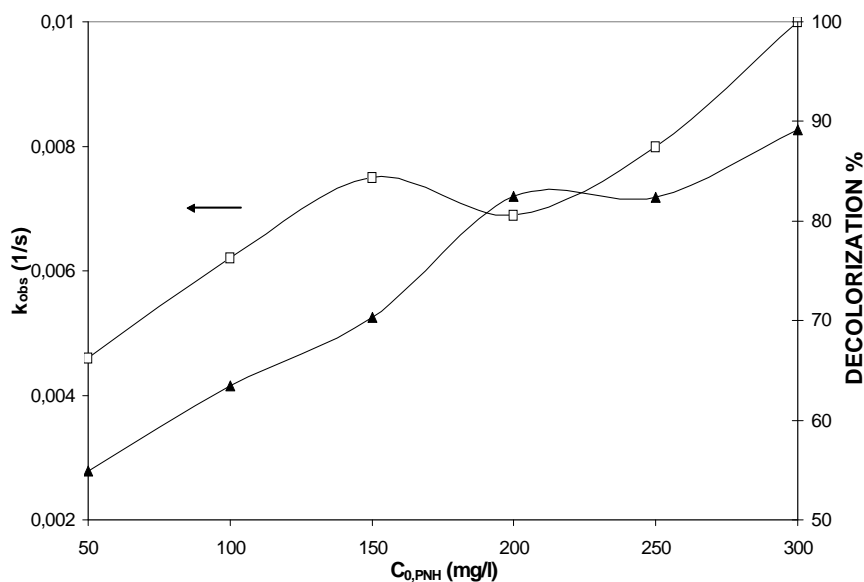
από ένα κατώτερο όριο συγκέντρωσης, λαμβανομένου υπόψη του pH, ο $t_{1/2}$ αυξάνεται, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση της βαφής. Στη βέλτιστη τιμή pH=3, η αντίδραση επιβραδύνεται για συγκεντρώσεις της βαφής κάτω από τα 100 mg/L.

Γι' αυτό, μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων βασισμένες στις αντιδράσεις Fenton και Fenton-like θα ήταν πιο αποτελεσματικές, εάν τα υγρά απόβλητα παρουσιάζουν υψηλό επίπεδο οργανικού φορτίου. Γενικά, αυτές οι μέθοδοι εξαρτώνται αυστηρά από την αρχική συγκέντρωση του οργανικού υποστρώματος [167,204]. Αυτό άλλωστε εναρμονίζεται πλήρως με το μοντέλο της κινητικής πρώτης τάξεως αντίδρασης ($-d(C_{DYE}/dt) = k_{obs} C_{DYE}$), για το πρώτο στάδιο της αντίδρασης. Δικαιολογεί δε απόλυτα, σύμφωνα με το σχήμα 5-15, την αρχική απότομη πτώση της απορρόφησης έναντι του χρόνου που όμως πολύ γρήγορα ακολουθείται από μια επιβράδυνση της ταχύτητας. Αυτό υποδηλώνει ότι οι αντιδράσεις Fenton και Fenton-like, είναι περισσότερο αποτελεσματικές για την προεπεξεργασία αποβλήτων βαφείων. Ένας συνδυασμός μεθόδων (κεφ.8.2), όπως μια συνδυαστική μέθοδος Fenton-φωτοκατάλυσης μπορεί να επιταχύνει τον αποχρωματισμό της βαφής μετά τον αρχικά απότομο αποχρωματισμό που παρατηρήθηκε στις αντιδράσεις Fenton και Fenton-like που εξετάζονται σ' αυτό το σημείο. Μια δεύτερη παρατήρηση που εξάγεται από το σχήμα 5-17 είναι ότι, πάνω από μια αρχική συγκέντρωση της βαφής των 100 μέχρι 250 mg/L, λαμβανομένου υπόψη του pH, δεν επέρχεται επιπλέον μείωση στον χρόνο $t_{1/2}$ κατά τον αποχρωματισμό. Αυτό οφείλεται πιθανόν στη δημιουργία ενδιάμεσων προϊόντων [202], μέσω μιας σειράς αντιδράσεων, ο αποχρωματισμός των οποίων νέων μορίων καθίσταται περισσότερο δύσκολος, οδηγώντας έτσι στην αισθητή μείωση του χρόνου $t_{1/2}$ στο σχήμα 5.17.



Σχήμα 5-17. Επίδραση της $C_{0,PNH}$ της βαφής και του pH στον $t_{1/2}$ ($C_{0,H_2O_2}=1000$ mg/L;
 $C_{0,FeCl_3}=200$ mg/L).

Τελικά, από το σχήμα 5.20, το οποίο δείχνει τον ρυθμό της φαινόμενης σταθεράς k_{obs} καθώς και την αποδοτικότητα αποχρωματισμού στα πρώτα 10 min για την βαφή PNH έναντι της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής (σε pH 3), φαίνεται ότι η ταχύτητα της σταθεράς της αντίδρασης k_{obs} , και συνεπώς η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, όπως και η αποδοτικότητα αποχρωματισμού, είναι ανάλογες προς την $C_{0,PNH}$, κατά τη μεγαλύτερη έκταση των μεταβολών της.



Σχήμα 5-18. Επίδραση της $C_{0,PNH}$ στην σταθερά αντίδρασης k_{obs} και την αποδοτικότητα αποχρωματισμού ($t=10$ min) ($pH=3$; $C_{0,H_2O_2}=1000$ mg/L; $C_{0,FeCl_3}=200$ mg/L).

5.3.2 Ταχύτητα Ανοργανοποίησης

5.3.2.1 Εξάρτηση από το $FeSO_4$

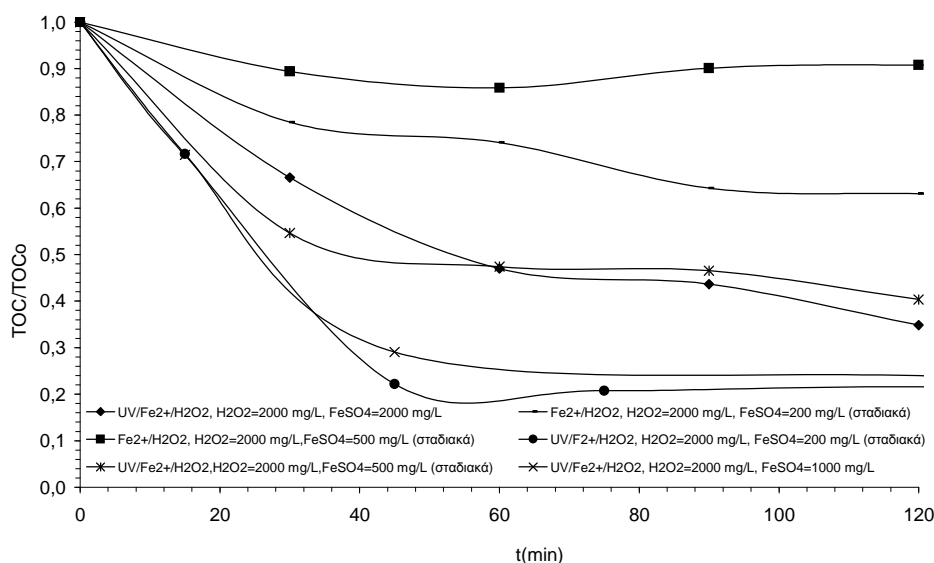
♦ Ταχύτητα ανοργανοποίησης της βαφής Drimarene-CL2RL (D-CL2RL)

Στα πειράματα που ακολουθούν εξετάζεται η σημαντική διαφορά απόδοσης της συνδυαστικής αντίδρασης UV_C/Fenton έναντι της αντίδρασης Fenton. Ειδικότερα, εξετάζεται μέσω των δύο αυτών αντιδράσεων, που προαναφέρθηκαν, η επίδραση της προσθήκης μεγαλύτερης ποσότητας ιόντων Fe^{2+} στην ταχύτητα μείωσης του TOC, στα παρακάτω πειράματα προστίθενται ιόντα Fe^{2+} σε μεγαλύτερες ποσότητες (τόσο στην Fenton όσο και στην UV_C/Fenton αντίδραση), με φυσικό επακόλουθο την αύξηση του λόγου H_2O_2/Fe^{2+} . Εν τούτοις, κάτω από ένα λόγο 4:1, παρατηρείται ακόμη και δημιουργία ιζήματος, ανεξάρτητα

αν η απαιτούμενη ποσότητα ιόντων Fe^{2+} προστεθεί σταδιακά ή εξ ολοκλήρου στην αρχή της αντίδρασης. Η απόδοση της ανοργανοποίησης μπορεί να μειωθεί ή να αυξηθεί ανάλογα από τη σχετική ταχύτητα των αντιδράσεων (2-43) και (2-44), η οποία επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τη συγκέντρωση των ιόντων σιδήρου.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν, με τους αντίστοιχους λόγους των αντιδραστηρίων, απεικονίζονται στο σχήμα 5-19. Τονίζεται ότι κατά την σταδιακή προσθήκη ιόντων Fe^{2+} , οι δόσεις του δισθενούς σιδήρου είναι ανά ½ h ισόποσες και αποτελούν το 10% επί του συνολικού ποσού που καταναλώνεται στην αντίδραση, ενώ αντίθετα η συγκέντρωση του H_2O_2 προστίθεται σε μια δόση στην αρχή της αντίδρασης.

Σε όλα τα πειράματα η συγκέντρωση της βαφής CL2RL παραμένει σταθερή και είναι ίση με $C_0 = 200 \text{ mg/L}$, όπως άλλωστε και το pH των διαλυμάτων ($\text{pH} = 3$).



Σχήμα 5-19. Μεταβολή του λόγου TOC/TOC_0 συναρτήσει του χρόνου $t(\text{min})$, με την αντίδραση Fenton και $\text{UV}_C/\text{Fenton}$, ($\text{pH}=3, C_{0,\text{CL2RL}}=200 \text{ mg/L}, C_{0,\text{H}_2\text{O}_2}=1000\text{-}2000 \text{ mg/L}, C_{0,\text{FeSO}_4}=200\text{-}2000 \text{ mg/L}$).

Στην περίπτωση του λόγου $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 4:1, τόσο στην Fenton όσο και στην $\text{UV}_C/\text{Fenton}$ αντίδραση, όπου οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων H_2O_2 και Fe_2SO_4 , είναι 0,2%w/w (2000 mg/L) και 0,05%w/w (500 mg/L) αντίστοιχα, ποσότητες ιόντων Fe^{2+} , ίσες με 0,05%w/w (500 mg/L) προστίθενται στο διάλυμα κάθε ½ h, με αποτέλεσμα την άμεση δημιουργία ιζήματος, λόγω της υψηλής ποσότητας του άλατος του Fe_2SO_4 και στις δύο αντιδράσεις. Σύμφωνα με τη αντίδραση Fenton, η παρατηρούμενη αρχικά μείωση του TOC είναι πολύ μικρή και ανέρχεται περίπου στο 16% σε 1 h. Κατόπιν, αν και αρχικά φαίνεται να αυξάνεται, τελικά στην 1 και ½ h, η μείωση είναι πολύ μικρότερη, περίπου 9%, ενώ το εμφανιζόμενο πλατό, παραμένει αμετάβλητο για πάνω από 180 min. Όπως είναι αναμενόμενο, η αντίδραση $\text{UV}_C/\text{Fenton}$, επιφέρει σχετικά καλύτερα αποτελέσματα, περίπου 45% σε 60 min, ενώ μετά την πάροδο των 90 min, η τιμή του TOC αρχίζει να μειώνεται και πάλι, πιθανόν επειδή τα ιόντα Fe^{2+} , απομακρύνονται από το διάλυμα, καθώς η αντίδραση (2-43) είναι επικρατέστερη της (2-44), οδηγώντας στην παραγωγή ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου. Παρόμοια συμπεριφορά, με την πιο πάνω περίπτωση της αναλογίας $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 4:1, υπέδειξε και ο λόγος των αντιδραστηρίων $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 = 0,2\%w/w : 0,2\%w/w$ (δηλ. 1:1), όπου οι ποσότητες αυτών προστέθηκαν εξ ολοκλήρου στην αρχή της αντίδρασης. Με την έναρξη της αντίδρασης παρατηρείται ίζημα ενώ μετά από 1 h ακολουθεί πλατό, με μία παρόμοια ωστόσο απόδοση, 54%. Παρόμοια συμπεριφορά με τα δύο προηγούμενα πειράματα παρατηρείται και με την περίπτωση του λόγου $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 = 0,2\%w/w : 0,05\%w/w$ κατά την αντίδραση $\text{UV}_C/\text{Fenton}$, όπου η δημιουργία ενός πλατό μετά από 1 h διαρκεί μέχρι 90 min, ενώ έπειτα από αυτό το χρονικό σημείο και μετά παρατηρείται και πάλι μείωση του αποχρωματισμού.

Αυτή πάντως η ανακοπή της ταχύτητας ανοργανοποίησης της βαφής CL2RL θα μπορούσε να αποδοθεί στα ιόντα Fe(II) , τα οποία κατά την διάρκεια μιας σειράς βασικών

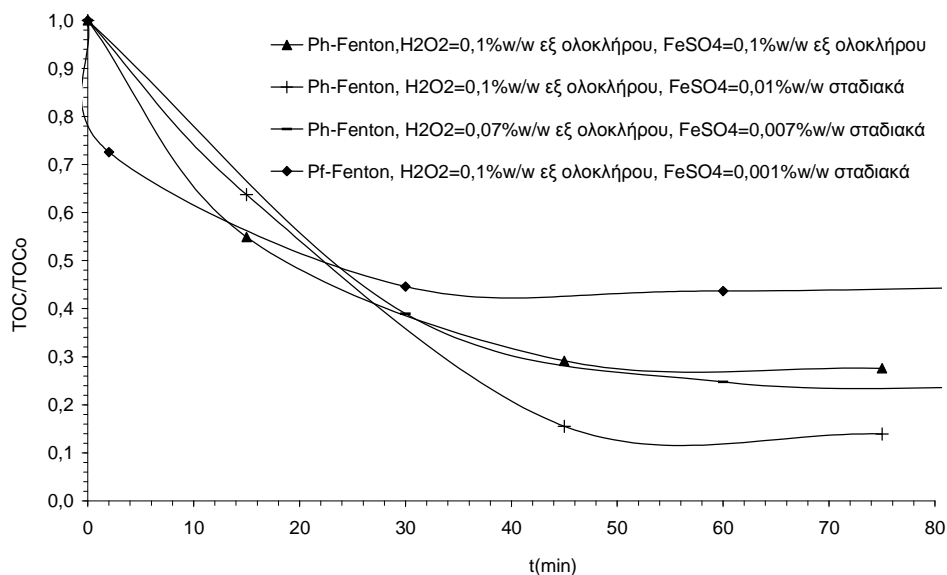
ενδιάμεσων αντιδράσεων, που αποτελούν τον βασικό μηχανισμό των αντιδράσεων Fenton και UV_C/Fenton, δυνητικά μπορούν να καταναλώνουν ρίζες OH[·] και να επιδράσουν αρνητικά στην ταχύτητα της αντίδρασης. Σ' αυτήν την περίπτωση, υψηλές ποσότητες ιόντων Fe²⁺ δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες OH[·], όπως άλλωστε παρατηρήθηκε και από άλλους ερευνητές [205], οι οποίοι αναφέρουν ότι, η προσθήκη υψηλής ποσότητας του άλατος FeSO₄ είχε σαν αποτέλεσμα μια θολότητα του διαλύματος, που παρεμποδίζει την απορρόφηση της UV ακτινοβολίας, που απαιτείται για την φωτόλυση και συνεπώς οδηγεί στην επανασύνδεση των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου. Άλλωστε, η χρήση μεγάλων ποσοτήτων Fe(II) καθιστά αναγκαία ένα επιπρόσθετο βήμα επεξεργασίας, που αφορά την απομάκρυνση του Fe(II). Εξ αιτίας όλων αυτών είναι επιθυμητή μια όσο το δυνατόν μικρή αναλογία H₂O₂/FeSO₄, ώστε να αποφευχθούν επανασυνδέσεις ριζών OH[·] ως και δημιουργία λάσπης από τα σύμπλοκα σιδήρου.

Η μείωση του TOC που παρατηρείται χωρίς την δημιουργία ιζήματος, στην περίπτωση της αναλογίας H₂O₂/FeSO₄ = 0,2% w/w : 0,1% w/w (1000 mg/L), με τα δύο αντιδραστήρια να προστίθενται αμέσως στην αρχή της αντίδρασης, κατά την αντίδραση UV_C/Fenton, ανέρχεται στο 39%, 56% και 76% μέσα σε 16 min, 30 min και 60 min, αντίστοιχα. Μάλιστα ακόμη και όταν, για λόγους σύγκρισης προς το προηγούμενο πείραμα, εξετάζεται η περίπτωση όπου ολόκληρη η ποσότητα του H₂O₂, 0,2% w/w προστίθεται στην αρχή της αντίδρασης και η ποσότητα του άλατος FeSO₄, 0,02% w/w (200 mg/L) προστίθεται επί τρεις φορές ανα ½ h, δεν παρατηρείται, επίσης, δημιουργία ιζήματος μέσω των συμπλόκων του σιδήρου.

Συγκεκριμένα, με την αντίδραση UV_C/Fenton στην περίπτωση της σταδιακής προσθήκης του FeSO₄, όπου ο λόγος από 10:1 μειώνεται σταδιακά στο 2:1, η απόδοση της ανοργανοποίησης αυξάνεται. Το ποσοστό μείωσης του TOC φτάνει το 84% σε 60 min, ενώ

ακόμη και στα 30 min η απόδοση της αντίδρασης πλησιάζει το 56%. Με την ίδια αναλογία $H_2O_2/FeSO_4 = 0,2\%w/w : 0,02\%w/w$ και υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, διεξήχθη επίσης για λόγους σύγκρισης και η αντίδραση Fenton. Όπως αναμένονταν, η ταχύτητα ανοργανοποίησης δεν είναι τόσο αποτελεσματική όπως με την $UV_C/Fenton$, αφού ήδη στα 60 min δημιουργεί πλατό, με απόδοση περίπου 26%. Από τα 60 έως τα 90 min, η τιμή του TOC μειώνεται απότομα, ακόμη 10%, φτάνοντας τελικά το 36% της απόδοσης της αντίδρασης, πριν το τελικό πλατό, που διατηρείται τουλάχιστον για 3 h. Από τα πειράματα που περιγράφηκαν φαίνεται πως ο λόγος $H_2O_2/FeSO_4$ είναι καθοριστικής σημασίας κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Στο σχήμα 5-20, φαίνεται η μείωση του λόγου $TOC/TOCo$, ($TOCo=64\text{ mg/L}$), έναντι του χρόνου έκθεσης των διαλυμάτων της βαφής CL2RL συγκέντρωσης 200 mg/L, στην UV_C ακτινοβολία, χρησιμοποιώντας την αντίδραση $UV_C/Fenton$. Κατά την διεξαγωγή της παρακάτω ομάδος πειραμάτων, ο αρχικός λόγος των αντιδραστηρίων είναι 10:1 και μειώνεται σταδιακά μέχρι 2:1, προκειμένου να εξετασθεί η επίδραση της σταδιακής προσθήκης του $FeSO_4$, σε ισόποσες δόσεις του 10% επί του συνολικού ποσού που καταναλώνεται στην αντίδραση, ανά τακτά διαστήματα (κάθε $\frac{1}{2}$ h), ενώ αντίθετα η ποσότητα του H_2O_2 προστίθεται σε μια δόση στην αρχή της αντίδρασης. Επιπλέον για λόγους σύγκρισης, στο ίδιο σχήμα απεικονίζεται και η μείωση του TOC, που επέρχεται για ίσες ποσότητες αντιδραστηρίων $FeSO_4$ και H_2O_2 , ($H_2O_2/FeSO_4 = 0,1\%w/w : 0,1\%w/w$ (δηλ. 1:1), που προστίθενται σε μία δόση συγχρόνως στην αρχή της αντίδρασης.



Σχήμα 5-20. Μεταβολή του λόγου TOC/TOC_0 συναρτήσει του χρόνου $t(\text{min})$, με την αντίδραση $UV_C/Fenton$, ($pH=3, C_{o,CL2RL}=200 \text{ mg/L}, C_{o,H2O2}=700-1000 \text{ mg/L}, C_{o,FeSO4}=10-1000 \text{ mg/L}$).

Στο σχήμα 5-20, η $UV_C/Fenton$ αντίδραση σε διάλυμα της βαφής CL-2RL, χρησιμοποιώντας ποσότητα H_2O_2 ίση με 0,1%w/w (1000 mg/L), στην αρχή της αντίδρασης και $FeSO_4$ 0,01%w/w (100 mg/L), κάθε ½ h, φαίνεται να εξελίσσεται καλύτερα, ακόμη και στις ενδιάμεσες φάσεις της αντίδρασης, σε σχέση ακόμη και με τις άλλες περιπτώσεις πειραμάτων. Η σημαντική βελτίωση της ολικής μείωσης του TOC φαίνεται από την ολική απόδοση μέσα σε 60 min της αντίδρασης που φτάνει το 92% ενώ μόλις σε 30 min η μείωση του TOC φτάνει ήδη το 62%. Συγκρίνοντας δε την προηγούμενη περίπτωση με εκείνη του λόγου 0,1%w/w : 0,1%w/w, όπου τα αντιδραστήρια προστίθενται στην αρχή της αντίδρασης, η μείωση του TOC φτάνει το 72%, ενώ παρατηρείται δημιουργία πλατό από το 45 min του χρόνου ακτινοβολίας.

Στο σχήμα 5-20, είναι επίσης προφανής μια ελαφρά μικρότερη απόδοση, 78%, στο ίδιο περίπου χρονικό διάστημα (1 h), που επιτυγχάνεται μέσω του λόγου $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 = 0,07\% \text{w/w}$ (700 mg/L) : $0,007\% \text{w/w}$ (70 mg/L). Βέβαια, η σταδιακή ρίψη του FeSO_4 , ακόμη και σε μικρότερη ακόμη ποσότητα ($0,001\% \text{w/w}$ (10 mg/L)), καταφέρει μια ικανοποιητική μείωση του TOC, που φτάνει το 60% σε 1 h. Είναι, λοιπόν, φανερό ότι σε χαμηλή συγκέντρωση FeSO_4 και καθώς η δοσολογία του αυξάνεται, αυξάνεται επίσης και η συγκέντρωση των ιόντων Fe^{2+} και ως εκ τούτου και εκείνη των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου [89]. Εν τούτοις, όταν τα ιόντα Fe^{2+} βρίσκονται σε αφθονία, μπορεί να απομακρύνουν τις ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης (2-44), ευθύς αμέσως μετά την δημιουργία των μέσω της αντίδρασης (2-43). Η επαναδημιουργία των ιόντων Fe^{2+} μέσω των αντιδράσεων (2-45) (2-46) και (2-48) είναι σχετικά αργή σε σύγκριση με την αντίδραση κατανάλωσής των (2-43). Συνεπώς, τα ιόντα Fe^{2+} καταναλώνονται σχετικά γρήγορα, κυρίως μέσω της αντίδρασης (2-43) και επαναδημιουργούνται σχετικά αργά.

Αυτό γίνεται φανερό μέσω του σχήματος 5-20, όταν ο λόγος γίνεται $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 100:1$ και το H_2O_2 προστίθεται σε μια δόση στην αρχή της αντίδρασης. Συγκεκριμένα παρατηρείται μια απότομη μείωση στα πρώτα 5-10 min για να ακολουθήσει μια πιο αργή μείωση μέσα στα επόμενα 20 min και τελικά η τιμή του TOC παραμένει αμετάβλητη μέχρι και τα 120 min. Κατόπιν αρχίζει με την πάροδο του χρόνου να μειώνεται πάλι, αλλά αργά. Η αρχική απότομη πτώση οφείλεται στο πλήθος των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης (2-43). Έτσι, καθώς το H_2O_2 βρίσκεται σε αφθονία, τα ιόντα του Fe^{2+} καταναλώνονται γρήγορα και η παραγωγή των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου φαίνεται να ανακόπτεται προς στιγμήν, με αποτέλεσμα μια ανικανότητα περαιτέρω μείωση του TOC του διαλύματος. Έπειτα από περίπου 60 min και συγκεκριμένα ξεπερνώντας τα 120 min του χρόνου της αντίδρασης, αρχίζει η παραγωγή και πάλι ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου μέσω των

εξισώσεων (2-45) (2-46) και (2-48), που έχει σαν αποτέλεσμα την αργή μείωση του TOC και πάλι, μετά τα 120 min.

Μία σημαντική επίσης μείωση του TOC που παρατηρήθηκε αρκετά νωρίς στην αντίδραση, είναι για $H_2O_2/Fe^{2+} = 1:1$. Αυτή η απότομη μείωση στη τιμή του TOC προφανώς οφείλεται στην επίσης απότομη παραγωγή ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης (2-44).

5.4 Συμπεράσματα

Εφαρμόζοντας τη μέθοδο Fenton, τα χρωστικά διαλύματα βρέθηκαν να αποχρωματίζονται επιτυχώς, σε συγκεντρώσεις H_2O_2 μεταξύ 1000 mg/L και 20000 mg/L. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του, ο ρυθμός αποχρωματισμού μειώνεται σημαντικά εξαιτίας της αντίδρασης των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου $HO\cdot$ με το H_2O_2 (scavenging).

Οι τιμές K_{obs} , οι $t_{1/2}$ καθώς και η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού των βαφών PNH και PCH παρουσιάζουν ομοιότητες, ιδιαίτερα στις βέλτιστες συνθήκες, ενώ και οι τρεις βαφές (PNH, PCH και PYH), δείχνουν σχεδόν παρόμοια εξάρτηση από το pH του διαλύματος, της αρχικής συγκέντρωσης του $FeCl_3$ και του H_2O_2 .

Με τις αντιδράσεις Fenton-like και $UV_C/Fenton-like$, όπου κατά την έναρξη της αντίδρασης, χρησιμοποιείται ο $FeCl_3$ αντί του $FeSO_4$, η ταχύτητα αποχρωματισμού των τριών εμπορικών αζοβαφών τύπου reactive, κυρίως PNH, όπως επίσης PCH και PYH, είναι παρόμοια με εκείνη της αντίδρασης Fenton σε pH 3 έως 5. Έξω από αυτό το εύρος τιμών, η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ευνοείται κατά την αντίδραση Fenton.

Κεφάλαιο 6 Εφαρμογή της Ετερογενούς Φωτοκαταλυτικής

Μεθόδου, (UV_A/TiO₂ και UV_A/TiO₂/H₂O₂).

6.1 Εισαγωγή

Μια σχετικά νέα τεχνολογία στην επεξεργασία αποβλήτων είναι η φωτοκατάλυση με τη βοήθεια ημιαγωγών, όπως διοξείδιο του Τιτανίου (TiO₂) [179]. Με την απορρόφηση φωτονίων μήκους κύματος περίπου $\lambda \leq 380$ nm, δημιουργούνται στους ημιαγωγούς ζεύγη θετικών φορτισμένων οπών και ηλεκτρονίων. Αυτά χαρακτηρίζονται από ένα υψηλό δυναμικό οξείδωσης και μπορούν μέσω οξειδο-αναγωγικών αντιδράσεων στην επιφάνεια του καταλύτη να επιφέρουν την πλήρη αποδόμηση των οργανικών ρύπων. Έτσι οι παραγόμενες ρίζες του OH[·] στην επιφάνεια του καταλύτη οδηγούν με τη σειρά τους σε περαιτέρω αποδόμηση των επιβλαβών ουσιών. Λόγω της διέγερσης του διοξειδίου του Τιτανίου με ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda \leq 380$ nm, μπορεί εξίσου ικανοποιητικά να χρησιμοποιηθεί εκτός της τεχνητής UV-ακτινοβολίας, και το φως του ήλιου [173,174].

Σ' αυτή την εργασία, εφαρμόστηκε η μέθοδος της φωτοκατάλυσης (UV_A/TiO₂ και UV_A/TiO₂/H₂O₂) για τον αποχρωματισμό και ανοργανοποίηση των εμπορικών βαφών της κατηγορίας azo και τύπου reactive, συγκεκριμένα των βαφών του είδους Procion H-ex1, Remazol ως και Drimarene.

Μέσω των πειραμάτων ελέγχθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων σχετικά με τον αποχρωματισμό και ανοργανοποίησης, προκειμένου να συγκριθεί η ταχύτητα αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης μεταξύ των βαφών που εξετάζονται.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [183,184], καθοριστικοί παράμετροι της φωτοκαταλυτικής μεθόδου απετέλεσαν:

- ο Ρυθμός αποχρωματισμού, που είναι ανάλογος προς το φορτίο του TiO_2 , ειδικά μέχρι και της βέλτιστης ποσότητας των 1000 mg/L.
- ο Η προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 , που ευνοείται σε όξινα pH.
- ο Η προσθήκη του H_2O_2 , που αυξάνει τον αποχρωματισμό αλλά και την ανοργανοποίηση.

Παρατηρήθηκε δε ότι, η ανοργανοποίηση όλων των βαφών γενικά επιτυγχάνεται πολύ αργότερα από τον αποχρωματισμό τους. Αυξάνοντας μάλιστα την αρχική συγκέντρωση, η ανοργανοποίηση των βαφών αυξάνει, καθώς αυξάνονται και οι ενδιάμεσες ενώσεις, τμήματα του αρχικού μορίου της βαφής.

Τέλος, σε περιπτώσεις βαφών όπου, ο πολύ γρήγορος αποχρωματισμός έρχεται σ' αντίθεση με την πολύ αργή αντίστοιχη ανοργανοποίηση αυτών, θα έπρεπε ίσως να ληφθεί υπόψη η διαφορετική χημική δομή των συγκεκριμένων βαφών.

6.2 Πειραματικό Μέρος

6.2.1 Πειραματική Συσκευή

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε περιγράφηκε ήδη στην παράγραφο 4.2.1, της φωτοχημικής οξείδωσης. Στην φωτοκατάλυση ($\text{TiO}_2/\text{UV}_\Lambda$), το απαιτούμενο μήκος κύματος είναι μικρότερο των 385,5 nm διότι, το TiO_2 (anatase) διαθέτει ένα μεγάλο ενεργειακό χάσμα

($E_g = 3.2 \text{ eV}$) που ενεργοποιείται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm. Αυτό βέβαια συνεπάγεται και αξιοποίηση μόνο ενός μικρού μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%) [170]. Παρόλα αυτά, θεωρείται πολύ καλή σαν μέθοδος και η προσπάθεια πολλών ερευνητών σήμερα επικεντρώνεται στη βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 [56].

6.2.2 Πειραματική Διαδικασία

Εφόσον δεν αναφέρεται τίποτα επιπλέον, ισχύουν όσο περιγράφηκαν στην αντίστοιχη παράγραφο 4.2.2 της μεθόδου της φωτοχημικής οξειδωσης.

6.2.3 Κινητική

Περιγράφοντας τη χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, κατά την εξέλιξη των πειραμάτων υπό την UV-A ακτινοβολία, συνήθως η φαινόμενη σταθερά της ταχύτητας ανοργανοποίησης υπολογίζεται σύμφωνα με την αντίδραση ψεύδο-πρώτης τάξης (κεφ.2.5.5).

6.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

6.3.1 Ταχύτητα Αποχρωματισμού

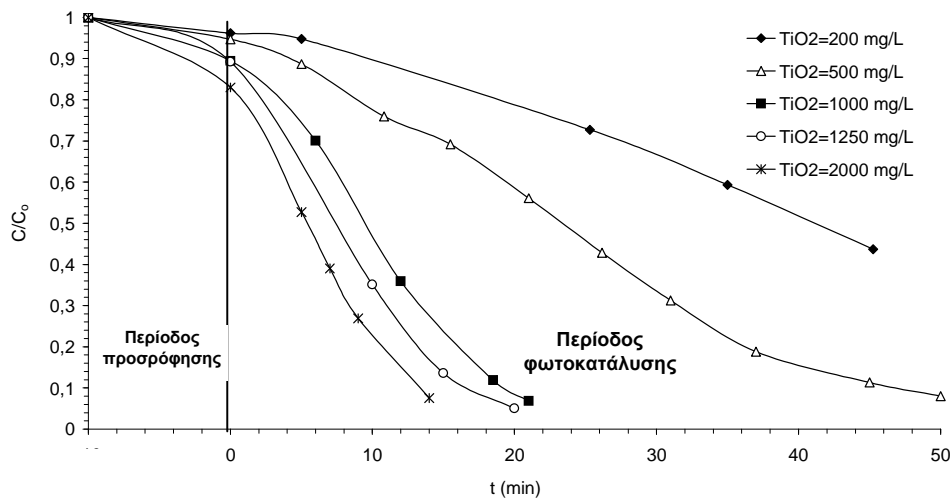
6.3.1.1 Εξάρτηση από την Συγκέντρωση του Καταλύτη

♦ Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Όπως ήδη αναφέρθηκε, κατά την φωτοκατάλυση ο καταλύτης TiO_2 , μέσα στο διάλυμα της βαφής, στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, βρίσκεται υπό μορφή αιωρήματος. Υπενθυμίζεται ότι το διάλυμα αναδεύεται συνεχώς με ηλεκτρικό αναδευτήρα, ενώ

εμπλουτίζεται με οξυγόνο από τον αέρα μέσω αντλίας, πριν αλλά και κατά την διάρκεια της έκθεσής του στην UV_A ακτινοβολία. Προκειμένου να εξετασθεί η εξάρτηση της οξειδωσης της βαφής από την συγκέντρωση του TiO₂ στο διάλυμα, τα πειράματα διεξήχθησαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη, και διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση της βαφής. Σε άλλα πειράματα ελήφθησαν υπόψη η διαφορετική συγκέντρωση της βαφής, υπό σταθερή συγκέντρωση καταλύτη, όπως και η μεταβολή του pH και της συγκέντρωσης του H₂O₂.

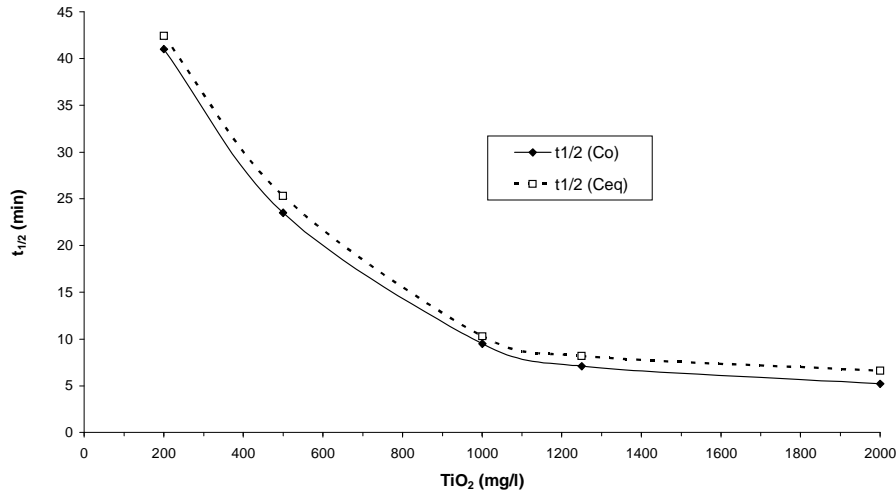
Από το σχήμα 6-1, γίνεται φανερό ότι τα μόρια της βαφής προσροφούνται έντονα στην επιφάνεια του καταλύτου και ότι, κατά την προσρόφηση, λαμβάνει χώρα μια ισορροπία μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτου και των μορίων της βαφής στο σκοτάδι πριν την έναρξη της αντίδρασης. Το σχήμα 6-1 δείχνει τη μεταβολή της συγκέντρωσης μετά από μεσολάβηση του απαιτούμενου χρόνου για την ομογενοποίηση του διαλύματος στο σκοτάδι (περίπου 30 min), έναντι του χρόνου ακτινοβολίας για φορτίο καταλύτου TiO₂ που κυμαίνεται από 200 mg/L μέχρι 2000 mg/L. Από δεδομένα που εξάγονται μετά το χρόνο ομογενοποίησης του διαλύματος φαίνεται ότι σ' ένα σταθερό pH η ποσότητα βαφής που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτου είναι ανάλογη του φορτίου του καταλύτου TiO₂. Από το σχήμα 6-1, είναι προφανές ότι, καθώς το φορτίο του καταλύτη TiO₂ αυξάνει, η ταχύτητα αποχρωματισμού γίνεται πιο γρήγορη.



Σχήμα 6-1. Χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 της βαφής PNH για διαφορετικό φορτίο TiO_2

$$(C_{0,βαφής}=100 \text{ mg/L}, \text{pH}=6)$$

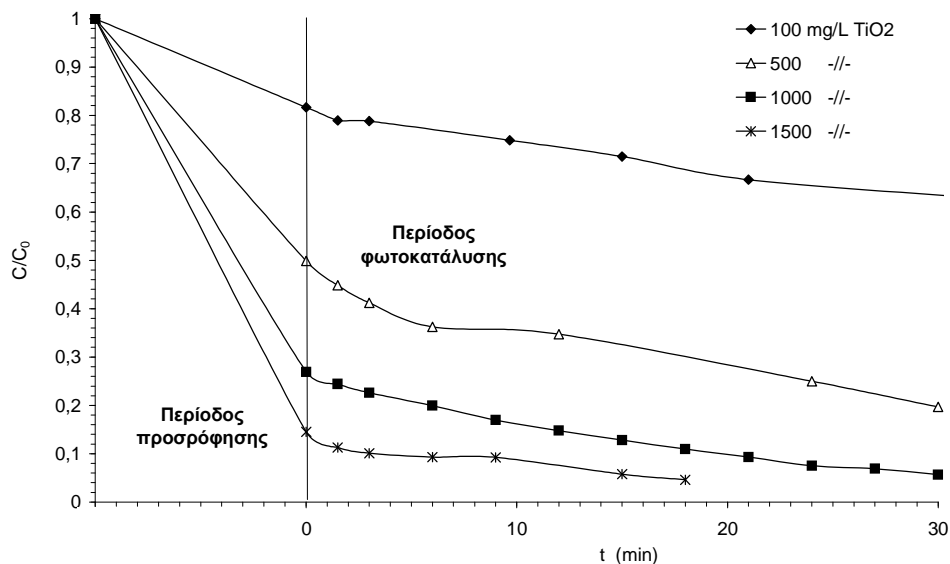
Το σχήμα 6-2 δείχνει ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής της βαφής PNH κυμαίνεται από σχεδόν 42 min, για φορτίο TiO_2 200 mg/L, μέχρι 6 min για φορτίο TiO_2 2000 mg/L. Παρόλα αυτά, η εξάρτηση είναι ισχυρότατη κάτω από συγκέντρωση καταλύτη, TiO_2 , ίση με 1000 mg/L όπου και ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι αντιστρόφως ανάλογος προς το φορτίο του καταλύτη TiO_2 . Αυξάνοντας το φορτίο του TiO_2 πάνω από 1000 mg/L δεν επηρεάζει αισθητά το χρόνο αποχρωματισμού της βαφής $t_{1/2}$.



Σχήμα 6-2. Επίδραση του φορτίου του TiO₂ στον t_{1/2} της βαφής PNH (C_{0,βαφής}=100 mg/L, pH=6)

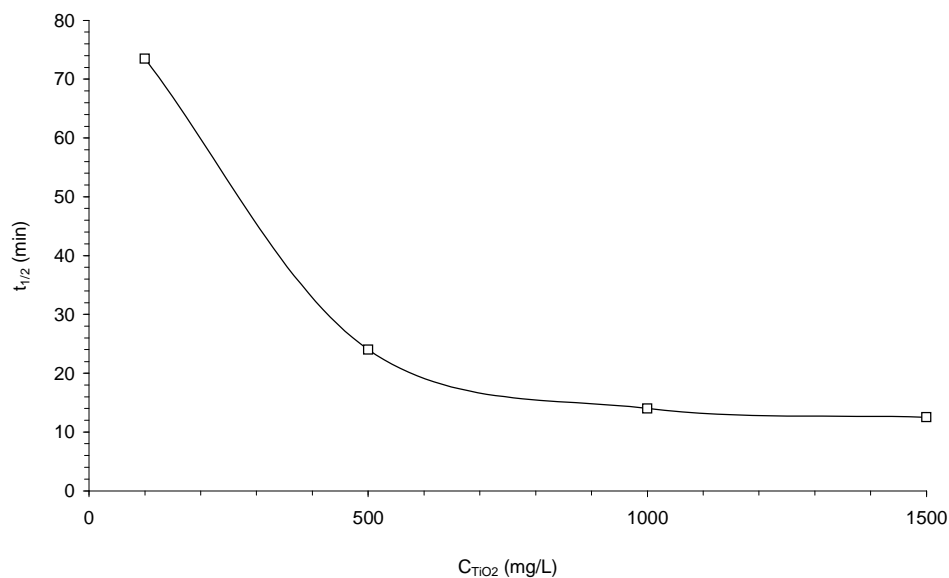
♦ Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Remazol Red RR (Red-RR)

Το σχήμα 6-3 δείχνει την μεταβολή του λόγου C/C₀ μετά από ισορροπία της συγκέντρωσης του διαλύματος της βαφής Remazol Red RR στο σκοτάδι (για περίπου 30 min), έναντι του χρόνου έκθεσης στην ακτινοβολία και για ποσότητα του καταλύτου TiO₂ που κυμαίνεται από 100 mg/L μέχρι 1500 mg/L. Είναι επίσης προφανές ότι, καθώς η ποσότητα του καταλύτου αυξάνεται, αυξάνεται επίσης η αποδοτικότητα αποχρωματισμού. Επίσης, είναι φανερό ότι, καθώς η ποσότητα του TiO₂ αυξάνεται, η συγκέντρωση της βαφής κατά την ισορροπία (σε t=0) μειώνεται εξαιτίας της προσρόφησης της βαφής επί της μεγάλης διαθέσιμης επιφάνειας του TiO₂. Εν τούτοις, αυτό φαίνεται κυρίως να οφείλεται στις διαφορετικές τιμές που παρατηρήθηκαν μετά την εξισορρόπηση της συγκέντρωσης της βαφής, (C_{eq}). Η κατά μέσο όρο ταχύτητα αποχρωματισμού, όπως καθορίζεται από την μεταβολή της κλίσης της καμπύλης C/C₀ έναντι του χρόνου (t), για έκθεση στην ακτινοβολία επί 30 min, είναι βασικά η ίδια και ανεξάρτητη από το φορτίο του καταλύτου TiO₂.



Σχήμα 6-3. Χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 της βαφής RMZ-RRR για διαφορετικό φορτίο του TiO_2 ($C_{0,βαφής}=75$ mg/L, pH= 3).

Το σχήμα 6-4 δείχνει τον $t_{1/2}$ της βαφής, υπολογισμένο ως προς την τιμή εξισορρόπησης της συγκέντρωσης ($t_{1/2}=C_{eq}/2$), σε σχέση με το φορτίο του TiO_2 σε pH=3. Ο $t_{1/2}$ της βαφής αρχικά είναι αυστηρά εξαρτώμενος από το φορτίο του TiO_2 , αλλά αυτό σχεδόν εξομαλύνεται ξεπερνώντας ένα φορτίο του TiO_2 , ίσο με 1000 mg/L. Ο $t_{1/2}$ της βαφής είναι ίσος με 74 min, 25 min, 14 min και 12 min για φορτία του TiO_2 ίσα με 100 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L και 1500 mg/L αντιστοίχως.



Σχήμα 6-4. Επίδραση του φορτίου του TiO_2 στον $t_{1/2}$ της βαφής RMZ-RRR ($C_{o,βαφής}=75$ mg/L, pH=3)

Η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού (%) της βαφής RR-RR με χρονική έκθεση ακτινοβολίας 30 min και με φορτίο TiO_2 από 0.1 μέχρι 1.5 g/L παρουσιάζεται στον πίνακα 6-1. Δεδομένα αυτού του πίνακα αποκαλύπτουν ότι η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού αυξάνει καθώς αυξάνει το φορτίο του TiO_2 , ειδικά μέχρι 1 g/L. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η προσθήκη του TiO_2 αυξάνει τις ενεργές πλευρές για την προσρόφιση της βαφής στην επιφάνεια του καταλύτη, όπως επίσης και την παραγωγή των ελεύθερων ριζών υπεροξειδίου ($\bullet OH$). Ωστόσο, επιπλέον αύξηση του φορτίου του καταλύτη (>1 g/L), δεν οδηγεί σε σημαντικότερη απόδοση αποχρωματισμού. Παράγοντες όπως, το αυξημένο φαινόμενο σκέδασης του φωτός, το φαινόμενο φίλτρου και της πιθανής ακόμη συσσωμάτωσης των σωματιδίων του καταλύτη (που ως γνωστόν εμφανίζεται σε όξινες συνθήκες) μειώνουν την ενεργή επιφάνεια του καταλύτη και μπορεί να ευθύνονται για αυτή

την παρατηρούμενη συμπεριφορά [206-208,171-173]. Άλλες βαφές που εξετάστηκαν δείχνουν επίσης μια παρόμοια συμπεριφορά. Ως εκ τούτου, το φορτίο του TiO₂ ίσο με 1 g/L, επιλέχθηκε ως η βέλτιστη ποσότητα για την διεξαγωγή των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων.

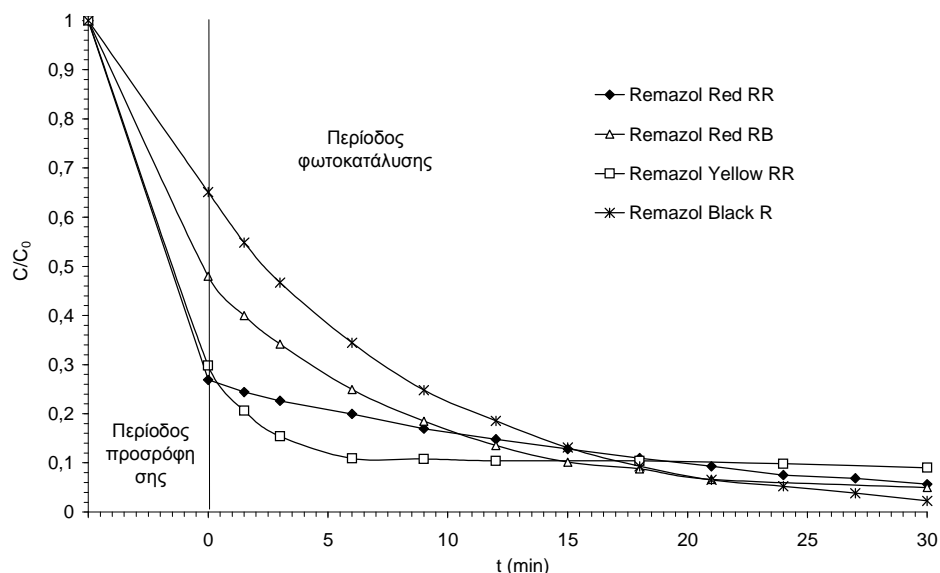
Φορτίο TiO ₂ (g/L)	0.1	0.5	1.0	1.5
Αποχρωματισμός (%)	36.5	80.3	93.5	96.7

Πίνακας 6-1 Απόδοση αποχρωματισμού (%) της βαφής RR-RR με χρόνο έκθεσης στην UV_A ακτινοβολία 30 min σε διαφορετικά φορτία TiO₂ με την UV_A/TiO₂ μέθοδο (C_{0,βαφής}=75 mg/L, pH=3).

♦ Σύγκριση ταχύτητας αποχρωματισμού μεταξύ βαφών τύπου Remazol

Το σχήμα 6-5 συγκρίνει την μείωση του λόγου C/C₀ έναντι του χρόνου έκθεσης στην ακτινοβολία και για τις τέσσερις βαφές. Όλες οι βαφές εκδηλώνουν παρόμοιους λόγους αποχρωματισμού μετά από 10 min έκθεσης στην ακτινοβολία, και μετά από 30 min, η αποδοτικότητα αποχρωματισμού κυμαίνεται από 92% προς 98%. Εντούτοις, σημαντικές διαφορές παρατηρούνται ως προς την προσρόφιση των τεσσάρων βαφών στο TiO₂. Η προσρόφιση της βαφής RMZ-BB είναι σχεδόν ασθενής ενώ εκείνη των βαφών RMZ-RRR και RMZ-YRR είναι ισχυρή και η συγκέντρωσή των μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας είναι ίσια. Η συγκέντρωση ισορροπίας της βαφής Remazol Red RB είναι μέτρια σχετικά προς τις υπόλοιπες. Τα γράμματα RR, RB και B υποδηλώνουν εκείνες τις λειτουργικές ομάδες που είναι υπεύθυνες για την προσκόλληση της βαφής στις ίνες. Αυτές οι ομάδες φαίνεται να επηρεάζουν καθοριστικά την προσρόφιση αλλά όχι τόσο πολύ την ταχύτητα αποχρωματισμού. Οι βαφές RMZ-RRR και RMZ-YRR προσροφούν το ίδιο ισχυρά, αλλά ο

ρυθμός αποχρωματισμού φαίνεται να διαφέρει. Η βαφή RMZ-BB, η οποία παρουσιάζει την ασθενέστερη προσρόφηση, δείχνει να αποχρωματίζεται πιο γρήγορα απ' όλες.



Σχήμα 6-5. Χρονική μεταβολή του C/C_0 για τέσσερις βαφές του τύπου Remazol

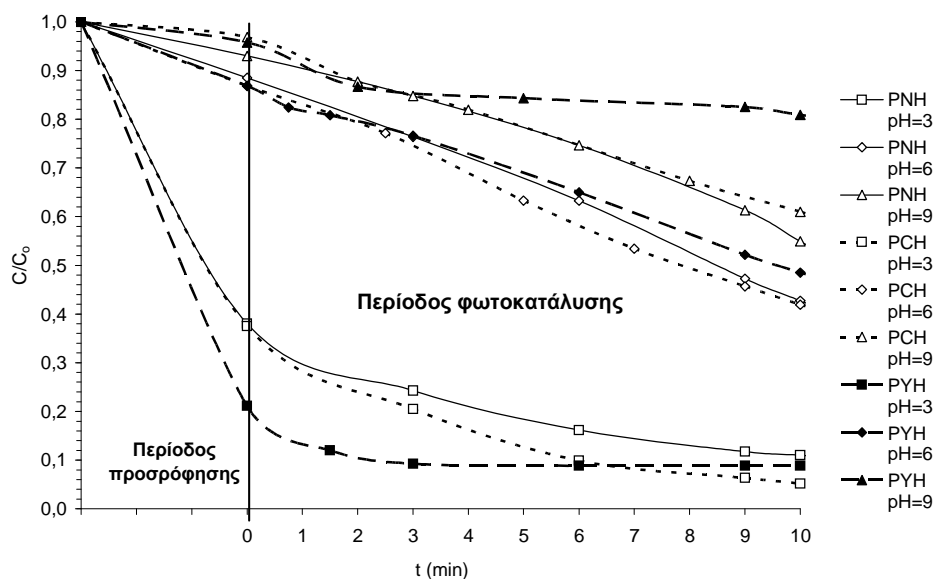
($C_{0,βαφής}=75\text{mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=1\text{g/L}$, $\text{pH}=3$)

6.3.1.2 Εξάρτηση από το pH

◆ Σύγκριση ταχύτητας αποχρωματισμού μεταξύ βαφών τύπου Procion Hexl

Το σχήμα 6-6 δείχνει τη μείωση της συγκέντρωσης και στις τρεις βαφές, μετά την αποκατάσταση ισορροπίας στο διάλυμα, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε pH 3, 6 και 9. Τα αποτελέσματα αποκαλύπτουν μια ισχυρή συνάρτηση της αποτελεσματικότητας αποχρωματισμού από το pH του διαλύματος. Παρόλα αυτά, αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην πολύ ισχυρή προσρόφηση και στην πολύ χαμηλή τιμή συγκέντρωσης μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας της βαφής σε pH=3. Η ταχύτητα αποχρωματισμού, όπως καθορίζεται από το μέσο όρο κλίσης της καμπύλης στο σχήμα 6-6, φαίνεται να είναι

υψηλότερη σε ουδέτερο και αλκαλικό pH και η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού εξομοιώνεται (εκτός της περιπτώσεως της βαφής ΡΥΗ σε pH=9) μετά από χρόνο έκθεσης σε ακτινοβολία 30 min. Η προσρόφηση και των τριών βαφών στον καταλύτη TiO₂, όπως παρατηρείται κατά τη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, ευνοείται πάρα πολύ σε pH=3, ενώ είναι πιο εξασθενημένη σε ουδέτερο και αλκαλικό pH. Αυτή η διαφορά προσρόφησης της βαφής στην επιφάνεια του καταλύτη, οφείλεται στο αρνητικό φορτίο της βαφής, ενώ η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη μόνο σε όξινες συνθήκες [209]. Εντούτοις, ο χρόνος ημίσειας ζωής φαίνεται να είναι σχεδόν ανεξάρτητος από το pH του διαλύματος, εάν υπολογισθεί λαμβάνοντας υπόψη τη συγκέντρωση της βαφής στο διάλυμα μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας.

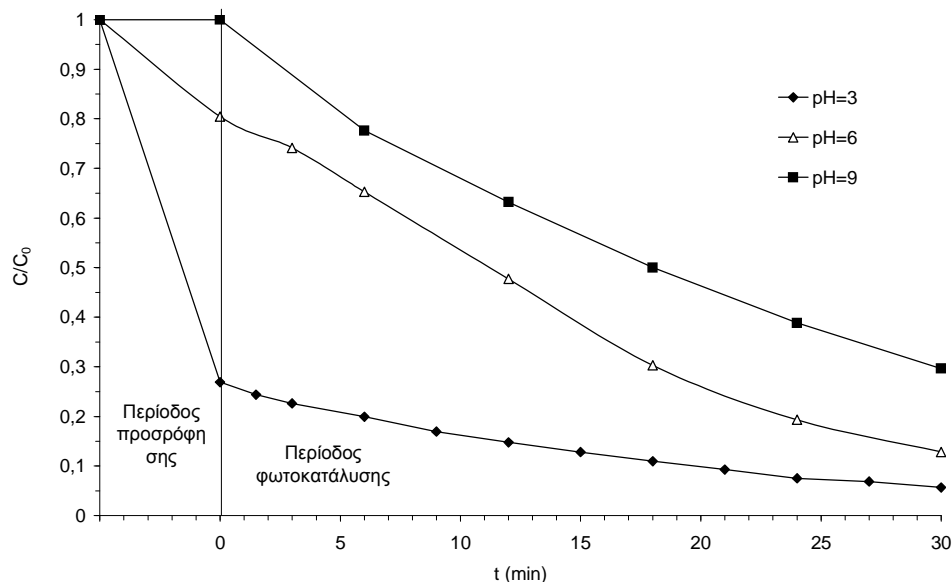


Σχήμα 6-6. Χρονική μεταβολή του C/C₀ των βαφών Procion Hex1 για pH=3, 6, 9

$$(C_{0, \text{βαφής}}=75\text{mg/L}, C_{\text{TiO}_2}=1\text{g/L})$$

♦ Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Remazol Red RR (Red-RR)

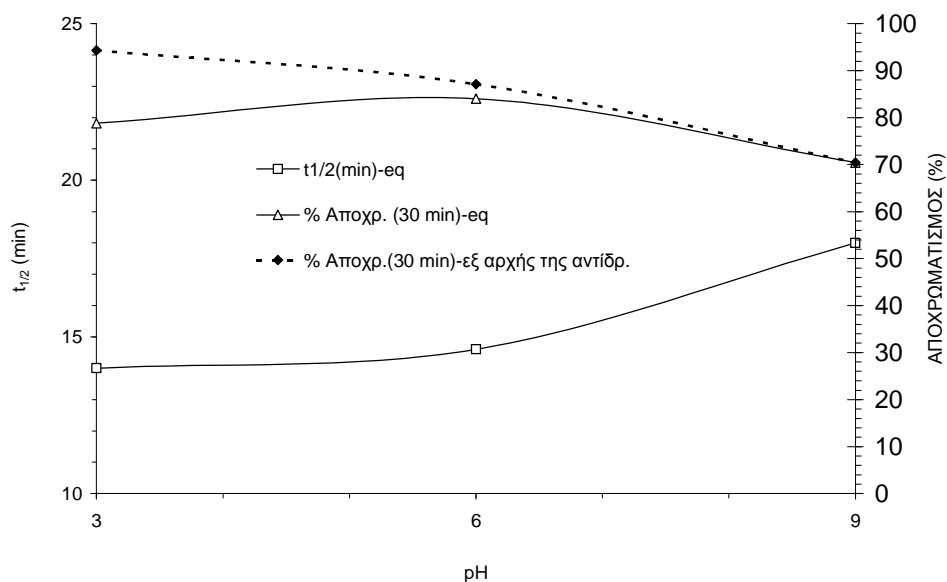
Το σχήμα 6-7 δείχνει τη μείωση του λόγου C/C_0 για την βαφή Remazol Red RR, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας στο διάλυμα, σαν συνάρτηση του χρόνου ακτινοβολίας, και σε pH=3, 6 και 9. Τα αποτελέσματα αναδεικνύουν μια ισχυρή εξάρτηση του αποχρωματισμού από το pH του διαλύματος. Εντούτοις, η κλίση της καμπύλης C/C_0 έναντι του χρόνου ακτινοβολίας του διαλύματος στο διάστημα των 30 min, είναι 0.50 mg/L-min, 1.65 mg/L-min και 1.72 mg/L-min σε pH 3, 6 και 9 αντιστοίχως. Ως εκ τούτου, διαφορές στην αποδοτικότητα αποχρωματισμού φαίνεται να οφείλονται κυρίως στην διαφορετική προσρόφηση της βαφής στον καταλύτη. Προσρόφηση της βαφής στον καταλύτη TiO_2 , όπως σημειώνεται από την μείωση της C_0 μετά από ισορροπία, ευνοείται σε pH=3 ενώ είναι πολύ ασθενέστερη σε pH=6 και δεν παρατηρείται σε αλκαλικό pH. Αυτή η διαφορετική προσρόφηση της βαφής στην επιφάνεια του καταλύτη, οφείλεται στην αρνητική φόρτιση της βαφής, σε αντίθεση με την επιφάνεια του καταλύτη, που παραμένει θετικά φορτισμένη σε όξινες συνθήκες [112].



Σχήμα 6-7. Χρονική μεταβολή του C/C_0 της βαφής RMZ-RRR για pH=3,6 και 9

$$(C_{0,βαφής}=75\text{mg/L}, C_{\text{TiO}_2}=1\text{g/L})$$

Το σχήμα 6-8 δείχνει τον $t_{1/2}$ της βαφής και την αποδοτικότητα αποχρωματισμού σε pH = 3, 6 και 9. Η αποδοτικότητα αποχρωματισμού υπολογίζεται με δύο τρόπους, τόσο λαμβάνοντας υπόψη την συγκέντρωση της βαφής μετά από ισορροπία (eq) όσο και την αρχική συγκέντρωση της βαφής πριν την αποκατάσταση της ισορροπίας. Ο $t_{1/2}$ της βαφής είναι σχεδόν ο ίδιος σε pH = 3 και 6 και αυξάνει μόνο ανεπαίτητα σε pH = 9. Η αποδοτικότητα αποχρωματισμού σε pH = 3 είναι υψηλότερη, όταν υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη την αρχική συγκέντρωση της βαφής πριν την αποκατάσταση ισορροπίας εξαιτίας της ισχυρής προσρόφησης της βαφής στο TiO_2 σε ένα τόσο όξινο pH. Η αποδοτικότητα αποχρωματισμού, υπολογίζοντας την συγκέντρωση της βαφής μετά την ισορροπία μέσα σε 30 min, δεν είναι πολύ υψηλή και κυμαίνεται από 70% μέχρι 80%.



Σχήμα 6-8. Επίδραση του pH στο $t_{1/2}$ και αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ($t=30$ min) της βαφής Remazol Red RR ($C_{0,βαφής}=75$ mg/L, $C_{TiO_2}=1$ g/L).

6.3.1.3 Εξάρτηση από το H_2O_2

♦ Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου προστέθηκε, για να εξετασθεί η αποτελεσματικότητά του στην ταχύτητα αποχρωματισμού. Το H_2O_2 θεωρείται ότι προάγει την παραγωγή των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου, σαν δέκτης ηλεκτρονίων και μάλιστα υψηλότερης αποδοτικότητας από εκείνη του οξυγόνου, μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων [112]:



Καθώς η συγκέντρωση του H_2O_2 αυξάνεται, ο ρυθμός δημιουργίας ελεύθερων ριζών υδροξυλίου θα έπρεπε επίσης να αυξάνεται σύμφωνα με την αντίδραση 2-66. Θεωρείται δε σίγουρο ότι δε λαμβάνει χώρα παραγωγή ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου μέσω της φωτόλυσης του H_2O_2 , αντίδρασης 2-13, καθώς το χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος σ' αυτή

την περίπτωση είναι 350 nm με 400 nm και η αντίδραση 2-13 λαμβάνει χώρα μόνο κάτω από 300 nm. Σε υψηλότερη συγκέντρωση του H₂O₂, οι ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου πιθανόν απομακρύνονται, μέσω της αντίδρασης δέσμευσής των από το H₂O₂, (2-49), γρηγορότερα απ' ότι δημιουργούνται και η αποτελεσματική συγκέντρωσή των μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του H₂O₂.

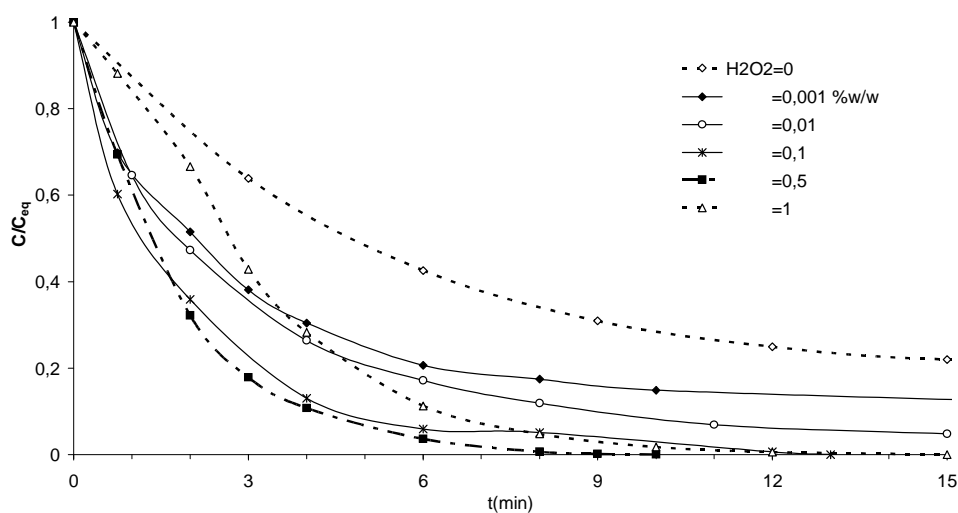
Το σχήμα 6-9 δείχνει την επίδραση προσθήκης διαφορετικών ποσοτήτων του H₂O₂ στο διάλυμα. Ως εκ τούτου σημειώνονται τα εξής:

a) η προσθήκη ακόμη και μικρών ποσοτήτων του H₂O₂ (0.001% w/w, (10 mg/L)) αυξάνει σημαντικά το ρυθμό αποχρωματισμού, ιδιαίτερα στα αρχικά στάδια της αντίδρασης.

b) αυξάνοντας την ποσότητα του προστιθέμενου H₂O₂, αυξάνεται ακόμη περισσότερο την ταχύτητα αποχρωματισμού, κάτι που εννοεί όχι μόνο τις ενδιάμεσες φάσεις της αντίδρασης αποχρωματισμού αλλά επίσης μέχρι και το τέλος της αντίδρασης.

c) καθώς η συγκέντρωση του H₂O₂ αυξάνεται, σε υψηλές συγκεντρώσεις του H₂O₂, υψηλότερες απ' ότι 0.5% w/w (5000 mg/L), η ταχύτητα αποχρωματισμού αρχικά μειώνεται, αλλά, μετά από 1-2 min αυξάνεται πολύ γρήγορα και επιταχύνεται πολύ πιο γρήγορα, συγκρινόμενη με εκείνη πέρα από το σημείο των 7 min. Σε μια συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 0.5% w/w (5000 mg/L), επιτυγχάνεται 100% αποχρωματισμός μόλις μετά από 7 min. Η αρχική πτώση της ταχύτητας που παρατηρείται σε υψηλές συγκεντρώσεις του H₂O₂ (1% H₂O₂ w/w (10000 mg/L)), μπορεί να οφείλεται σ' ένα συνδυασμό φαινομένων: τη μείωση των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου, εξ αιτίας του φαινομένου δέσμευσής των από το H₂O₂ (εξ., 2-49) και της παραγωγής ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου μέσω της φωτόλυσης του H₂O₂ (εξ., 2-66).

Λαμβάνοντας υπόψη τη συγκέντρωση της βαφής μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας στην επιφάνεια του καταλύτη, πρέπει να τονισθεί η επίδραση του H_2O_2 , η οποία βρέθηκε κατά την προσρόφηση της βαφής στον καταλύτη TiO_2 . Βασικά η προσρόφηση της βαφής μειώνεται με τη συνεχόμενη αύξηση του H_2O_2 . Η ποσότητα προσροφούμενης βαφής σε σκοτεινό περιβάλλον είναι ίσια με $4 \cdot 10^{-2}$, $2,2 \cdot 10^{-2}$ και $1,2 \cdot 10^{-2}$ g προσροφούμενης βαφής/1g TiO_2 για αρχική συγκέντρωση H_2O_2 0,001% w/w (10 mg/L) και 0,01% w/w (100 mg/L).



Σχήμα 6-9. Επίδραση της προσθήκης του H_2O_2 στη μεταβολή του λόγου C/C_0 με την UV_A /
 H_2O_2 μέθοδο ($pH=3$, $C_{0,PNH}=75$ mg/L, $TiO_2=1$ g/L)

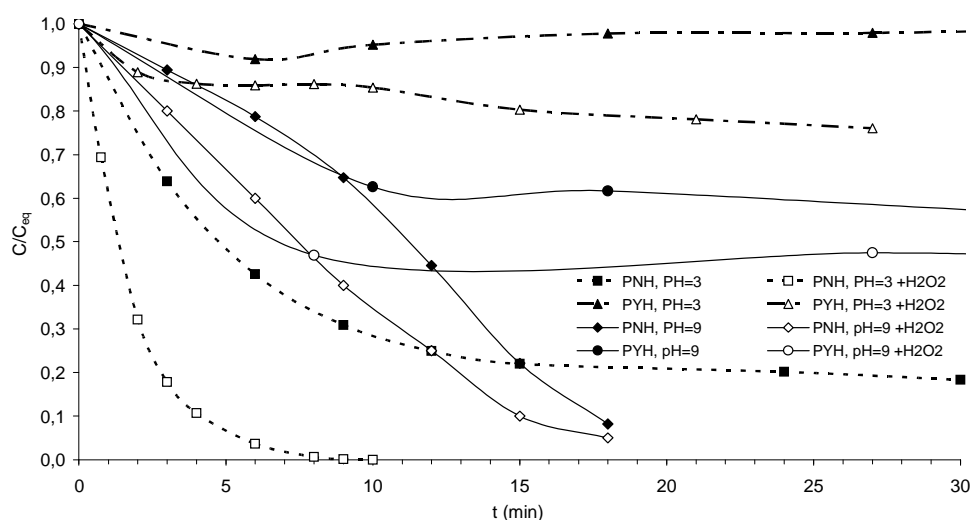
♦ αποχρωματισμός διαφορετικών βαφών τύπου Procion

Το σχήμα 6-10 απεικονίζει τη σύγκριση της ταχύτητας αποχρωματισμού, σε δύο εξεταζόμενες βαφές, PNH και PYH, για τιμές του pH 3 και 9 με και χωρίς H_2O_2 , έπειτα από εξισορρόπηση της συγκέντρωσης της βαφής στο διάλυμα. Το φορτίο του καταλύτη ανέρχεται σε 1 g/L.

Από το σχήμα γίνεται φανερό ότι,

1) ο αποχρωματισμός είναι πολύ πιο γρήγορος σε pH=3 μόνο για την βαφή PNH και

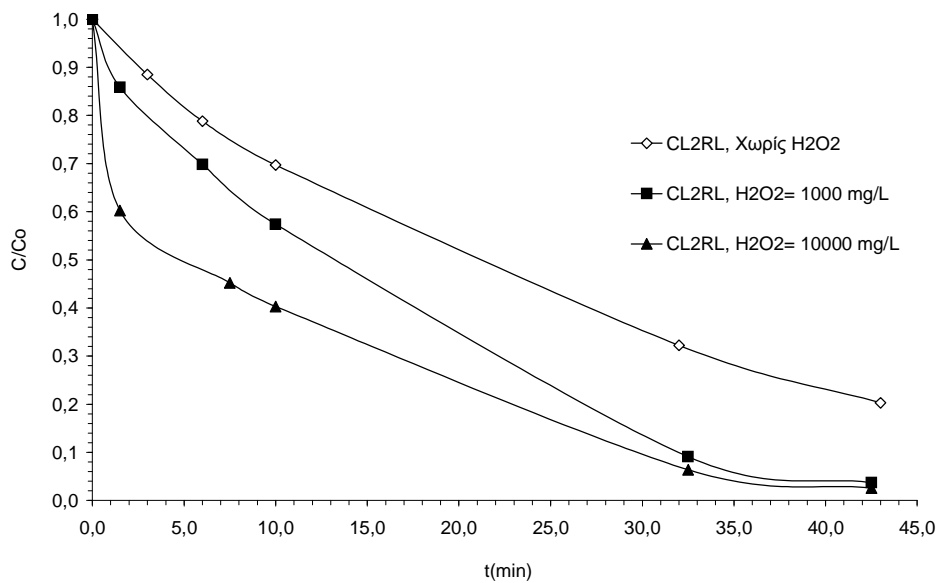
2) η προσθήκη του H₂O₂ επιταχύνει την ταχύτητα αποχρωματισμού, ιδιαίτερα της βαφής PNH. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί μέσω της εξίσωσης 2-66, η οποία δείχνει τη δημιουργία των OH[•], υπό την επίδραση του H₂O₂.



Σχήμα 6-10. Χρονική μεταβολή της $C_{\text{βαφής}}/C_{\text{eq,βαφής}}$ κατά την UV/TiO₂/H₂O₂ μέθοδο σε pH=3 και 9 χωρίς ή με $C_{0,\text{H}_2\text{O}_2} = 5000 \text{ mg/L}$ ($C_{0,\text{PNH}} = C_{0,\text{PYH}} = 75 \text{ mg/L}$, $C_{0,\text{TiO}_2} = 1 \text{ g/L}$)

◆ Σύγκριση ταχύτητας αποχρωματισμού μεταξύ βαφών τύπου Drimarene

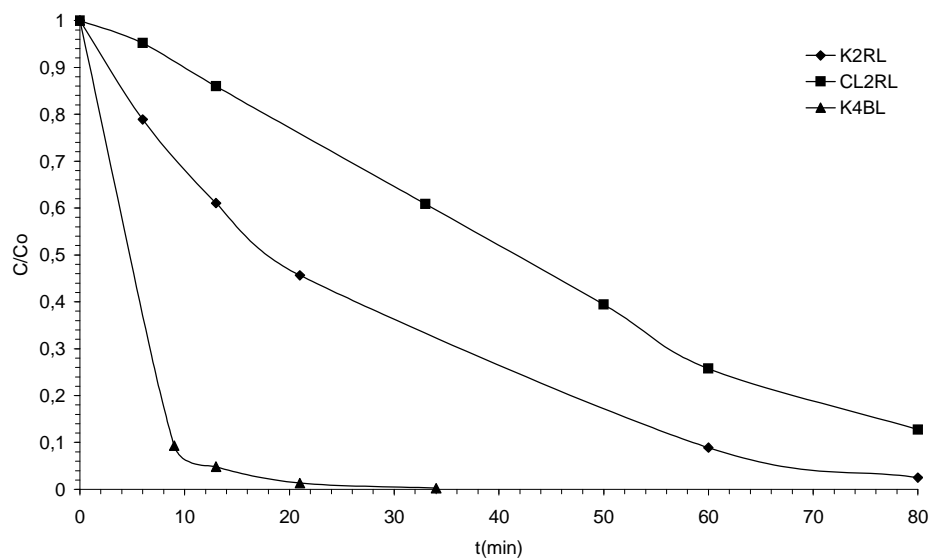
Όπως φαίνεται από το σχήμα 6-11, η ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής CL2RL είναι αργή χωρίς την προσθήκη του H₂O₂. Προσθέτοντας 1000 mg/L H₂O₂, η ταχύτητα αποχρωματισμού βελτιώνεται πάρα πολύ. Προσθέτοντας περισσότερο H₂O₂ (10000 mg/L), δε βελτιώνει το τελικό ποσοστό αποχρωματισμού, αλλά αυξάνει πάρα πολύ την σταθερά της ψεύδο-πρώτης τάξης αντίδρασης. Το H₂O₂ είναι ένας δέκτης ηλεκτρονίων που έχει μια υψηλότερη αποτελεσματικότητα απ' ό,τι το οξυγόνο και επιπλέον προάγει την παραγωγή των •OH κυρίως μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων [172,184,185,210]:



Σχήμα 6-11. Ο ρυθμός αποχρωματισμού της βαφής CL2RL με την UV_C/H₂O₂ μέθοδο σε pH=3 διαφορετικές συγκεντρώσεις του (C_{o,H2O2} : 0, 1000 και 10000 mg/L, C_o=100 mg/L, TiO₂ =2g/L και pH=3).

Το σχήμα 6-12 δείχνει μια σύγκριση της ταχύτητας αποχρωματισμού των τριών βαφών χρησιμοποιώντας τη φωτοκαταλυτική μέθοδο σε συνθήκες, όπως περιγράφονται, ενώ το σχήμα 6-11 έδειχνε την επίδραση του H₂O₂ στην ταχύτητα αποχρωματισμού. Να σημειωθεί ότι η ταχύτητα αποχρωματισμού διαφέρει σημαντικά μεταξύ των τριών βαφών, αλλά παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά όπως εκείνη που παρατηρήθηκε στη φωτοχημική μέθοδο (4.3.1.3, σχ. 4-6). Η βαφή K4BL αποχρωματίζεται πιο γρήγορα από όλες, ενώ η βαφή CL2RL πιο αργά από όλες. Ο αποχρωματισμός της βαφής K2RL είναι μέτριος. Ένας 100% αποχρωματισμός επήλθε σε περίπου 28 min για την βαφή K4BL. Οι βαφές K2RL και

CL2RL δε φαίνεται να καταφέρνουν ένα 100% αποχρωματισμό ούτε και μετά από 90 min. Ο ποσοστιαίος ποσοστιαίος (%) αποχρωματισμός για τις βαφές K2RL και CL2RL αντίστοιχα έπειτα από 60 min είναι 91% και 74%.



Σχήμα 6-12. Ο ρυθμός αποχρωματισμού των τριών βαφών με την UV_C/H₂O₂ μέθοδο (H₂O₂ = 1000 mg/L, C₀=200 mg/L και για τις τρεις βαφές, TiO₂ =2g/L και pH=3).

6.3.2 Ταχύτητα Ανοργανοποίησης

6.3.2.1 Εξάρτηση από την Συγκέντρωση του Καταλύτη

♦ Ταχύτητα ανοργανοποίησης της βαφής Drimarene-CL2RL (D-CL2RL)

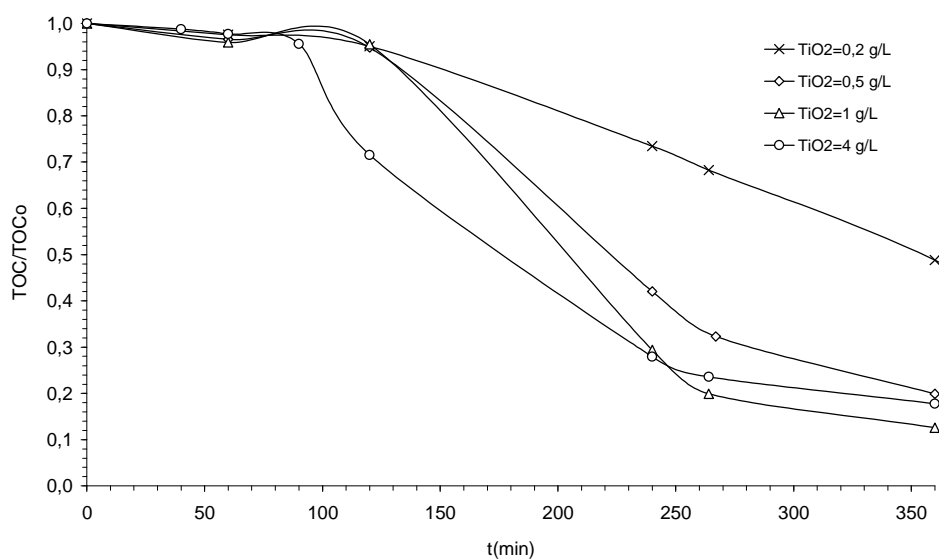
Το σχήμα 6-13 δείχνει την επίδραση του φορτίου του TiO₂ στην ανοργανοποίηση της βαφής CL2RL (μείωση του TOC). Παρατηρήθηκε ότι χαμηλό φορτίο καταλύτη (0.2g/L) οδηγεί σε πολύ χαμηλή ολική ανοργανοποίηση έπειτα από 6 hrs (39%). Έπειτα από 6 hrs, η ολική ανοργανοποίηση ανέρχεται στο 80%, 87%, 73% και 82% για φορτίο καταλύτη 0.5, 1, 2 και 4 g/L αντίστοιχως. Η ανοργανοποίηση σε ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης (2-4 hrs)

ποικίλει ενώ παρουσιάζεται υψηλότερη για φορτίο καταλύτη ίσο με 4 g/L. Από τα πειράματα αποχρωματισμού (των οποίων τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται) βρέθηκε ότι η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού (σε 60 min) αυξάνει για φορτίο του καταλύτη 1g/L, ενώ συνεχίζει πιο αργά μέχρι και 2g/L.

Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι ένα υψηλότερο φορτίο καταλύτη TiO_2 αυξάνει τις ενεργές πλευρές για την προσρόφηση της βαφής στην επιφάνεια του καταλύτη, καθώς και την παραγωγή ελευθέρων ριζών υδροξυλίου ($\bullet OH$). Αυτό οδηγεί σε γρηγορότερες ταχύτητες αποχρωματισμού. Το ίδιο συμπεραίνεται για την ταχύτητα ανοργανοποίησης και για πολύ χαμηλό φορτίο καταλύτη (κάτω από 0.5 g/L). Εν τούτοις, για υψηλότερα φορτία, όπως φαίνεται από το σχήμα 6-14, ο ρυθμός ανοργανοποίησης και η ολική ανοργανοποίηση που επιτυγχάνεται έπειτα από 6 hrs δε φαίνεται να ποικίλει σημαντικά και πρόκειται για μια ανάμικτη συμπεριφορά, καθώς το φορτίο του καταλύτη αυξάνεται.

Παράγοντες που μπορεί να συμβάλλουν σ' αυτή την παρατηρούμενη συμπεριφορά της ταχύτητας ανοργανοποίησης, με την αύξηση του φορτίου του καταλύτη, είναι 1) η αυξημένη σκέδαση των φωτονίων καθώς και το φαινόμενο φίλτρου και 2) η πιθανή συσσωμάτωση των σωματιδίων του καταλύτη, η οποία αναφέρθηκε να παρουσιάζεται σε όξινες συνθήκες (171,172). Και οι δύο αυτοί παράγοντες μειώνουν τις ενεργές πλευρές του καταλύτη και μπορεί να εμφανίζονται με διαφορετική έκταση, καθώς το φορτίο του καταλύτη αυξάνεται. Αυτοί οι παράγοντες, κατά την διάρκεια της αντίδρασης, πιθανόν να αντισταθμίζουν σε διαφορετικό βαθμό την αυξανόμενη επιφάνεια του καταλύτη και ως εκ τούτου την αυξανόμενη ταχύτητα προσρόφησης της βαφής και των επιμέρους τμημάτων της (αποτέλεσμα της επι μέρους οξείδωσης της βαφής), με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη ελαφρά μεταβαλλόμενη ταχύτητα ανοργανοποίησης.

Από το σχήμα 6-13, προκύπτει επίσης ότι μεσολαβεί μια χρονική καθυστέρηση της τάξεως των 80 έως και 140 min, προτού η μείωση του TOC του διαλύματος να αποκτήσει μία σημαντική ταχύτητα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στον απαιτούμενο χρόνο αποκατάστασης και πάλι μιας νέας ισορροπίας μεταξύ προσρόφησης-εκρόφησης των μορίων της βαφής.

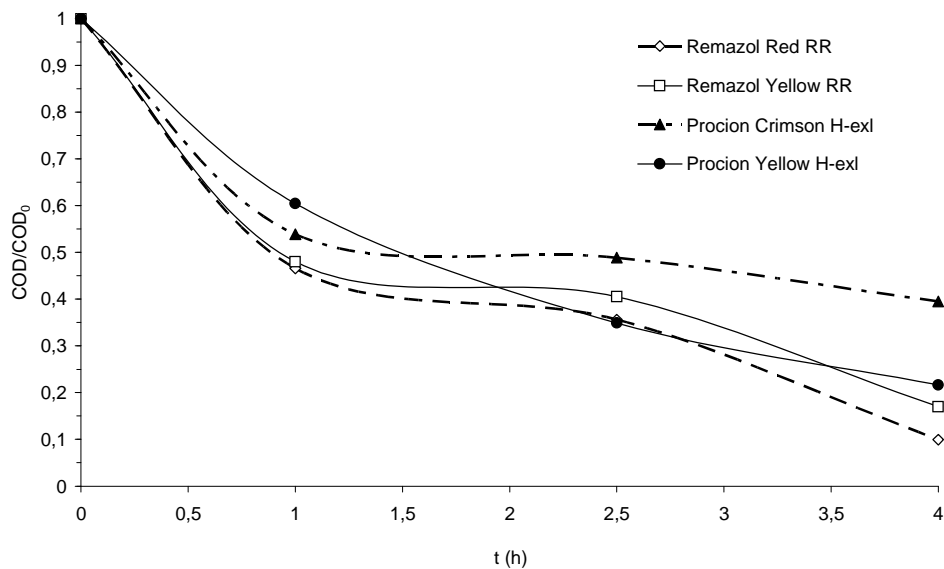


Σχήμα 6-13 Η επίδραση του φορτίου του καταλύτη TiO₂ στην ανοργανοποίηση της βαφής CL2RL, C₀=200 mg/L, pH=3, C_{H₂O₂}=1000 mg/L.

♦ **Σύγκριση ταχύτητας ανοργανοποίησης μεταξύ βαφών Procion Hexl και Remazol**

Η επίδραση του τύπου της βαφής κατά την ανοργανοποίηση απεικονίζεται στο σχήμα 6-14. Από αυτό το σχήμα, συμπεραίνεται ότι, αν και η βαφή PCH παρουσιάζει τον γρηγορότερο αποχρωματισμό μεταξύ όλων των τεσσάρων βαφών που εξετάστηκαν (όπως φαίνεται και στο σχήμα 6-6), αποικοδομείται πιο αργά απ' όλες. Επιπλέον, η ταχύτητα ανοργανοποίησης και των δύο βαφών Procion φαίνεται να καταλήγουν σε πλατό έπειτα από

χρόνο έκθεσης στην ακτινοβολία 4h, όταν για την ίδια χρονική περίοδο στις βαφές Remazol η ανοργανοποίηση συνεχίζεται.



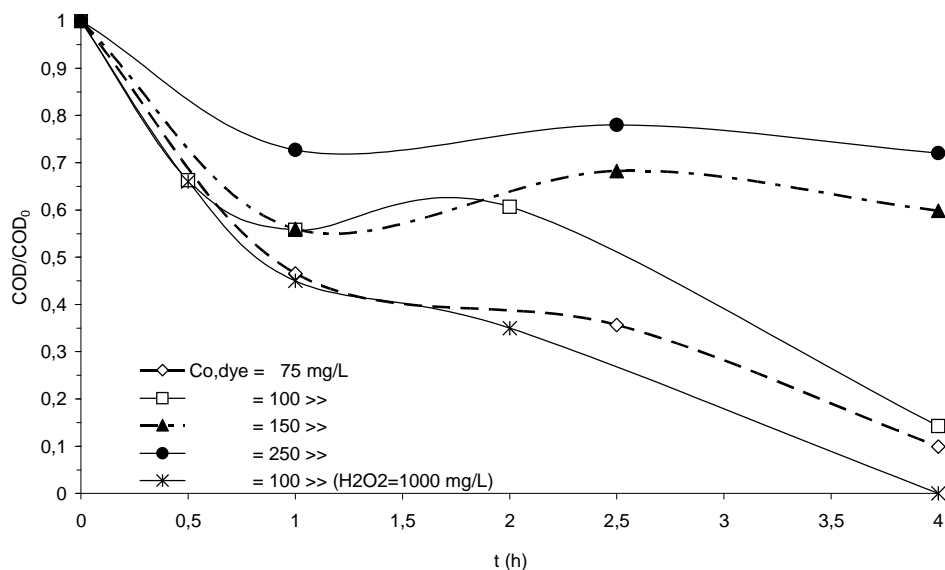
Σχήμα 6-14: Η ταχύτητα ανοργανοποίησης (COD/COD_0) για τις τέσσερες βαφές που εξετάστηκαν με την UV_A/TiO_2 μέθοδο ($C_{TiO_2}=1\text{ g/L}$, $C_{0,βαφής}=75\text{ mg/L}$, $pH=3$).

6.3.2.2 Εξάρτηση από C_0 και pH

♦ Ταχύτητα ανοργανοποίησης της βαφής Remazol Red-RR (Red-RR)

Η επίδραση της C_0 της βαφής RR-RR, και της προσθήκης ποσότητας H_2O_2 ίση με 1000 mg/L (σε $C_{0,DYE}=100\text{ mg/L}$), στην ταχύτητα ανοργανοποίησης (COD/COD_0), απεικονίζεται στο σχήμα 6-15. Από αυτό το σχήμα, προκύπτει ότι η αντίδραση ανοργανοποίησης της βαφής RR-RR προχωρά πολύ πιο αργά απ' ό,τι ο αποχρωματισμός της (όπως ήδη απεικονίζεται στο σχήμα 6-5) και παρουσιάζει μια καμπύλη S-μορφής τουλάχιστον λόγω της δημιουργίας αποδεκτών ενδιάμεσων προϊόντων που συμβάλλουν στο COD του διαλύματος [184,172,211]. Στην χαμηλότερη $C_{0,DYE}$ που εξετάστηκε (75mg/L), η

ανοργανοποίηση προχωρά γρηγορότερα ακόμη και από την αρχή της αντίδρασης, αλλά, καθώς η $C_{0,DYE}$ αυξάνεται η απόδοση της αντίδρασης ανοργανοποίησης μειώνεται ραγδαία (90%, 86% 40% και 28% για $C_{0,DYE}=75, 100, 150$ και 250 mg/L αντίστοιχα, σε χρόνο έκθεσης στην ακτινοβολία 4h). Αυτό μπορεί τουλάχιστον να ερμηνευθεί μέσω του γεγονότος ότι, καθώς η $C_{0,DYE}$ αυξάνεται, αυξάνεται επίσης η δημιουργία ενδιάμεσων τμημάτων της βαφής, έχοντας σαν αποτέλεσμα μια αργή διαδικασία ανοργανοποίησης [184,211]. Επιπλέον, η προσθήκη 1000 mg/L H_2O_2 σε διάλυμα της βαφής RR-RR με $C_0=100$ mg/L, οδηγεί σε πλήρη ανοργανοποίηση μέσα σε χρόνο έκθεσης στην ακτινοβολία 4 h σε σύγκριση με την ποσοστιαία απόδοση ανοργανοποίησης 86% της ίδιας σύστασης διαλύματος χωρίς H_2O_2 . Γενικά, είναι προφανές ότι αυτή η μέθοδος είναι αποτελεσματική μόνο σε αραιά διαλύματα. Για πιο πυκνά διαλύματα, το φορτίο του καταλύτη πρέπει να αυξηθεί αισθητά.

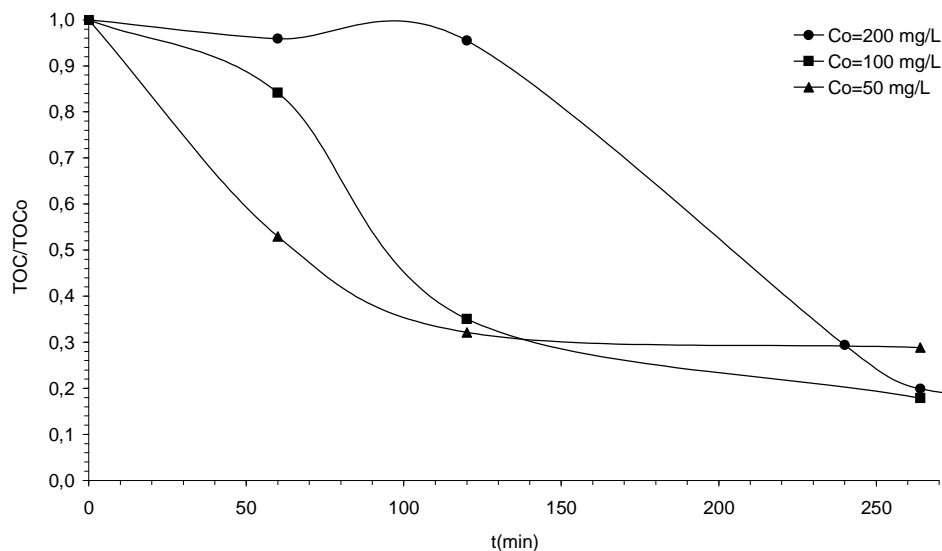


Σχήμα 6-15 Επίδραση της $C_{0,RR-RR}$ στον ρυθμό αποχρωματισμού (COD/COD_0) με την $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ μέθοδο κατά την προσθήκη 1000 mg/L H_2O_2 , με $C_{0,βαφής}=100$ mg/L, $CTiO_2=1$ g/L και $pH=3$.

♦ **Ταχύτητα αποκοδόμησης της βαφής Drimarene-CL2RL (D -CL2RL)**

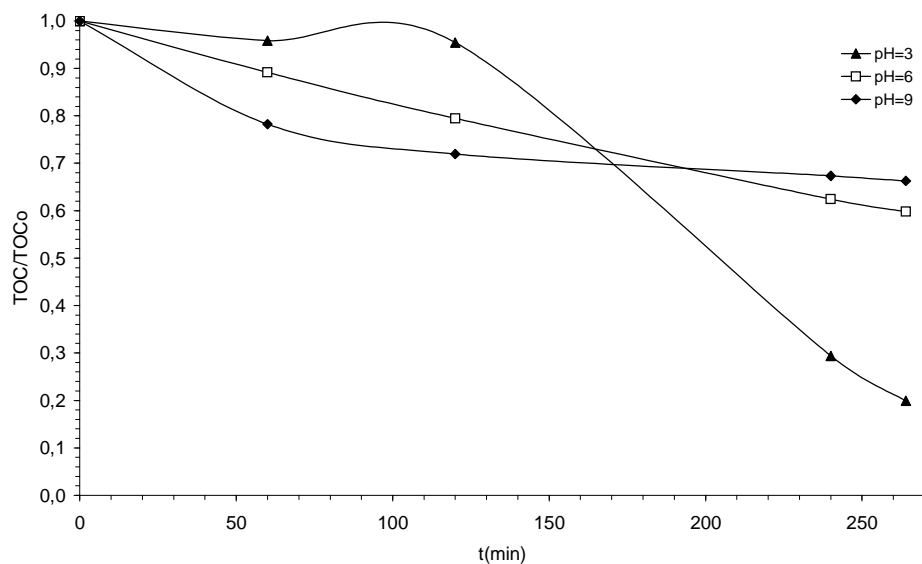
Το σχήμα 6-16 δείχνει την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής (CL2RL) στην ταχύτητα ανοργανοποίησης. Είναι προφανές ότι οι ταχύτητες ανοργανοποίησης ποικίλουν ευρέως κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Για μια αρχική συγκέντρωση ίση με 200 mg/L, οι ταχύτητες ανοργανοποίησης είναι πολύ αργοί, σχηματίζοντας ένα πλατό μέχρι τα 120 min, αλλά μετά η ταχύτητα της βαφής γίνεται πολύ γρήγορη (κλίση = 0.36 TOC/min και τελικά μετά από 4 hr επακολουθεί μία σημαντική συνολική ανοργανοποίηση της βαφής (TOC/TOC₀) ενώ φαίνεται να συνεχίζει με μια σημαντική ταχύτητα και μετά την πάροδο των 4 hr.

Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις βαφών (C₀=50 και 100 mg/L,) και μέσα στα πρώτα 120 min, η μείωση του ρυθμού του TOC είναι πολύ γρήγορη, αλλά πολύ γρήγορα, περίπου μετά από 120 min, η μείωση του ρυθμού του TOC φτάνει σ' ένα πλατό. Μια επιπλέον μείωση του TOC δεν είναι σημαντική σ' αυτές τις χαμηλές συγκεντρώσεις. Γενικώς η συμπεριφορά είναι παρόμοια μ' αυτή που ήδη παρατηρήθηκε κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής μεθόδου. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής στην ταχύτητα ανοργανοποίησης, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 6-16, μπορεί να οφείλεται ίσως στον συνδιασμό: α) μείωσης της απορόφησης των φωτονίων από τα σωματίδια του καταλύτη, λόγω της αυξημένης ανταγωνιστικής τάσης των μορίων της βαφής απέναντι στα φαινόμενα απορόφησης και σκέδασης των UV-φωτονίων (στα 254 nm εξ αιτίας της ύπαρξης αρωματικών δακτυλίων), τα οποία οδηγούν σε μείωση του ποσού ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου και β) περιορισμένων διαθέσιμων, πλευρών της επιφάνειας του καταλύτη για την προσρόφηση της βαφής.



Σχήμα 6-16. Η επίδραση της $C_{o,CL2RL}$, στην ταχύτητα ανοργανοποίησης ($C_{o,CL2RL}=50-200$ mg/L $C_{H2O2}=1000$ mg/L, pH=3 $TiO_2=1$ g/L, $TOC_{o,50\text{ mg/L}}=9,68$, $TOC_{o,100\text{ mg/L}}=19,21$, $TOC_{o,200\text{ mg/L}}=33,36$).

Το σχήμα 6-17 δείχνει την επίδραση του pH στην μείωση του TOC, στις πειραματικές συνθήκες όπως παρουσιάζονται. Παρατηρείται ότι η ολική μείωση του TOC είναι μικρή, 40% και 35% σε pH 6 και 9 αντιστοίχως, συγκριτικά με το 80% σε pH 3. Το μηδενικό σημείο φόρτισης του καταλύτη είναι 6,8. Ως εκ τούτου, η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ θετικά φορτισμένης επιφάνειας και των αρνητικά φορτισμένων μορίων της βαφής, φαίνεται να ευνοούν την προσρόφηση της βαφής, το οποίο αποτελεί απαραίτητο βήμα προκειμένου να λάβει χώρα η ανοργανοποίηση.

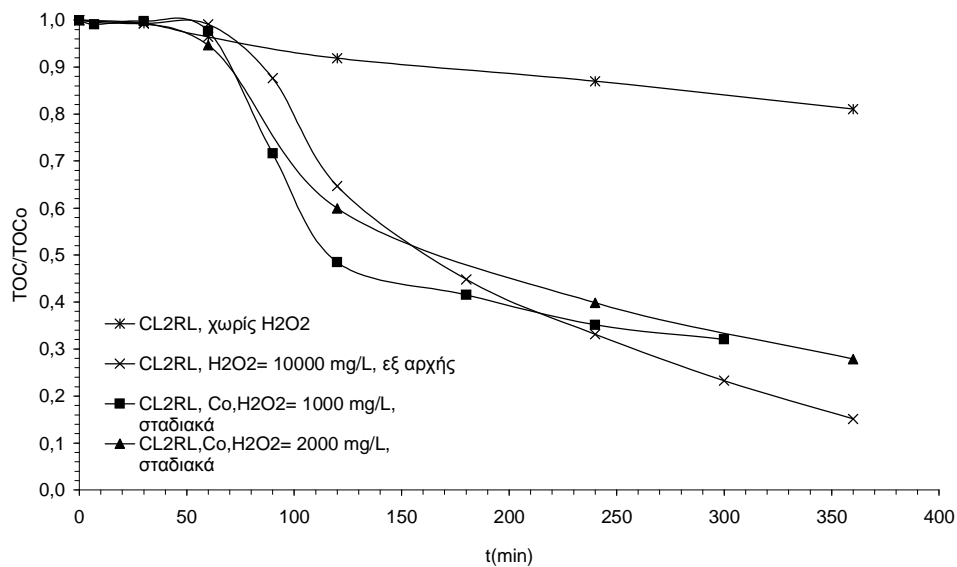


Σχήμα 6-17. Η επίδραση του pH στον ρυθμό ανοργανοποίησης της βαφής CL2RL, $C_0=200$ mg/L, $TiO_2=1$ g/L, $C_{H_2O_2}=1000$ mg/L.

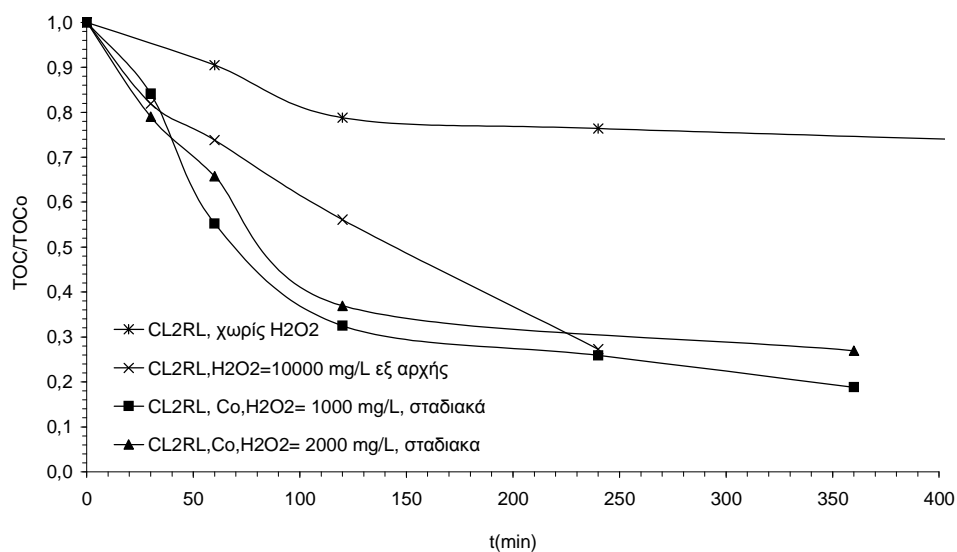
6.3.2.3 Εξάρτηση από το H_2O_2

♦ Ταχύτητα αποκοδόμησης της βαφής Drimarene-CL2RL (D-CL2RL)

Τα σχήματα 6-18 και 6-19 δείχνουν την επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων του H_2O_2 και του τρόπου προσθήκης του στο διάλυμα (προσθήκη εξολοκλήρου στην αρχή της αντίδρασης ή σταδιακά κατά την διάρκεια αυτής), στη μείωση του TOC διαλύματος της βαφής CL2RL και με φορτίο καταλύτη που ανέρχεται σε 2 και 4 g/L αντίστοιχα. Από τις δύο αυτές εικόνες μπορεί να σημειωθεί ότι:



Σχήμα 6-18. Η ανοργανοποίηση της βαφής CL2RL, $C_{o,βαφής}=200$ mg/L, pH=3 και $TiO_2=2$ g/L



Σχήμα 6-19. Η ανοργανοποίηση της βαφής CL2RL, $C_{o,βαφής}=200$ mg/L, pH=3 και $TiO_2=4$ g/L

1) Η προσθήκη του H_2O_2 επαυξάνει τον ρυθμό ανοργανοποίησης και την ολική μείωση του TOC. Προσθέτοντας ολόκληρο το ποσό των 1000 mg/L H_2O_2 , στην αρχή της

αντίδρασης, όταν η ποσότητα του καταλύτη ανέρχεται στα 2 g/L, η μείωση του TOC μετά από 6 hrs αυξάνει περίπου από 16% στο 72%.

2) Αυξάνοντας την ποσότητα του καταλύτη από 2 στα 4 g/L παρατηρείται μια ελαφρά μόνο ολική μείωση του TOC. Για παράδειγμα, με 0 mg/L H₂O₂, η ολική μείωση του TOC έπειτα από 6 hrs αυξάνεται από 16% στο 28%.

3) Αυξάνοντας, όμως το φορτίο του TiO₂ από 2 g/L στα 4 g/L, έχει σαν αποτέλεσμα μία πιο γρήγορη μείωση του TOC. Για παράδειγμα προσθέτοντας μόλις 1000 mg/L H₂O₂ στην αρχή της αντίδρασης, η ποσοστιαία μείωση του TOC ανέρχεται από 72% στο 84%, αλλά σημαντικότερο είναι ότι αυτή η μείωση σημειώνεται σε 240 min αντί 360 min. Αυτό το φαινόμενο πιθανόν οφείλεται στη μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια του καταλύτη στην αντίδραση. Η ταχύτητα προσρόφησης καθώς και η ταχύτητα αντίδρασης αυξάνονται επίσης, καθώς το μεγαλύτερο μέρος της μετατροπής λαμβάνει χώρα επί της επιφάνειας του καταλύτη και η περίπτωση της ομοιογενούς οξείδωσης είναι μάλλον αμελητέα. Με το διπλασιασμό της ποσότητας του καταλύτη η ολική διαθέσιμη επιφάνειά του στην αντίδραση διπλασιάζεται επίσης.

4) Τα παρατηρούμενα πλατό κατά τη μείωση του TOC στα αρχικά στάδια (< 2 hrs) μειώθηκαν αισθητά σε διάρκεια. Για παράδειγμα προσθέτοντας 1000 mg/L H₂O₂, εξ ολοκλήρου στην αρχή της αντίδρασης, το πλατό μειώνεται από 140 min στα 80 min. Αυτό πιθανόν οφείλεται στην αύξηση της επιφάνειας του καταλύτη στην αντίδραση, η οποία αυξάνει την αργή κατά τα άλλα κινητική της προσρόφησης – και συνεπώς την οξείδωση της βαφής ή και τμημάτων της, κατά την οξείδωση αυτής. Επίσης να σημειωθεί ότι με φορτίο καταλύτη 2 g/L παρατηρείται μια γρήγορη αρχική πτώση του TOC περίπου 4-5%, η οποία δεν παρατηρείται από την καμπύλη με φορτίο καταλύτη 4 g/L. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη

μεγαλύτερη ποσότητα βαφής που εκροφάται μέχρι και πριν την έκθεση στο φως στη χρονική στιγμή $t=0$, χρησιμοποιώντας φορτίο καταλύτη 4 g/L.

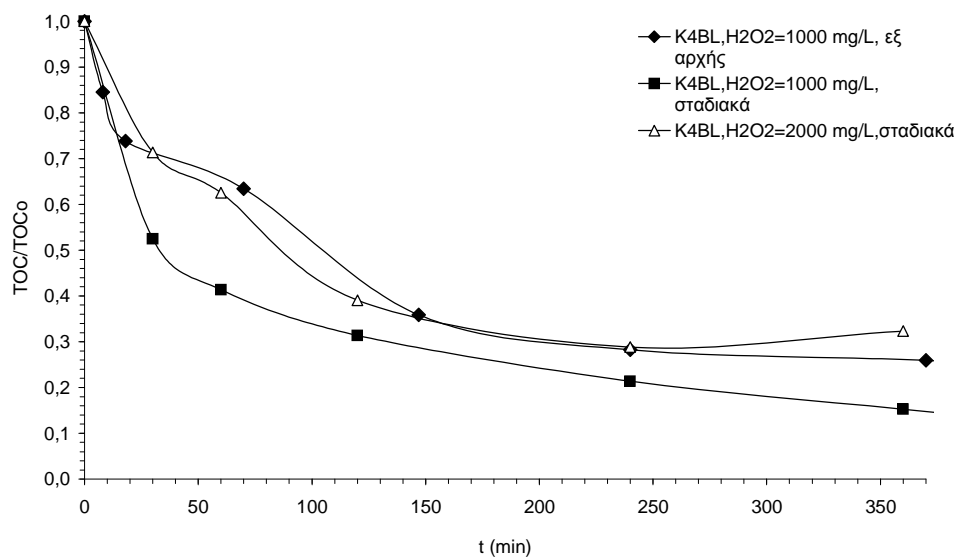
5) Η αντίδραση ανοργανοποίησης είναι πολύ αργή χωρίς την χρήση του H_2O_2 , όπως συζητήθηκε νωρίτερα στην παράγραφο 6.3.1.3 (εξ., 6-1 έως 6-3). Επίσης δεν παρατηρείται παραγωγή ελευθέρων ριζών OH^\cdot από την αντίδραση φωτόλυσης του H_2O_2 , καθώς το χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος σ' αυτή την περίπτωση είναι από 350 nm μέχρι 400 nm και ως γνωστόν η φωτόλυση του H_2O_2 εμφανίζεται μόνο κάτω από 300 nm .

6) Αυξάνοντας την ποσότητα του H_2O_2 που προστέθηκε στην αρχή της αντίδρασης από 1000 mg/L στα 10000 mg/L και με φορτίο του καταλύτη 2 g/L, φαίνεται να αυξάνει την ολική ποσοστιαία ανοργανοποίηση. Μέχρι και 100 min η ανοργανοποίηση είναι πιο γρήγορη με 1000 mg/L H_2O_2 , αλλά, μετά την πάροδο των 100 min, γίνεται πιο γρήγορη για 10000 mg/L H_2O_2 πιθανόν αγγίζοντας το 82% σε μείωση του TOC σε 360 min, σε σύγκριση με το 72% και για 1000 mg/L H_2O_2 στο διάλυμα της βαφής. Με φορτίο καταλύτη 4 g/L ο ρυθμός ανοργανοποίησης για 10000 mg/L H_2O_2 είναι γρηγορότερος καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, αλλά, τελικά και οι δύο καμπύλες συγχωνεύονται στα 240 min αγγίζοντας σε 360 min το 82% σε μείωση του TOC. Η αύξηση της ποσότητας του προστιθέμενου H_2O_2 πιθανόν να οδηγεί σε μια αύξηση της παραγωγής ελευθέρων ριζών μέσω της εξίσωσης (6-3), κάτι που θα μπορούσε να εξηγήσει τον γρηγορότερο ρυθμό ανοργανοποίησης στα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης.

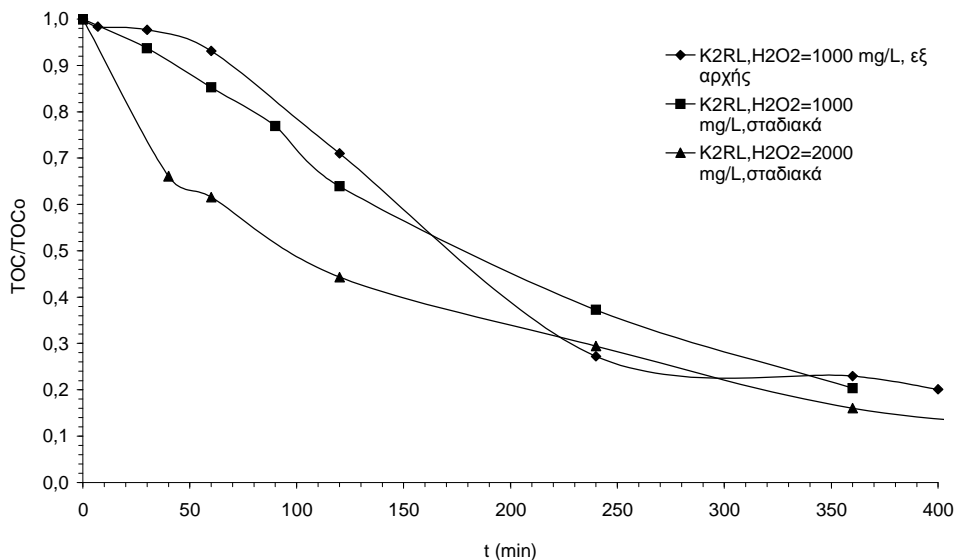
7) Αυξάνοντας την ποσότητα του H_2O_2 , αλλοιώνεται αισθητά η μορφή του πλατό που παρατηρείται πολύ νωρίς στην αντίδραση. Το πλατό της καμπύλης με φορτίο 4 g/L και 10000 mg/L H_2O_2 στο διάλυμα εξαφανίζεται τελείως.

♦ Σύγκριση ταχύτητας ανοργανοποίησης μεταξύ βαφών τύπου Drimarene

Η επίδραση της σταδιακής προσθήκης του H_2O_2 στην μείωση του TOC των βαφών Κ4BL και Κ2RL απεικονίζεται στα σχήματα 6-20 και 6-21.



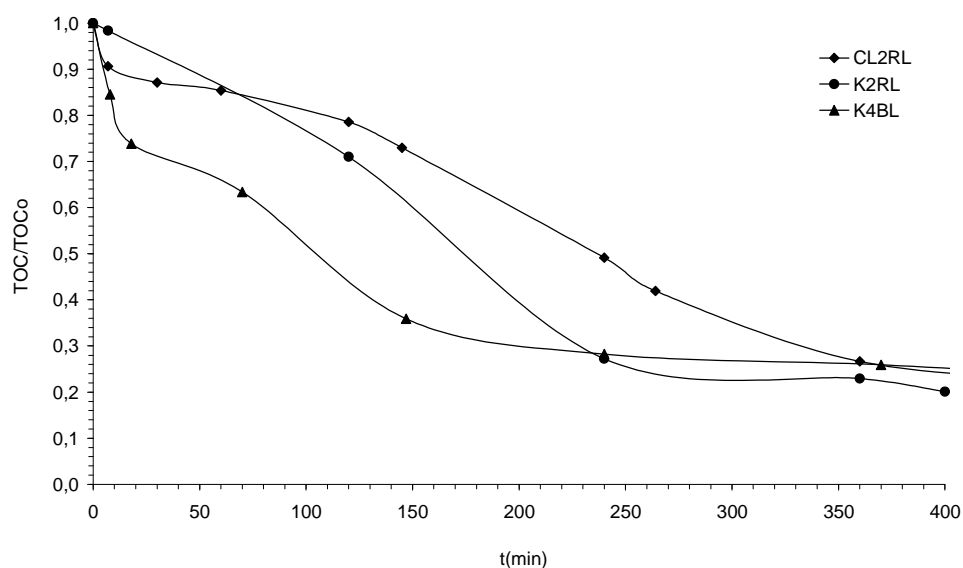
Σχήμα 6-20 Η ανοργανοποίηση της βαφής Κ4BL με την UV_A/H_2O_2 μέθοδο, $C_0=200$ mg/L, $pH=3$, $TiO_2=2$ g/L.



Σχήμα 6-21 Η ανοργανοποίηση της βαφής K2RL ($C_{0,βαφής}=200$ mg/L), χρησιμοποιώντας την $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ μέθοδο, $pH=3$ και $TiO_2=2$ g/L.

Σχετικά με τις δύο βαφές, όπως παρατηρείται στα σχήματα 6-20 και 6-21, η συμπεριφορά τους στην ανοργανοποίηση είναι ανάμικτη, ενώ η διαφορετική απόδοση στην ολική ανοργανοποίηση που κατάφεραν δεν είναι σημαντική. Αναφορικά με την βαφή K4BL, προσθέτοντας H_2O_2 σε δόσεις των 1000 mg/L επί δέκα φορές, βελτιώνει αφενός την ταχύτητα ανοργανοποίησης και αφετέρου τη συνολική ποσοστιαία μεταβολή στη μείωση του TOC. Εν τούτοις, η προσθήκη του H_2O_2 σε δόσεις των 2000 mg/L καταλήγει ουσιαστικά στην ίδια ταχύτητα ανοργανοποίησης, όπως όταν προστίθεται 10000 mg/L H_2O_2 , εξ ολοκλήρου στην αρχή της αντίδρασης. Όσον αφορά την βαφή K2RL προσθέτοντας 10000 mg/L H_2O_2 στην αρχή της αντίδρασης ή σε δόσεις των 1000 mg/L, η ταχύτητα ανοργανοποίησης παρουσιάζει τον ίδιο ρυθμό, ενώ προσθέτοντας το H_2O_2 σε δόσεις των 2000 mg/L, η ταχύτητα ανοργανοποίησης βελτιώνεται σημαντικά στα αρχικά στάδια της αντίδρασης, καταλήγοντας τελικά σε μια παρόμοια συνολική ανοργανοποίηση με τις δύο άλλες περιπτώσεις που ήδη αναφέρθηκαν.

Το σχήμα 6-22 δείχνει την ταχύτητα ανοργανοποίησης των τριών βαφών τύπου Drimarene (K2RL, K4BL, CL2RL) μέσω της μεθόδου της φωτοκατάλυσης. Στη μέθοδο της φωτοκατάλυσης, το φορτίο του TiO_2 και το pH του διαλύματος απεδείχθησαν σημαντικοί παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν έντονα τον ρυθμό ανοργανοποίησης. Η κινητική ανοργανοποίησης των τριών βαφών διαφοροποιείται αισθητά στα αρχικά αλλά και μετέπειτα στάδια της αντίδρασης, αλλά τελικά, π.χ μετά από 360 min, και οι τρεις βαφές καταλήγουν σε παρόμοια ποσοστιαία μείωση του TOC, 72%-76%. Ο αποχρωματισμός της βαφής K4BL είναι πολύ γρήγορος κατά την πορεία της αντίδρασης, συγκρινόμενος με εκείνον των άλλων δύο βαφών.



Σχήμα 6-22 Η ταχύτητα ανοργανοποίησης των τριών βαφών τύπου Drimarene (K2RL, K4BL, CL2RL) ($C_{0,βαφής}=200$ mg/L, $\text{pH}=3$), χρησιμοποιώντας την $\text{UV}_A/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ μέθοδο. ($\text{TiO}_2=2$ g/L και $\text{H}_2\text{O}_2=1000$ mg/L).

Οι τρεις βαφές παρουσιάζουν σχεδόν διαφορετική κινητική σύμφωνα πάντα με την εμφάνιση του πλατό νωρίς στην αντίδραση, κατά τη μείωση του TOC. Οι δύο βαφές K2RL,

και ειδικά η CL2RL παρουσιάζουν ένα πλατό σημαντικής διάρκειας, περίπου 80 και 140 min αντιστοίχως, ενώ το αντίστοιχο πλατό που εμφανίζεται με τη βαφή K4BL είναι αμελητέας διάρκειας. Αυτές οι σημαντικές διαφορές στην ταχύτητα ανοργανοποίησης μεταξύ των τριών βαφών, στα αρχικά και ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης, μπορεί να αποδοθούν σε μια σειρά από λόγους: 1) ένας γρήγορος ρυθμός εκρόφησης της βαφής, μετά την αρχική έκθεση της κορεσμένης επιφάνειας του καταλύτη στην επίδραση των φωτονίων 2) διαφορές στο ρυθμό προσρόφησης – και μετέπειτα στην οξειδωση των βαφών ή και των νέων τμημάτων των (από την οξειδωσή των [112,184,206] 3) διαφορές στην αρχική ποσότητα COD των διαλυμάτων και της απαιτούμενης στοιχειομετρικά ποσότητας του H₂O₂ για κάθε βαφή, όπως αναφέρθηκε ήδη στην παράγραφο 4.3.2 και 4) διαφορές στην δομή των τριών βαφών, όπως επίσης ήδη αναφέρθηκε στην ίδια παράγραφο.

Αναφορικά και με τρεις βαφές, η ανοργανοποίηση προχωρά πολύ γρήγορα μετά την δημιουργία του αρχικού πλατό. Αξίζει να σημειωθεί ότι, στο χρονικό περιθώριο μεταξύ του πρώτου και δευτέρου πλατό, η ταχύτητα ανοργανοποίησης είναι παρόμοια και για τις τρεις βαφές. Αυτό προκύπτει συγκρίνοντας τις κατά μέσο όρο κλίσεις των TOC/TOCo έναντι του χρόνου, στο ίδιο χρονικό περιθώριο. Πρόκειται για τις κλίσεις ίσες με 0.36, 0.39 και 0.32, %TOC μείωση/min, για τις βαφές K4BL, K2RL και CL2RL αντιστοίχως. Στο δεύτερο πλατό καταλήγουν έπειτα από 240 min, 280 min και 380 min οι βαφές K4BL και K2RL και CL2RL που πιθανώς οφείλεται είτε 1) στην φύση των τμημάτων των βαφών, που δημιουργήθηκαν έπειτα από οξειδωση των βαφών, που μπορεί να αποικοδομούνται πολύ αργά είτε 2) στην αργή κινητική προσρόφησης, καθώς η συγκέντρωση των εκ της οξειδωσης των βαφών προερχόμενα νέα τμήματα των βαφών είναι πολύ χαμηλή ή σ' ένα συνδυασμό αυτών των δύο λόγων. Οποσδήποτε, φαίνεται ότι η ανοργανοποίηση συνεχίζεται, αν και πολύ αργά, ακόμη και μετά από πάροδο χρόνου 360 min.

6.4 Συμπεράσματα

Κατά τη φωτοκαταλυτική μέθοδο, η μέγιστη απόδοση αποχρωματισμού αλλά και ανοργανοποίησης, μεταξύ των τριών τύπων βαφών (Procion Hexl, Remazol και Drimarene) που εξετάστηκαν, εξαρτάται σημαντικά από τον κατάλληλο συνδυασμό των παραμέτρων όπως: η ποσότητα TiO_2 , η αρχική συγκέντρωση της βαφής και του H_2O_2 και το pH. Ειδικότερα τονίζονται τα εξής:

Από τα πειραματικά αποτελέσματα των βαφών PNH, Remazol red RR, Remazol red RB, Remazol Yellow RR, Remazol Black B, K2RL και CL2RL προκύπτει ότι ο μέγιστος βαθμός αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης επιτυγχάνεται με ποσότητα καταλύτη που ανέρχεται στα 1000mg/L. Αντίθετα μία επι πλέον αύξηση αυτού δεν επιφέρει σημαντική διαφορά στην απόδοση αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης.

Μία βέλτιστη απόδοση όλων των βαφών που εξετάστηκαν παρατηρείται σε pH=3, ενώ σε ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον (pH=6 και 9), μειώνεται αρκετά η απόδοση αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης. Συγκεκριμένα, σε pH=3 και σε μόλις 15 min επέρχεται σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός (>90%) σε όλες τις βαφές.

Αντίθετα η ανοργανοποίηση προχωρά πολύ πιο αργά και με μικρότερη απόδοση απ' ότι ο αποχρωματισμός (70-80% από 4 έως 6 h).

Η μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής, από 200 mg/L μέχρι 50 mg/L, επιφέρει αύξηση της απόδοσης αποχρωματισμού, ενώ μεταξύ χαμηλότερων συγκεντρώσεων δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές.

Αντίθετα, μία αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας αποχρωματισμού αλλά και ανοργανοποίησης, λόγω της αύξησης του

αριθμού των ενδιάμεσων ενώσεων των αρχικών μορίων της βαφής, που προκύπτουν από την σταδιακή ανοργανοποίησή της.

Η διαφορά δυσκολίας μεταξύ αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης κάποιων βαφών πχ. η βαφή PCH αποχρωματίζεται πιο γρήγορα μεταξύ των PNH, Remazol red RR και Remazol Yellow RR, αποδίδεται πιθανότατα στη διαφορετική δομή της βαφής αλλά και στο αρχικό COD του διαλύματος της βαφής.

Η προσθήκη μικρής ποσότητας H_2O_2 αυξάνει την απόδοση της μεθόδου. Ωστόσο επιπλέον ποσότητα αντιδραστηρίου δεν επιφέρει μεγάλη διαφορά απόδοση αποχρωματισμού αλλά και στη μείωση του TOC.

Εν αντιθέσει προς την αύξηση της ποσότητας του H_2O_2 , μία σταδιακή προσθήκη του H_2O_2 βελτιώνει αισθητά την ταχύτητα αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης τόσο στην αρχή όσο και στο τέλος της αντίδρασης.

Κεφάλαιο 7 Κινητική της Προσρόφησης και Προσδιορισμός των Σταθερών Προσρόφησης και Αντίδρασης.

7.1 Εισαγωγή

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η συγκέντρωση και η σύσταση των αποβλήτων παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου της φωτοκατάλυσης. Η προσρόφηση δε των βαφών, στην επιφάνεια του καταλύτη, αποτελεί προϋπόθεση για τη φωτοκαταλυτική ανοργανοποίηση. Συγχρόνως, καθοριστικοί παράγοντες στη διαδικασία της προσρόφησης αποβαίνουν η ποσότητα του καταλύτη, το pH του διαλύματος, η προσθήκη του H₂O₂, σαν οξειδωτικού μέσου και ουσιών όπως διάφοροι ηλεκτρολύτες που προστίθενται στο διάλυμα της βαφής.

7.2 Πειραματικό μέρος

7.2.1 Πειραματική διαδικασία

Να θυμίσουμε ότι, το διάλυμα της βαφής μαζί με τον καταλύτη TiO₂, σε μορφή αιωρήματος, αφήνεται προς αποκατάσταση της ισορροπίας του στο σκοτάδι, υπό συνεχή ανάδευση και διοχέτευση οξυγόνου από τον αέρα, μέσω κατάλληλης αντλίας, για λιγότερο από 1 h (30-45 min).

7.2.2 Κινητική της Προσρόφησης

Τα μόρια της βαφής προσροφούνται έντονα στην επιφάνεια του καταλύτη και ότι, κατά την προσρόφηση, λαμβάνει χώρα μια ισορροπία μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτου και των μορίων της βαφής στο σκοτάδι, πριν την έναρξη της αντίδρασης και αυτή η ισορροπία περιγράφεται μέσω της αντίδρασης παρακάτω:



Όπου C_{eq} είναι η συγκέντρωση της βαφής μετά την ισορροπία και $(\text{TiO}_2)\text{D}_s$ η συγκέντρωση των μορίων της βαφής στην επιφάνεια του καταλύτου. Αυτή η ισορροπία μπορεί να περιγραφεί με την βοήθεια του κινητικού μοντέλου Langmuir-Hinshelwood [184,186] και η ποσότητα των μορίων της βαφής που προσροφάται ανά γραμμάριο καταλύτου δίνεται μέσω του μαθηματικού τύπου :

$$n = \frac{n_{\max} K_{ad} C_{eq}}{1 + K_{ad} C_{eq}} \quad (7-2)$$

όπου, n_{\max} είναι το τελικό προσροφούμενο ποσό και K_{ad} η σταθερά προσρόφησης κατά την ισορροπία για την βαφή. Αντιστρέφοντας την εξίσωση (7-2) και πολλαπλασιάζοντας με C_{eq} παίρνουμε :

$$\frac{C_{eq}}{n} = \frac{1}{n_{\max}} C_{eq} + \frac{1}{n_{\max} K_{ad}} \quad (7-3)$$

Γι' αυτό, απεικονίζοντας C_{eq}/n προς C_{eq} θα πρέπει να λαμβάνεται μια ευθεία γραμμή εκ της οποίας να μπορεί να υπολογισθεί το n_{\max} και η K_{ad} .

Ο ρυθμός αποχρωματισμού στα πολύ πρώτα στάδια της αντίδρασης μπορεί λογικά να υποτεθεί ότι είναι άμεσα ανάλογος της επιφάνειας που καλύπτεται από την προσροφούμενη βαφή.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta_D \quad (7-4)$$

Όπου η καλυπτόμενη επιφάνεια δίνεται από :

$$\theta_D = \frac{K_{ad}C_D}{1 + K_{ad}C_D} \quad (7-5)$$

συνδυάζοντας τις εξισώσεις (7-4) και (7-5) και ολοκληρώνοντας από το χρόνο 0 μέχρι την χρονική στιγμή t , παίρνουμε :

$$t = \frac{1}{kK_{ad}} \ln \frac{C_{Do}}{C_D} + \frac{1}{k} (C_{Do} - C_D) \quad (7-6)$$

όπου C_{Do} είναι η συγκέντρωση της βαφής στο διάλυμα σε χρόνο $t=0$. Για αραιά διαλύματα ο δεύτερος όρος από την εξίσωση (7-6) είναι μικρός συγκρινόμενος ως προς τον πρώτο όρο και ως εκ τούτου μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος και να παραληφθεί:

$$\ln \frac{C_{Do}}{C_D} \cong kK_{ad}t \cong k_{ap}t \quad (7-7)$$

όπου από την απεικόνιση $\ln(C_{Do}/C_D)$ προς t στα αρχικά στάδια της αντίδρασης, k_{ap} είναι η φαινόμενη σταθερά της ψεύδο-πρώτης τάξης αντίδρασης που μετράται.

7.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

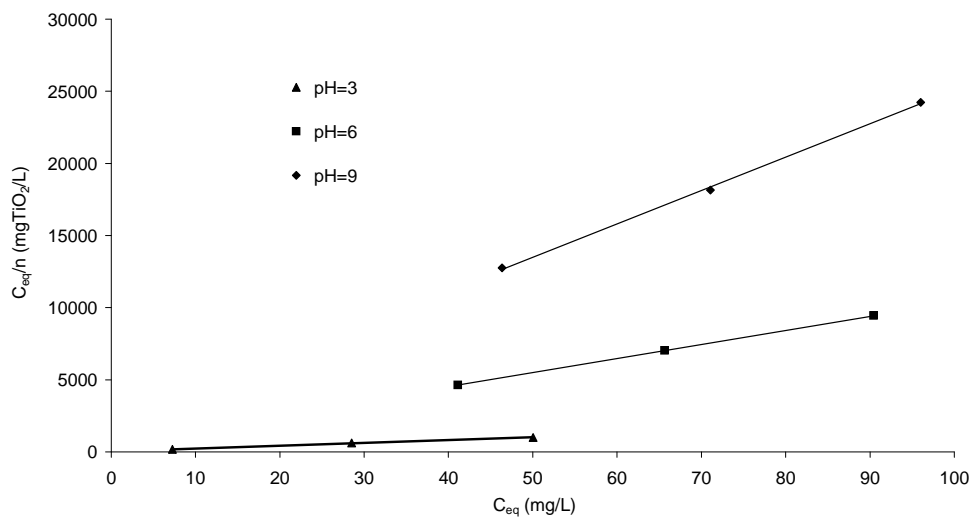
7.3.1 Ταχύτητα Αποχρωματισμού

7.3.1.1 Επίδραση από το pH

◆ Προσρόφιση της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Στα πειράματα που περιγράφονται παρακάτω φάνηκε ότι η τιμή του pH του διαλύματος έχει πολύ μεγάλη επίδραση, επειδή κάτω από συγκεκριμένη τιμή του pH, αλλάζει η φόρτιση

των σωματιδίων του καταλύτη και ως εκ τούτου μεταβάλλεται το σημείο ισορροπίας της προσρόφησης. Το σχήμα 6-5 δείχνει την απεικόνιση C_{eq}/n προς C_{eq} για την βαφή PNH και σε διάλυμα με pH 3, 6 και 9. Η σταθερά K_{ad} καθορίζεται μέσω της εξίσωσης 7-3 και δίνεται στον πίνακα 7-1 και σε pH 3, 6 και 9. Η φαινόμενη σταθερά της ψεύδο-πρώτης τάξης αντίδρασης k_{ap} , που υπολογίζεται από την αρχική κλίση της ταχύτητας αποχρωματισμού, εξίσωση 7-7, απεικονίζεται μαζί με την k , που υπολογίζεται επίσης από την εξίσωση 7-7.



Σχήμα 7-1. Κλίση του C_{eq}/n προς C_{eq} για την βαφή PNH σε διαφορετικές τιμές του pH και για $C_{0,PNH}=50, 75$ και 100 mg/L ($C_{TiO_2}=1$ g/L)

Στον πίνακα 7-1 μπορεί να προσέξει κανείς ότι η σταθερά προσρόφησης η οποία στην επικρατούσα ισορροπία είναι 0.50 σε pH 3, μειώνεται απότομα σε σχεδόν ουδέτερο pH (=6) στο 0.16 και μετά σε pH (=9) μειώνεται ελαφρώς στο 0.12. Αυτή η μεγάλη τιμή της σταθεράς προσρόφησης, σε όξινες συνθήκες, οφείλεται στην αρνητική φόρτιση της βαφής, η οποία ως εκ τούτου έλκεται προς την επιφάνεια του καταλύτου που είναι θετικά φορτισμένη σε όξινες συνθήκες [172,183].

pH	k_{ap} (min ⁻¹)	K_{ad} (L/mg)	$k=k_{ap}/K_{ad}$ (mg/L-min)
3	0.14	0.50	0.28
6	0,039	0.16	0.24
9	0,040	0.12	0.33

Πίνακας 7-1. Οι σταθερές προσρόφησης (K_{ad}) και αντίδρασης (k), με φορτίο καταλύτη ίσο με 1000 mg/L και σε διαφορετικές τιμές του pH του διαλύματος της βαφής PNH ($C_o = 75$ mg/L).

Η τάση στην σταθερά K_{ad} με το pH, που φαίνονται στον πίνακα 7-1, συμφωνεί με τη βιβλιογραφία [172]. Η φαινόμενη σταθερά αρχικού ρυθμού αποχρωματισμού της αντίδρασης k_{ap} , δε μεταβάλλεται επίσης ικανοποιητικά μέσα στην έκταση των τιμών του pH που μελετήθηκαν. Οι τιμές είναι 0.14, 0.039 και 0.40 σε pH = 3, 6 και 9 αντίστοιχα. Τελικά, η σταθερά αρχικού ρυθμού αποχρωματισμού της αντίδρασης k ($k=k_{ap}/K_{ad}$) πρώτα μειώνεται και μετά αυξάνεται, καθώς μειώνεται το pH. Οι τιμές είναι 0.28, 0.25 και 0.33 σε pH 3,6 και 9 αντίστοιχα. Αυτό άλλωστε συμφωνεί με την συμπεριφορά άλλων ανιονικών βαφών που αποικοδομούνται μέσω φωτοκατάλυσης [172].

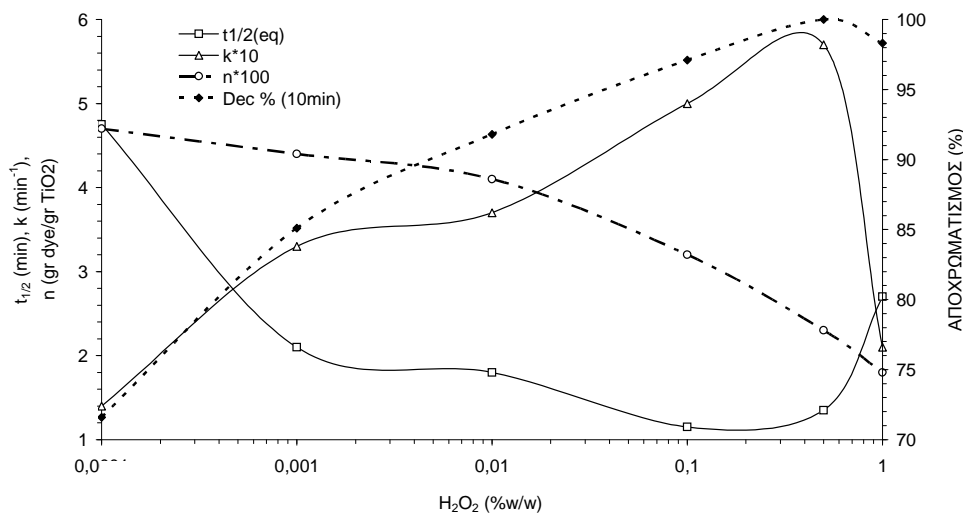
7.3.1.2 Επίδραση από το H_2O_2

♦ Προσρόφηση της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Κατά τη διάρκεια πειραμάτων αποκατάστασης ισορροπίας βρέθηκε ότι το H_2O_2 επηρεάζει τη διαδικασία απορρόφησης της βαφής. Η προσρόφηση της βαφής μειώνεται, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του H_2O_2 .

Το σχήμα 7-2 δείχνει πώς μεταβάλλονται οι σταθερές k_{ap} , n (mg προσροφούμενη ποσότητα βαφής/mg TiO_2), $t_{1/2}$ και ο δεκάλεπτος επί τοις εκατό (10 min %) αποχρωματισμός

με την προσθήκη ποσότητας H_2O_2 στο διάλυμα. Το ποσό προσροφούμενης ποσότητας βαφής, n , μειώνεται αρχικά αργά με την αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 από 0.047 ($H_2O_2=0$ mg/L) στο 0.041 ($H_2O_2=100$ mg/L) και μετά απότομα στο 0.018 ($H_2O_2=10000$ mg/L). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της σταθεράς προσρόφησης κατά τη διάρκεια της ισορροπίας. Η φαινόμενη σταθερά κατά την έναρξη της αντίδρασης, k_{app} , και ο χρόνος ημίσειας ζωής σχετίζονται αντιστρόφως ανάλογα. Ο χρόνος ημίσειας ζωής αρχικά μειώνεται απότομα με την αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 (μέχρι $H_2O_2=10$ mg/L), κατόπιν πιο αργά, για συγκέντρώσεις 1000-3000 mg/L H_2O_2 . Μετά αυξάνεται εξ αιτίας του φαινομένου δέσμευσης των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου από το H_2O_2 . Η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού εντός δεκαλέπτου 10 min %, δείχνει αρχικά μια απότομη αύξηση από 71.5% ($H_2O_2=0$ mg/L) στο 85% ($H_2O_2=10$ mg/L) και μετά αυξάνεται πιο αργά μέχρι το 100% ($H_2O_2=5000$ mg/L). Σε συγκέντρωση $H_2O_2=10000$ mg/L, μειώνεται στο 98.3% εξ αιτίας του φαινομένου δέσμευσης των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου από το H_2O_2 .



Σχήμα 7-2. Επίδραση της προσθήκης του H_2O_2 στην UVA/TiO₂/ H_2O_2 μέθοδο σε σχέση με διαφορετικούς παραμέτρους (k , n , $t_{1/2}$, αποchr. %) (pH=3, C₀, PNH=75 mg/L, TiO₂=1 g/L)

♦ Προσρόφηση της βαφής Remazol Red-RR (Red-RR)

Στον πίνακα 7-2 παρατίθεται, από προηγούμενη εξέταση, η επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του H_2O_2 (C_{0,H_2O_2}) στην προσρόφηση της βαφής σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της $C_{0,βαφή}$. Τα δεδομένα αυτού του πίνακα αποκαλύπτουν ότι, σε δεδομένη συγκέντρωση $C_{0,βαφή}$, η προσρόφηση της βαφής μειώνεται, καθώς η C_{0,H_2O_2} γενικά αυξάνεται μέχρι ποσότητας 10000 mg/L. Επομένως, σε δεδομένη συγκέντρωση C_{0,H_2O_2} , η προσρόφηση της βαφής αυξάνεται, όταν $C_{0,βαφή}$ αυξάνεται μέχρι 100 mg/L.

C_{0,H_2O_2} mg/L)	$C_{0,βαφή}$ (mg/L)	n (mg βαφής/g TiO_2)
0	50	45.5
	75	58.8
	100	75.6
1000	50	39,9
	75	53.7
	100	69.5
10000	50	33.4
	75	42.7
	100	63.3

Πίνακας 7-2. Επίδραση του C_{0,H_2O_2} στην προσρόφηση της βαφής RR-RR (n) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις $C_{0,βαφή}$ ($CTiO_2=1$ g/L, pH=3).

Η επίδραση της προσθήκης του H_2O_2 στην προσρόφηση της βαφής RR-RR (n), στη φαινόμενη πρώτης 1st τάξης σταθερά αντίδρασης (k_{ap}) και στην ποσοστιαία αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού (%) σε χρόνο έκθεσης στην UV ακτινοβολία 12 min, παρουσιάζεται στον πίνακα 7-3.

C_{0,H_2O_2} mg/L)	0	1000	4000 (σταδιακά)	4000	5000	10000
n (mg βαφής/g TiO_2)	58.8	53.7	46.7	43	42.1	42.7
$k_{ap} * 10^2$ (min ⁻¹)	5.2	13.3	26.9	20,2	25.4	38.3
Αποχρωματισμός (%)	87.2	89	99.4	96	97.9	98.9

Πίνακας 7-3. Επίδραση της C_{0,H_2O_2} στην προσρόφηση της βαφής RR-RR (n), στην k_{ap} και αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού (%) σε χρόνο $t = 12$ min, με την UVA/ TiO_2/H_2O_2 μέθοδο ($CTiO_2=1$ g/L, $C_{0,βαφής}=75$ mg/L, pH=3).

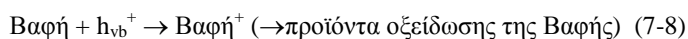
Από τον πίνακα 7-3, συνάγεται ότι η k_{ap} αυξάνεται, καθώς η C_{0,H_2O_2} αυξάνεται από 0 στα 10000 mg/L. Η ταχύτητα και η απόδοση αποχρωματισμού αυξάνονται επίσης, όταν αυξάνεται η συγκέντρωση C_{0,H_2O_2} από 0 στα 5000 mg/L. Πρέπει να σημειωθεί ότι για συγκέντρωση $C_{0,H_2O_2} = 5000$ mg/L, επιτυγχάνεται ήδη ένας σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός (97.9%), μέσα σε χρόνο έκθεσης στην ακτινοβολία μόλις 12 min. Αυτή η ωφέλιμη επίδραση της προσθήκης του H_2O_2 , θα μπορούσε να αποδοθεί στους ακόλουθους λόγους: καθώς η C_{0,H_2O_2} αυξάνεται μέχρι του βέλτιστου επιπέδου, αυξάνεται επίσης η παραγωγή $\bullet OH$ μέσω των εξισώσεων (6-1)-(6-3).

Επιπλέον, να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της σταδιακής προσθήκης ποσότητας ίσης με 5000 mg/L H_2O_2 , το διάλυμα της βαφής RR-RR συγκέντρωσης $C_{0,βαφής}=75$ mg/L αποχρωματίστηκε γρηγορότερα ($k_{ap}=26.9$ min⁻¹) και περισσότερο αποτελεσματικά (99.4%

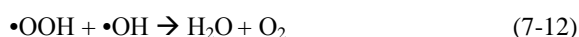
απόδοση αποχρωματισμού με χρόνο έκθεσης στην ακτινοβολία 12 min) εν συγκρίσει προς άλλα διαλύματα με $C_{0,H_2O_2}=4000$ mg/L (20.2 min^{-1} και 96% αντίστοιχα).

Από την άλλη πλευρά, επιπλέον αύξηση της δόσης του H_2O_2 (>5000 mg/L) δεν προάγει αισθητά την παραγωγή $\bullet OH$, και κατ' επέκταση την αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού, εξ αιτίας της επίδρασης του φαινομένου δέσμευσης $\bullet OH$, από το H_2O_2 (εξ. 6-1 έως 6-3), [115, 171,184,211].

Όπως άλλωστε φαίνεται από τον πίνακα 7-3, όταν η συγκέντρωση του C_{0,H_2O_2} αυξάνεται μέχρι 5000 mg/L, η προσρόφηση της βαφής (n) μειώνεται εξ αιτίας της ανταγωνιστικής δράσης προσρόφησης των μορίων της βαφής (εξ., 7-8) με τα OH^- για τις δραστικές πλευρές του καταλύτη, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση [115,171,208]:



Φυσικά, αυτό αντισταθμίζει σε μικρό βαθμό την προαναφερθείσα ωφέλιμη επίδραση της αύξησης του C_{0,H_2O_2} στον ρυθμό αποχρωματισμού. Για δοσολογία $H_2O_2 > 5000$ mg/L, δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω μείωση προσρόφησης της βαφής (n). Το πιο κάτω φαινόμενο της δέσμευσης $\bullet OH$ από το H_2O_2 (εξ., 7-10 έως 7-12), μπορεί να ευθύνεται για τη μείωση της παραγωγής των OH^- μέσω της αντίδρασης (6-1), και ως εκ τούτου και για την αύξηση των διαθέσιμων ενεργών πλευρών του καταλύτη, που διευκολύνουν την προσρόφηση των μορίων της βαφής.



Ο πίνακας 7-4 συνοψίζει τις τιμές για τη φαινόμενη κινητική σταθεράς πρώτης 1st τάξης (k_{ap}), τη σταθερά προσρόφησης μετά από εξισορρόπηση της βαφής, που αντιστοιχεί στην $C_{0,βαφή}$ που κυμαίνεται από 50-100 mg/L της βαφής RR-RR, και τη σταθερά της αντίδρασης (k), που λαμβάνονται από προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τις εξισώσεις 7-3 και 7-7, σε διαλύματος pH=3 και σε τρεις διαφορετικές C_{0,H_2O_2} . Δεν μπόρεσαν όμως να ληφθούν τιμές για την K_{ad} και συνεπώς για την k σε διαλύματα των pH=6 και 9 επειδή το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood (εξ. 7-3) αδυνατεί να προσαρμόσει τα πειραματικά δεδομένα, όπως άλλωστε αναφέρεται και στην βιβλιογραφία [115].

C_{0,H_2O_2} (mg/L)	k_{ap} (min ⁻¹)	K_{ad} (L/mg)	$k=k_{ap}/K_{ad}$ (mg/L-min)
0	0.052	0.240	0.2
1000	0.133	0.053	2.5
10000	0.383	0.019	20.5

Πίνακας 7-4. Σταθερές του μοντέλου κινητικής (L-H) κατά την αντίδραση αποχρωματισμού της βαφής RR-RR ($CTiO_2=1g/L$, $C_{0,βαφής}=75 mg/L$, pH=3)

Απ' αυτόν τον πίνακα, προκύπτει ότι η k_{ap} αυξάνεται δραστικά αυξάνοντας την C_{0,H_2O_2} , όπως ήδη αναφέρθηκε. Εν τούτοις, όταν ελήφθη υπόψη η επίδραση της K_{ad} και υπολογίστηκε η εγγενής σταθερά αποχρωματισμού, η επίδραση εκδηλώθηκε εντονότερα. Στην πραγματικότητα, η σταθερά της εγγενούς σταθεράς αυξάνεται πάνω από 100 φορές περισσότερο καθώς αυξάνεται η C_{0,H_2O_2} από 0 μέχρι 10000 mg/L.

◆ Προσρόφηση βαφών τύπου Drimarene

Από τις αρχικές κλίσεις του $\ln(C_{eq}/C_D)$ έναντι του χρόνου μπορεί να ληφθεί η k_{ap} (εξίσωση 7-7). Από τη γραφική απεικόνιση του C_{eq}/n έναντι C_{eq} (εξ., 7-3) μπορεί να καθοριστούν οι παράμετροι n_{max} και K_{ad} . Συνεπώς από τις τιμές των k_{ap} και K_{ad} μπορεί να καθοριστεί και η σταθερά της αντίδρασης k (εξ., 7-7). Οι γραφικές απεικονίσεις των C_{eq}/n έναντι C_{eq} που ελήφθησαν για $C_0=50, 100$ και 150 mg/L ήσαν όλες γραμμικές και για τις τρεις βαφές. Οι τιμές που βρέθηκαν για τις K_{ad} , k_{ap} και k φαίνονται στον πίνακα 7-5. Επίσης, ο πίνακας 7-6 δείχνει την ποσότητα n της βαφής που προσροφάται (mg βαφής/g TiO_2) και για τις τρεις βαφές και επίσης σε συγκεντρώσεις H_2O_2 ίσες με 0, 1000 and 10000 mg/L.

Από τον πίνακα 7-5 είναι φανερό ότι, η K_{ad} εξαρτάται ισχυρώς από την συγκέντρωση του H_2O_2 και η τιμή της οποίας μειώνεται δραστικά, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του H_2O_2 . Και αυτό δείχνει να είναι μια γενική τάση και για τις τρεις βαφές. Καθώς η συγκέντρωση του H_2O_2 αυξάνεται από 0 mg/L στα 10000 mg/L, η K_{ad} μειώνεται κατά ένα συντελεστή 56, 55 και 20 για τις βαφές K4BL, CL2RL και K2RL αντιστοίχως. Καθώς η συγκέντρωση του H_2O_2 αυξάνεται από 0 mg/L μέχρι τα 10000 mg/L, η φαινόμενη σταθερά αντίδρασης, k_{ap} παραμένει σταθερή για τη βαφή K4BL, ενώ αυξάνεται κατά ένα συντελεστή 3.5 και 2 για τις βαφές CL2RL και K2RL αντιστοίχως. Αυτή η απότομη μείωση της τιμής της K_{ad} που μετρήθηκε, καθώς η συγκέντρωση του H_2O_2 αυξάνεται, οδηγεί επίσης σε μία απότομη μείωση του προσροφούμενου ποσού n της βαφής (mg βαφής/gr του TiO_2), πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη (πίνακας 7-6). Η μείωση της τιμής της K_{ad} οφείλεται στην προσρόφιση του H_2O_2 , το οποίο ανταγωνίζεται με τα μόρια της βαφής για την διαθέσιμη άδεια ενεργή επιφάνεια του καταλύτη. Αυτό το τελευταίο φαινόμενο απεικονίζεται, επίσης, ως γενική τάση στον πίνακα 7-6 και για τις τρεις βαφές. Εν τούτοις, αυτή η μείωση του ποσού

που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη, ένα απαραίτητο βήμα για την μετέπειτα αντίδραση-αποχρωματισμού, καθώς η συγκέντρωση H_2O_2 αυξάνεται, αντισταθμίζεται πλήρως μέσω της απότομης αύξησης της εγγενούς σταθεράς αντίδρασης k . Η εγγενής σταθερά αντίδρασης k , καθώς η συγκέντρωση του H_2O_2 αυξάνεται από 0 mg/L στα 10000 mg/L, αυξάνεται κατά ένα συντελεστή 233, 21 και 30 για τις βαφές K4BL, CL2RL και K2RL αντιστοίχως (πίνακας 7-5). Το φαινόμενο εκδηλώνεται περισσότερο με την αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 από 0% στα 1000 mg/L. Αυτή η απότομη αύξηση της εγγενούς σταθεράς k της αντίδρασης αποχρωματισμού, οφείλεται στο ρόλο που παίζει το H_2O_2 στο συνολικό μηχανισμό αντίδρασης, που είναι να προάγει την παραγωγή των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου μέσω των αντιδράσεων 6-1 έως 6-3, όπως ήδη συζητήθηκε στην παράγραφο 6.3.1.3.

H_2O_2 mg/L	K4BL				CL2RL				K2RL			
	n_{max}	K_{ad}	k_{ap}	k	n_{max}	K_{ad}	k_{ap}	k	n_{max}	K_{ad}	k_{ap}	k
0	0.031	11.23	0.18	0.02	0.053	0.22	0.04	0.19	0.060	0.40	0.03	0.09
1000	0.028	0.18	0.33	2.13	0.052	0.10	0.07	0.69	0.059	0.10	0.15	1.13
10000	0.027	0.02	0.18	4.67	0.034	0.04	0.14	3.90	0.040	0.02	0.06	2.73

Πίνακας 7-5. K_{eq} , k_{ap} και k που προσδιορίστηκαν κατά τον αποχρωματισμό των βαφών K4BL, K2RL και CL2RL σε συγκεντρώσεις H_2O_2 ίσες με 0, 1000 και 10000 mg/L.

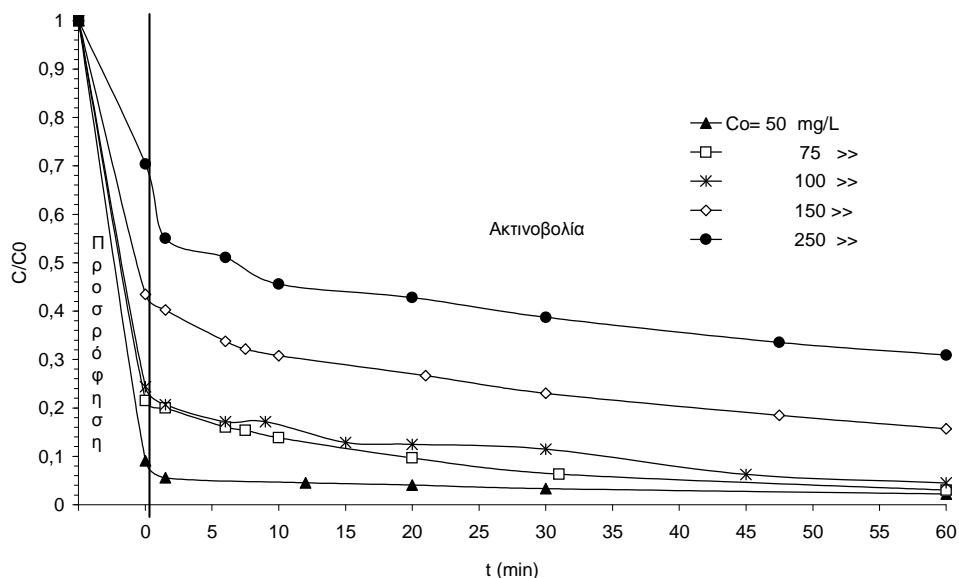
Πίνακας 7-6. Η ποσότητα της	H_2O_2 mg/L \ C_0 mg/L	K4BL mg/g TiO_2			CL2RL mg/g TiO_2			K2RL mg/g TiO_2		
		50	100	150	50	100	150	50	100	150
0		44.9	29.7	31.9	39.7	53.1	46.9	46.7	53.8	59.7
1000		22.6	25.9	26.6	32.9	43.2	47.3	33.9	48.6	53.6
10000		15.6	20.8	22.8	18.3	25.4	28.0	16.6	25.4	28.9

βαφής n (mg βαφής/g of TiO_2) που καθορίστηκε για τις βαφές K4BL, K2RL και CL2RL για συγκεντρώσεις H_2O_2 ίσες με 0, 1000 και 10000 mg/L.

7.3.1.3 Επίδραση από την αρχική συγκέντρωση

◆ Προσρόφιση βαφών τύπου Remazol

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής RR-RR ($C_{0,βαφή}$), στη χρονική μεταβολή της βαφής $C_{βαφή}/C_{0,βαφή}$ και στην προσρόφιση της βαφής (n), μέσω της φωτοκαταλυτικής μεθόδου (UV_A/TiO_2) παρουσιάζεται στο σχήμα 7-3 και στον πίνακα 7-4 αντιστοίχως.



Σχήμα 7-3. Επίδραση της $C_{0,RR-RR}$ στην ταχύτητα αποχρωματισμού με την UV_A/TiO_2 μέθοδο ($C_{TiO_2}=1g/L$, $pH=3$).

Από το σχήμα 7-3, είναι προφανές ότι η απόδοση του αποχρωματισμού αυξάνεται με την μείωση της αρχικής συγκέντρωσης από 250 στα 100 mg/L. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί μέσω του γεγονότος ότι, υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις αυξάνουν μάλλον την ποσοστιαία απορρόφηση φωτονίων της UV_A ακτινοβολίας από τα μόρια της βαφής, παρά από τα σωματίδια του καταλύτη, καταλήγοντας σε μείωση της απόδοσής του [211,212,213,214]. Επίσης, οι ενδιάμεσες ενώσεις, τμήματα του αρχικού μορίου που σχηματίζονται στα ενδιάμεσα στάδια της φωτοκαταλυτικής μεθόδου, πιθανόν ανταγωνίζονται με τα αρχικά μόρια της βαφής για τις διαθέσιμες ενεργές πλευρές σωματιδίων του TiO_2 [171,172, 215,216].

Για αρχική συγκέντρωση της βαφής χαμηλότερης των 150 mg/L, τα περισσότερα μόρια της βαφής έχουν ήδη προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη πριν την έκθεσή τους στην ακτινοβολία, οπότε η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού των βαφών σ' ένα

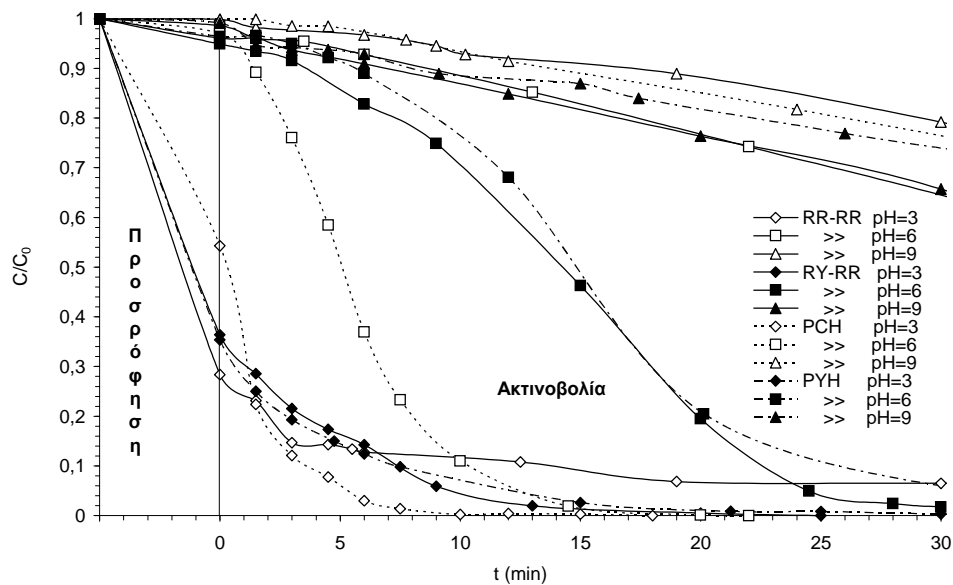
καθορισμένο χρόνο επιβολής της ακτινοβολίας, δε διαφέρει σημαντικά σε σχέση με τις αρχικές συγκεντρώσεις των, αμέσως πριν την έκθεση στην ακτινοβολία.

7.3.1.4 Σύγκριση σταθερών μεταξύ διαφορετικών βαφών συναρτήση του pH και του H_2O_2

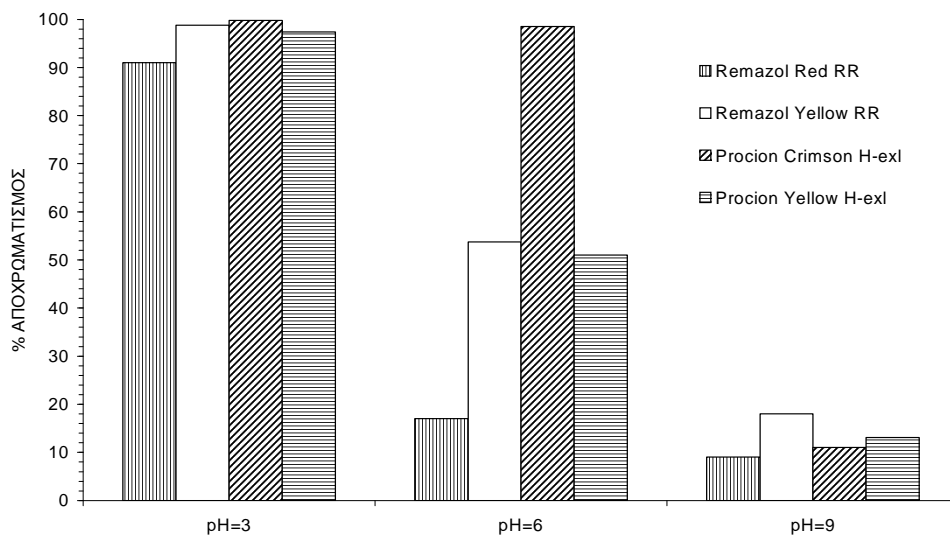
♦ Προσρόφιση βαφών τύπου Remazol και Procion Hexl

Η επίδραση του διαλύματος pH στο ρυθμό αποχρωματισμού και στην ποσοστιαία απόδοση του αποχρωματισμού (%) και για τις τέσσερες βαφές που εξετάστηκαν μέσω της φωτοκαταλυτικής μεθόδου ($UV_A/TiO_2/H_2O_2$), παρουσιάζονται στα σχήματα 7-4 και 7-5 αντίστοιχα.

Στο σχήμα 7-4, διερευνάται η μείωση στη συγκέντρωση όλων των τεσσάρων βαφών ανεξαιρέτως, πριν και μετά την ισορροπία της βαφής, σαν συνάρτηση του χρόνου έκθεσης στην ακτινοβολία, σε τρεις τιμές του pH (3, 6 and 9). Η προσρόφιση και των τεσσάρων βαφών στην επιφάνεια του καταλύτη, TiO_2 , μέχρι την κατάσταση ισορροπίας της βαφής, ευνοείται σε pH=3, ενώ παρουσιάζεται πολύ ασθενέστερη σε ουδέτερο και αλκαλικό pH. Αυτό οφείλεται στην αρνητική φόρτιση των μορίων των βαφών, ενώ η επιφάνεια του καταλύτη είναι φορτισμένη θετικά σε όξινο περιβάλλον και το σημείο του μηδενικού του φορτίου είναι σε pH=6.8 [215,216].

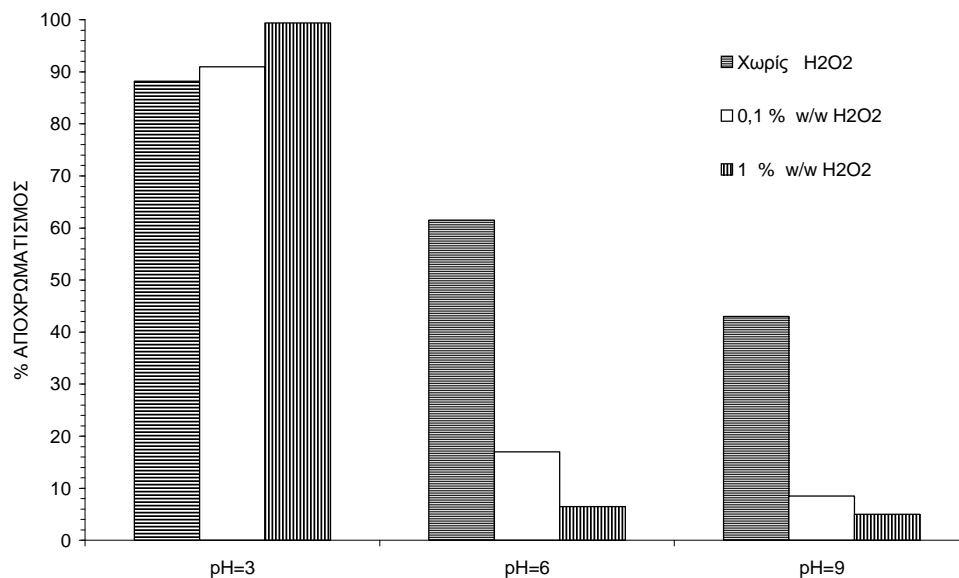


Σχήμα 7-4. Επίδραση του pH στην ταχύτητα αποχρωματισμού τεσσάρων βαφών που εξετάστηκαν με την $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ μέθοδο ($C_{TiO_2}=1\text{g/L}$, $C_{0,βαφής}=75\text{mg/L}$, $C_{0,H_2O_2}=1000\text{mg/L}$).



Σχήμα 7-5. Αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού (%) από τις βαφές που απεικονίζονται σε $t=15\text{min}$ και $pH=3, 6, 9$ μέσω της $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ μεθόδου ($C_{TiO_2}=1\text{g/L}$, $C_{0,βαφής}=75\text{mg/L}$, $C_{0,H_2O_2}=1000\text{mg/L}$).

Από τα σχήματα 7-4 και 7-5, είναι φανερό ότι σε pH=3 μπορεί να επέλθει ένας σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός (>90%) σ' όλες τις βαφές σε μόνο 15 min. Περιέργως, αυτό συμβαίνει επίσης στην περίπτωση της βαφής PCH σε pH=6. Ενώ η ταχύτητα αποχρωματισμού και για τις τέσσερες βαφές ποικίλει σε pH=6, από το σχήμα 7-4, φαίνεται ότι ο αποχρωματισμός απ' όλες τις βαφές είναι πολύ αργός σε pH=9. Πράγματι, με χρονική διάρκεια αντίδρασης 30 min σε pH=9, οι αποδόσεις αποχρωματισμού των βαφών ποικίλουν από ένα ελάχιστο ποσοστό απόδοσης περίπου 15% σ' ένα μέγιστο μόλις 30%. Αυτό πιθανόν οφείλεται στον πολύ αργό ρυθμό προσρόφησης των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων των βαφών, στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του καταλύτη σε pH=9. Η προσρόφηση και η δραστηριότητα αποχρωματισμού μπορεί επίσης να επηρεάζονται από τις διαφορετικές λειτουργικές αλλά και χρωμοφόρες ομάδες που διαθέτουν τα μόρια των βαφών μεταξύ των. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση των κλίσεων στο σχήμα 7-4. Οι κλίσεις είναι μάλλον υψηλές σε pH=3 για όλες τις βαφές (περίπου $\Delta C/C_0 - \Delta t = 3.1$), ενώ σε pH=6 για τις βαφές PY-RR και PYH, οι οποίες επίσης αποχρωματίζονται γρήγορα σε pH=6, οι κλίσεις είναι επίσης αρκετά υψηλές (περίπου 3.4). Σε pH =6 για την βαφή PCH, η κλίση της καμπύλης αποχρωματισμού είναι εξαιρετικά υψηλή (περίπου 6.2). Σε pH=9, οι κλίσεις από τις καμπύλες αποχρωματισμού, απ' όλες τις βαφές είναι πολύ μικρές (περίπου 0.8).



Σχήμα 7-6. Η επίδραση του pH στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού της βαφής RR-RR $t=15$ min με την UV_A/TiO₂/H₂O₂ μέθοδο σε διαφορετικές C_{0,H2O2} (C_{0,βαφής}=75mg/L, C_{TiO2}=1g/L).

Το σχήμα 7-6 δείχνει την επίδραση του pH του διαλύματος στην αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού της βαφής RR-RR μέσω της φωτοκαταλυτικής μεθόδου σε διαφορετικές τιμές C_{0,H2O2}. Πειραματικά δεδομένα από το σχήμα 7-6 δείχνουν ότι η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού της βαφής RR-RR σε pH=3 είναι πολύ υψηλή (>88%) και αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η C_{0,H2O2}, καταλήγοντας σ' ένα σχεδόν πλήρη αποχρωματισμό (99.4%) σε μόλις 15 min και C_{0,H2O2}= 10000 mg/L. Σε pH=6 και 9 εν τούτοις, αυτή η τάση αντιστρέφεται, η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού μειώνεται, καθώς η αρχική συγκέντρωση H₂O₂ αυξάνεται. Αυτά τα αποτελέσματα οφείλονται πιθανόν στο γεγονός ότι, από pH=3 έως 6, το θετικό φορτίο του καταλύτη (σημείο μηδενικού φορτίου σε pH=6.8) μειώνεται και συνεπώς επίσης μειώνονται, οι ελκτικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης βαφής και της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του καταλύτη. Σε αλκαλικό όμως pH η κατάσταση αντιστρέφεται και αναπτύσσεται μία απωστική δύναμη Coulomb μεταξύ της αρνητικά πλέον

φορτισμένης επιφάνειας του καταλύτη και της επίσης αρνητικά φορτισμένης βαφής. Αυτό επαληθεύεται ποιοτικά από τα δεδομένα του πίνακα 7-7 που ακολουθεί, ο οποίος δείχνει την επίδραση του pH στην προσρόφηση (n) της βαφής RR-RR σε διαφορετικές $C_{0,βαφή}$. Πράγματι, η προσρόφηση της βαφής μειώνεται απότομα με την αύξηση του pH.

$C_{0,βαφή}$ (mg/L)	n (mg βαφής/g TiO_2)		
	pH=3	pH=6	pH=9
50	45.5	3.4	1.7
75	58.8	14.7	0.2
100	75.6	20.3	0.2

Πίνακας 7-7. Η επίδραση του pH στην προσρόφηση της βαφής RR-RR σε διαφορετική συγκέντρωση $C_{0,βαφή}$ και ($CTiO_2=1g/L$)

Επιπροσθέτως, λαμβάνοντας υπόψη ότι σε υψηλό pH διαλύματος οι $\bullet OH$ δεσμεύονται αστραπιαία, όταν C_{0,H_2O_2} αυξάνεται [184,211], το φαινόμενο δέσμευσης σε pH=9 θα έπρεπε να παίζει καθοριστικό ρόλο με τελικό αποτέλεσμα μία μείωση των $\bullet OH$.

7.4 Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα πειράματα που διεξήχθησαν παρατηρήθηκαν τα εξής:

Ο αποχρωματισμός σε pH =3 αυξάνεται, προσθέτοντας H_2O_2 , όπως για παράδειγμα για τη βαφή Remazol Red RR με αρχική συγκέντρωση $H_2O_2=5000$ mg/L, φτάνει το 97,9% σε μόλις 12 min. Ωστόσο για ποσότητα H_2O_2 πέραν του 5000 mg/L, δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη αύξηση του αποχρωματισμού.

Η προσθήκη H_2O_2 μειώνει τον αριθμό n (mg προσροφούμενης ποσότητας βαφής/mg TiO_2), καθώς η συγκέντρωση του H_2O_2 αυξάνεται. Αυτό συνεπάγεται μια μείωση της k_{ad} της βαφής. Ωστόσο η K_{ap} και ο $t_{1/2}$ σχετίζονται αντιστρόφως ανάλογα. Ο $t_{1/2}$ αρχικά μειώνεται απότομα με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του H_2O_2 , μετά πιο αργά, ενώ καταγράφεται επίσης το σημείο της ελαχίστης δυνατής μείωσης αυτού, για συγκέντρωση H_2O_2 περίπου $C_{0, H_2O_2} = 1000-3000$ mg/L. Ο αποχρωματισμός, στο στενό χρονικό περιθώριο των 10 min, δείχνει αρχικά μια απότομη αύξηση από 71,5% ($C_{0, H_2O_2} = 0$ mg/L) στο 85% ($C_{0, H_2O_2} = 10$ mg/L) και μετά αυξάνεται πιο αργά μέχρι το 100% $C_{0, H_2O_2} = 5000$ mg/L). Για $C_{0, H_2O_2} = 10000$ mg/L, μειώνεται στο 98,3% εξαιτίας του φαινομένου δέσμευσης των ελεύθερων ριζών του υπεροξειδίου $OH\cdot$ από το H_2O_2 .

Η κινητική μελέτη ανέδειξε μέσω του κινητικού μοντέλου Langmuir-Hinshelwood ότι η προσρόφηση των βαφών, πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, και η παραγωγή ελεύθερων ριζών $OH\cdot$, εμφανίζονται ως καθοριστικοί παράγοντες για την ταχύτητα αποχρωματισμού. Συγκεκριμένα η προσρόφηση όλων των βαφών, ανεξαρτήτως, ευνοείται σε pH διαλύματος 3, ενώ γενικά παρουσιάζουν αντίθετη συμπεριφορά στην απόδοση σε pH διαλύματος 6 και κυρίως 9. Ωστόσο, σ' αυτές τις τιμές του pH, το κινητικό μοντέλο του Langmuir-Hinshelwood αποτυγχάνει να συσχετίσει τα πειραματικά δεδομένα.

Κεφάλαιο 8 Συγκριτική Μελέτη Ανοργανοποίησης βαφών και Επιρροή Αλάτων

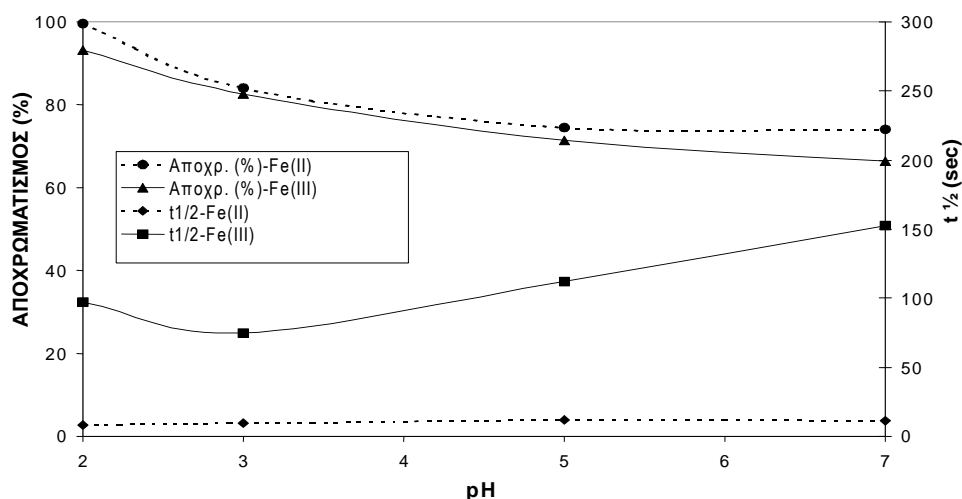
8.1 Συγκριτική Μελέτη Ανοργανοποίησης βαφών

8.1.1 Ταχύτητα Αποχρωματισμού

8.1.1.1 Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Το σχήμα 8-1 προβάλλει μια σύγκριση των μεθόδων Fenton-like και Fenton. Στα πειράματα, οι συγκεντρώσεις των ιόντων Fe^{3+} και Fe^{2+} όπως και οι μοριακοί λόγοι, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ και $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ είναι οι ίδιοι και ίσοι με 24. Η αρχική συγκέντρωση της βαφής PNH είναι η ίδια σ' όλα τα πειράματα ($=200 \text{ mg/L}$). Από το σχήμα 8-1, είναι φανερό ότι η χρήση του αντιδραστηρίου Fenton είναι περισσότερο αποδοτική απ' ότι η αντίστοιχη της Fenton-like. Αυτό οφείλεται στην σειρά των αντιδράσεων (2-43) έως (2-49). Η χρήση της αντίδρασης Fenton-like απαιτεί επιπρόσθετα βήματα, όπως τις αντιδράσεις (2-45) και (2-46), προκειμένου να παράγει ιόντα Fe^{2+} , τα οποία κατόπιν πρέπει να αντιδράσουν με το H_2O_2 για να παράγουν ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου. Μια άλλη παρατήρηση που προκύπτει είναι ότι, ενώ ο $t_{1/2}$, στην περίπτωση της αντίδρασης Fenton-like διέρχεται από ένα ελάχιστο λαμβανομένου υπόψη του pH, ο αντίστοιχος $t_{1/2}$ της αντίδρασης Fenton παραμένει αισθητά χαμηλός καθ' όλο το εύρος του pH που μελετήθηκε.

Αναφορικά με την αποδοτικότητα αποχρωματισμού, μετά από χρονική διάρκεια αντίδρασης 10 min, οι δύο μέθοδοι πετυχαίνουν σχεδόν ίδιο αποτέλεσμα αποχρωματισμού σ' ένα εύρος pH μεταξύ 3 και 5. Η αντίδραση Fenton δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε pH ίσο με 2 και υψηλότερο από 5. Σε pH 3, η αποδοτικότητα αποχρωματισμού είναι 84% και για τις δύο μεθόδους, ενώ σε pH 2, είναι 94% και 100% για τις Fenton και Fenton-like αντίστοιχα. Όλα αυτά τα αποτελέσματα ταιριάζουν με άλλες μελέτες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία [153,167,168,217,218].

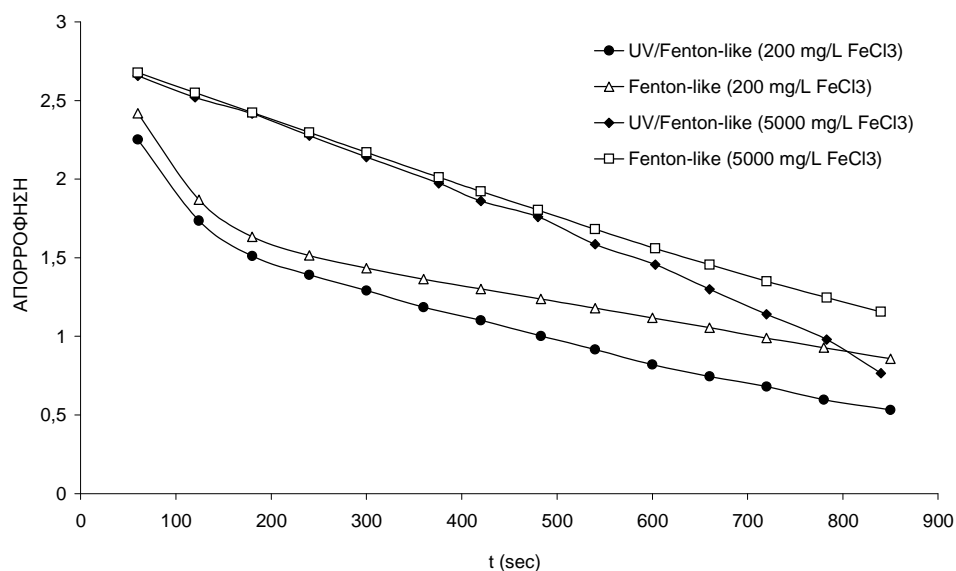


Σχήμα 8-1. Σύγκριση των $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ και $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ σε σχέση με τον αποχρωματισμό της βαφής PNH σε χρόνο αντίδρασης 10 min καθώς και στον $t_{1/2}$ έναντι pH ($C_{0,\text{PNH}}=200 \text{ mg/L}$,

$$C_{0,\text{H}_2\text{O}_2}=1000 \text{ mg/L. } (C_{\text{Fe}^{+2}}=C_{\text{Fe}^{+3}})$$

Το σχήμα 8-2 δείχνει μια σύγκριση των μεθόδων Fenton-like και της UVc/Fenton-like (Fentonlike αντίδραση που υποβάλλεται σε UVc-ακτινοβολία). Τα πειράματα έγιναν για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του FeCl_3 , σε 200 και 5000 mg/L (μοριακός λόγος των $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+} = 24$ and 1, αντίστοιχα), σε σταθερή συγκέντρωση του H_2O_2 και συγκέντρωση της βαφής PNH. Από τη χρονική απεικόνιση της απορρόφησης, εξάγεται το συμπέρασμα ότι στα

αρχικά στάδια της αντίδρασης, η ταχύτητα αποχρωματισμού για τις δύο μεθόδους (Fenton-like και UVc/Fenton-like) δεν διαφέρει αισθητά.

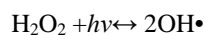


Σχήμα 8-2. Επίδραση της UV ακτινοβολίας στο αντιδραστήριο Fenton για τη βαφή PNH
($C_{0,PNH}=200$ mg/L, $pH=7$, $C_{0,H_2O_2}=1000$ mg/L)

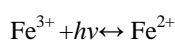
Εν τούτοις, καθώς η αντίδραση εξελίσσεται και η ταχύτητα αποχρωματισμού μειώνεται, στην περίπτωση της UVc/Fenton-like αυξάνεται η ταχύτητα αποχρωματισμού σημαντικά. Προφανώς, οι ακόλουθες αντιδράσεις παίρνουν μέρος συγχρόνως, συμβάλλοντας στην αύξηση της αποδοτικότητας αποχρωματισμού:

[α] Η Fenton-like αντίδραση παράγει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου μέσω της εξίσωσης 2-45 της αντίδρασης,

[β] Η φωτολυτική μέθοδος παράγει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης:

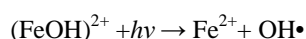
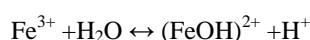


[γ] Η φωτοαναγωγή του υδατικού διαλύματος ιόντων τρισθενούς σιδήρου, λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την αντίδραση :

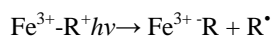


Αυτή η αναπαραγωγή των ιόντων Fe^{2+} επαυξάνει την παραγωγή των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης (2-43)

[δ] Η παραγωγή ελευθέρων ριζών από το ενδιάμεσο προϊόν $(\text{FeOH})^{2+}$, σύμφωνα με τις αντιδράσεις



[ε] Η παραγωγή ενδιάμεσων ελευθέρων ριζών της βαφής με την βοήθεια συμπλόκων $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{R}$ (R = μόριο βαφής) τα οποία αποικοδομούνται πολύ πιο γρήγορα:

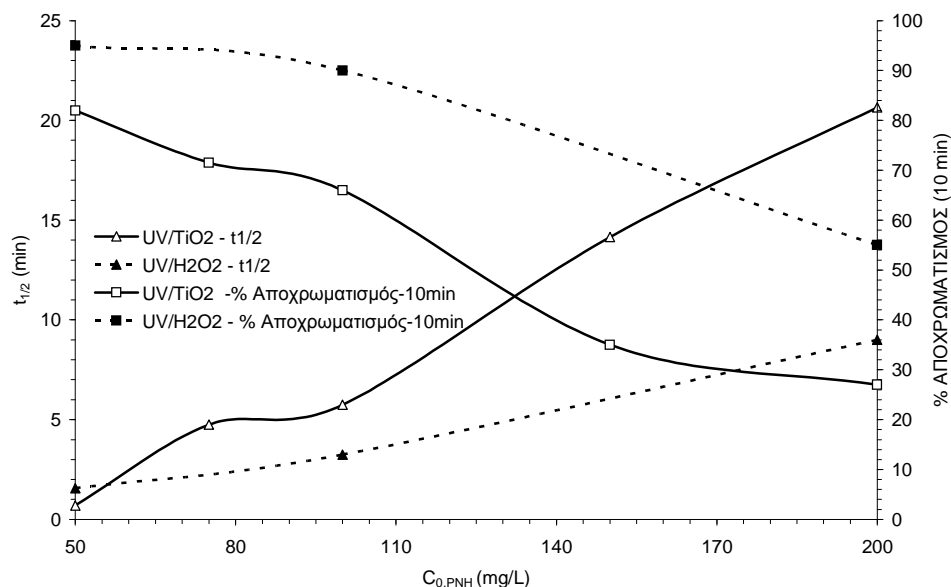


Στα αρχικά στάδια της αντίδρασης, η αντίδραση [α] είναι πολύ γρήγορη, γρηγορότερη απ' ό,τι οι άλλες αντιδράσεις. Εν τούτοις, καθώς η ταχύτητα αποχρωματισμού πέφτει απότομα με τον χρόνο, η συνδυαστική συμβολή των αντιδράσεων [β], [γ], [δ] και [ε] στον αποχρωματισμό της βαφής, προηγείται της αντίδρασης α και αυξάνει την ταχύτητα αποχρωματισμού, όπως άλλωστε έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία [16,217,219,220].

Το σχήμα 8-3 δείχνει την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής PNH, στον $t_{1/2}$ και στον αποχρωματισμό, έπειτα από χρόνο αντίδρασης 10 min στις δύο μεθόδους που εξετάστηκε (την φωτοχημική και την φωτοκαταλυτική). Αναφορικά με τις παραπάνω παραμέτρους ($t_{1/2}$, χρόνος αποχρωματισμού), πρέπει να σημειωθεί ότι, και στις δύο προαναφερθείσες μεθόδους, αυτοί οι παράμετροι δείχνουν μία ισχυρή εξάρτηση από την

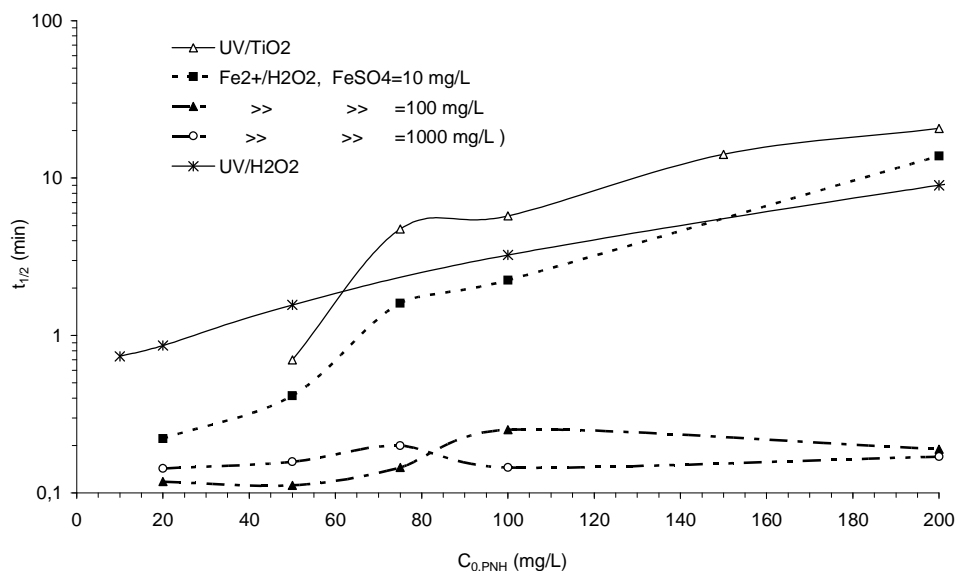
αρχική συγκέντρωση της βαφής. Αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση της βαφής, αυξάνεται ο $t_{1/2}$ ενώ η αποτελεσματικότητα του αποχρωματισμού μειώνεται. Ιδιαίτερα, για τη φωτοκαταλυτική μέθοδο ισχύει ότι, ενώ η αρχική συγκέντρωση της PNH αυξάνει από 50 mg/L στα 200 mg/L, δηλ. τετραπλασιάζεται, ο $t_{1/2}$ αυξάνεται από περίπου 0,6 min στα 21 min, δηλ. αυξάνεται κατά 35 φορές περισσότερο. Ως εκ τούτου, η φωτοκαταλυτική μέθοδος θα ήταν κατάλληλη μόνο για τον αποχρωματισμό αραιών διαλυμάτων. Σε υψηλής συγκέντρωσης χρωστικά διαλύματα, και οι δύο μέθοδοι γίνονται σταδιακά πιο αργές και αναποτελεσματικές. Όμως, η αποδοτικότητα της φωτοχημικής μεθόδου φαίνεται να εξαρτάται λιγότερο από την αρχική συγκέντρωση της βαφής, απ' ό,τι η φωτοκαταλυτική.

Συγκρίνοντας τον ρυθμό αποχρωματισμού των δύο μεθόδων, παρατηρείται ότι είναι πιο γρήγορος για την φωτοχημική μέθοδο. Συγκρίνοντας τις δύο βαφές, είναι προφανές ότι η ΡΥΗ είναι πιο αργή συγκρινόμενη προς την PNH. Εξετάσθηκε επίσης η Procion Crimson Hex1, η οποία παρουσιάζει τον ίδιο βαθμό εξάρτησης από το pH του διαλύματος και την αρχική συγκέντρωση της βαφής (6.3.1.2, σχ.6-5 και 4.3.1.2, σχ. 4-4). Επίσης και από πειράματα ανοργανοποίησης της βαφής που προηγήθηκαν, βρέθηκε ότι ακόμη και οι τιμές TOC δείχνουν μία παρόμοια συμπεριφορά (8.1.2, σχ.8-9), δηλ. η κινητική ανοργανοποίησης σε βέλτιστες παραμέτρους, είναι επίσης η πιο αργή για την κίτρινη βαφή ενώ είναι πιο γρήγορη για οποιαδήποτε άλλη βαφή με τη φωτοχημική μέθοδο, σε σύγκριση με την φωτοκαταλυτική μέθοδο. Από προηγούμενα πειραματικά δεδομένα, αναφορικά με την εξέταση της συμπεριφοράς διαφορετικών ανόργανων ιόντων, βρέθηκε ότι τα συγκεκριμένα ανόργανα ιόντα (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}), ανακόπτουν την ταχύτητα ανοργανοποίησης σε διαφορετικό βαθμό, ιδιαίτερα στις πρώτες φάσεις της αντίδρασης ανοργανοποίησης (στις πρώτες 2 ώρες) (8.3.2.1, σχ.8-19).



Σχήμα 8-3. Επίδραση της $C_{0,PNH}$ στον $t_{1/2}$ και στο % αποχρωματισμού έπειτα από $t=10$ min μέσω UV_C/H_2O_2 ($pH=4$, $C_{0,H_2O_2}=1000$ mg/L and UV_A/TiO_2 : $pH=3$, $C_{0,TiO_2}=1$ g/L)

Μέσω του σχήματος 8-4 παρατηρούμε μια σύγκριση της εξάρτησης του χρόνου ημίσειας ζωής της βαφής PNH από την αρχική συγκέντρωση C_0 σε όξινο pH στις τρεις βασικές μεθόδους της φωτοχημικής, της Fenton και της φωτοκατάλυσης. Μπορεί να σημειωθεί ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής και στις δύο μεθόδους UV_C/H_2O_2 και TiO_2/UV_A , σε όξινο pH, δείχνει μια ισχυρή εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση της βαφής. Μειώνοντας την αρχική συγκέντρωσή της μειώνεται επίσης ο χρόνος ημίσειας ζωής και αντιστρόφως. Για την TiO_2/UV_A μέθοδο η μείωση του χρόνου ημίσειας ζωής είναι πολύ ισχυρή. Ενώ, η αρχική συγκέντρωση C_0 από 200 mg/L μειώνεται στα 50 mg/L, πρόκειται για ένα συντελεστή κοντά στο 4, ο χρόνος ημίσειας ζωής μειώνεται από 21 min γύρω στα 0.6 min, δηλ. κατά ένα συντελεστή 35. Αυτή η εξάρτηση του χρόνου ημίσειας ζωής από την αρχική συγκέντρωση C_0 , είναι πολύ πιο ισχυρή κάτω από $C_0 = 75$ mg/L, ενώ πάνω από $C_0 = 100$ mg/L ο χρόνος ημίσειας ζωής εξαρτάται πολύ λιγότερο από την C_0 .



Σχήμα 8-4. Επίδραση της $C_{0,PNH}$ στον $t_{1/2}$ σε όξινο pH για τις δύο βασικές μεθόδους, (pH=3, $H_2O_2=1000-100$ mg/L, $TiO_2=1$ g/L)

Το αποτέλεσμα της UV_C/H_2O_2 μεθόδου συζητήθηκε στην παράγραφο 4.3 (σχήμα 4-5) και η συμπεριφορά του $t_{1/2}$ έναντι της C_0 αναπαράγεται σ' αυτό το σημείο για λόγους σύγκρισης. Όπως προαναφέρθηκε, ο χρόνος ημίσειας ζωής κατά τον αποχρωματισμό με την UV_C/H_2O_2 μέθοδο, επίσης εξαρτάται πάρα πολύ από την C_0 και ο $t_{1/2}$ αυξάνεται, αυξάνοντας η C_0 . Ως εκ τούτου αυτές οι δύο μέθοδοι (UV_C/H_2O_2 και TiO_2/UV_A) θα ήταν αποδοτικές μόνο για τον αποχρωματισμό αραιών διαλυμάτων. Σε απόβλητα υψηλών συγκεντρώσεων βαφών η μέθοδος αποβαίνει σταδιακά πιο αργή και αναποτελεσματική.

Στην αντίδραση Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2), η συμπεριφορά είναι περισσότερο περίπλοκη, επειδή ο χρόνος ημίσειας ζωής εξαρτάται από δύο παράγοντες, δηλαδή τη συγκέντρωση Fe^{+2} και του H_2O_2 . Στο σχήμα απεικονίζονται τρεις καμπύλες που αναφέρονται στην διαδικασία Fenton Fe^{+2}/H_2O_2 . Σ' αυτές τις καμπύλες, η συγκέντρωση του H_2O_2 διατηρείται σταθερή στο 100 mg/L, ενώ η συγκέντρωση του $FeSO_4$ μεταβάλλεται από 10 mg/L στο 100 mg/L μέχρι

το 1000 mg/L. Γι' αυτό ο λόγος των $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ σε w/w μεταβάλλεται από 1:10 προς 1:1 προς 10:1 και αυτό αντιστοιχεί προς τους λόγους μοριακότητας των $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ από 1:45, 1:4.5 και 2.2:1 αντιστοίχως. Μπορεί να σημειωθεί ότι στο βέλτιστο pH (pH=3) της μεθόδου, η εξάρτηση του χρόνου ημίσειας ζωής από την αρχική C_0 , είναι ισχυρά εξαρτώμενη από τη σχετική συγκέντρωση του Fe^{+2} και του H_2O_2 .

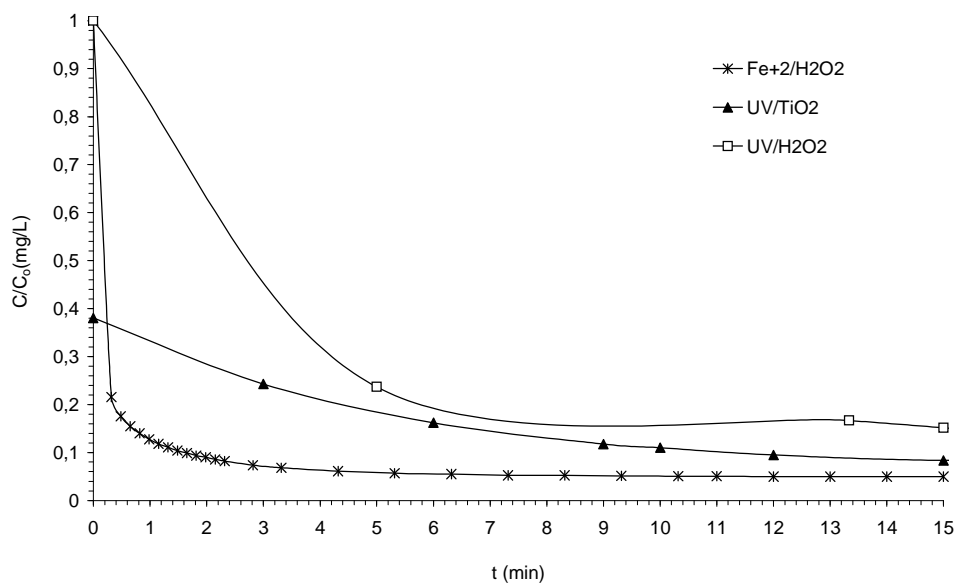
Για ένα χαμηλό λόγο των $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:45$, ο χρόνος ημίσειας ζωής αυξάνει απότομα με την αύξηση της C_0 , από περίπου 14 sec για $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ μέχρι περίπου 15 min (900 sec) για $C_0 = 200 \text{ mg/L}$. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή συγκέντρωση του Fe^{+2} εν συγκρίσει προς εκείνη του H_2O_2 . Τα ιόντα του Fe^{+2} καταναλώνονται ραγδαία μέσω της αντίδρασης 2-43, καθώς το H_2O_2 βρίσκεται σε αφθονία. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις βαφής, οι παραγόμενες μέσω της αντίδρασης 2-43 ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου αποχρωματίζουν γρήγορα την βαφή σ' αυτές τις χαμηλές συγκεντρώσεις. Ενώ, καθώς η συγκέντρωση της βαφής αυξάνεται, ο ρυθμός αποχρωματισμού σταδιακά επιβραδύνεται, εξ αιτίας της έλλειψης των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου. Η αναπαραγωγή των ιόντων του Fe^{+2} μέσω των αντιδράσεων (2-45)-(2-48), προάγεται σχετικά αργά, καθώς αυτές οι αντιδράσεις είναι 10 φορές πιο αργές απ' ότι η αντίδραση 2-43, και συνεπώς επέρχεται σημαντική μείωση παραγωγής ελευθέρων ριζών υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης 2-43, που οδηγεί σε αύξηση των χρόνων ημίσειας ζωής. Συνεπώς, καθώς η συγκέντρωση του H_2O_2 διατηρείται η ίδια και ίση προς 100 mg/L, το φαινόμενο δέσμευσης των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου από το H_2O_2 μέσω της αντίδρασης 2-49 θα έπρεπε να είναι παρόμοιο και σχετικά μικρό.

Σ' ένα ενδιάμεσο λόγο μοριακότητας των $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:4.5$, όπως φαίνεται στο σχήμα 7-5, ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής μειώνεται σημαντικά και παραμένει χαμηλά και σχεδόν ανεξάρτητος από την C_0 . Σ' αυτήν την περίπτωση η μοριακή συγκέντρωση των ιόντων Fe^{+2} σχετικά προς εκείνη του H_2O_2 , δεκαπλασιάζεται και παράγονται αρκετές

ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης 2-43, ικανές να αποχρωματίσουν την βαφή, γρήγορα σ' όλη την έκταση των αρχικών συγκεντρώσεων C_0 . Το ίδιο παρατηρείται για την καμπύλη με το σχετικά υψηλό λόγο μοριακότητας των $[Fe^{+2}]/[H_2O_2] = 2.2:1$.

Σύμφωνα με το σχήμα 8-5, μέσω μιας απεικόνισης του λόγου C/C_0 έναντι του χρόνου αποχρωματισμού, συγκρίνεται η βαφή Procion Navy Hexl (PNH) σε τρεις μεθόδους και με βέλτιστες συνθήκες παραμέτρων, για κάθε μέθοδο.

Αν και η υπεροχή της διαδικασίας Fenton είναι εμφανής στα αρχικά στάδια της αντίδρασης αποχρωματισμού, οι μέθοδοι UV_C/H_2O_2 και ειδικά η TiO_2/UV_A , σε αντίθεση προς την αντίδραση Fenton, συνεχίζουν να αποχρωματίζουν και μετά το πέρας του αρχικού σταδίου της αντίδρασης.



Σχήμα 8-5 Σύγκριση μεταξύ τριών AOPs βάσει της χρονικής μεταβολής του λόγου C/C_0 της βαφής PNH στον αποχρωματισμό ($C_{0,PNH}=75 \text{ mg/L}$) στις βέλτιστες συνθήκες.

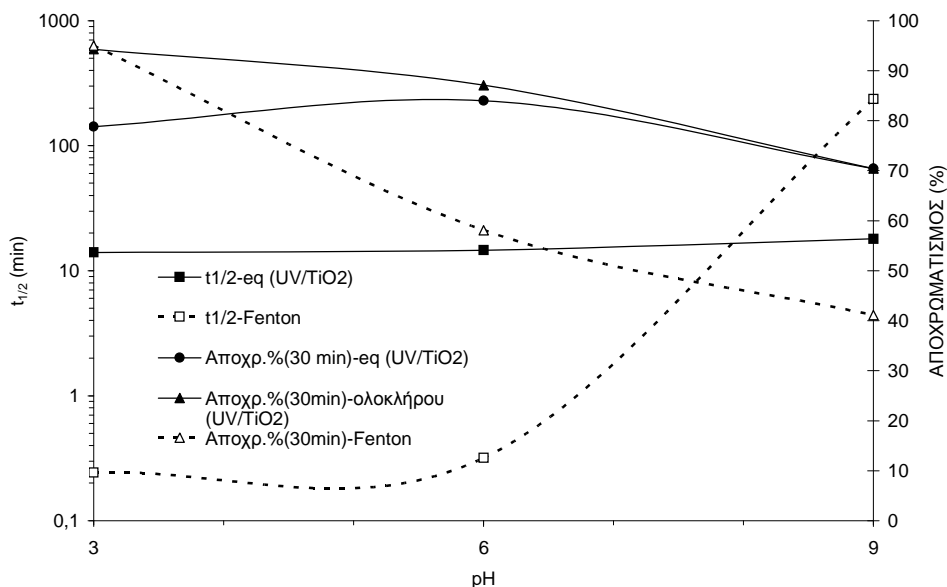
Από προηγούμενα πειράματα για τον καθορισμό της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής στον ρυθμό αποχρωματισμού, (8.1.1.1, σχ.8-4), προκύπτει ότι

αναφορικά με την αντίδραση Fenton ο χρόνος ημίσειας ζωής μειώνεται, καθώς η αρχική συγκέντρωση της βαφής αυξάνεται, ενώ ισχύει ακριβώς το αντίθετο για την φωτοχημική και φωτοκαταλυτική μέθοδο.

Επίσης, από πειράματα μελέτης συνδυασμού μεθόδων, όπως της UVc/Fenton και της $\text{TiO}_2/\text{UV}_A/\text{H}_2\text{O}_2$ στην κινητική αποχρωματισμού αλλά και στην μείωση του TOC (8.2, σχ. 8-19) προκύπτει ότι ο συνδυασμός αυτών των μεθόδων οδηγεί σε μια αισθητή μείωση τόσο του χρόνου αποχρωματισμού όσο και του TOC.

8.1.1.2 Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Remazol Red-RR (Red-RR)

Στο σχήμα 8-6 παρουσιάζεται μια σύγκριση μεταξύ των μεθόδων Fenton και φωτοκατάλυσης, αναφορικά με τον $t_{1/2}$ της βαφής RMZ-RRR και την αποδοτικότητα αποχρωματισμού έναντι του pH, σ' ένα βέλτιστο εύρος παραμέτρων για κάθε διαδικασία. Ο $t_{1/2}$ της βαφής, είναι σχεδόν ανεξάρτητος από το pH του διαλύματος στην φωτοκαταλυτική μέθοδο, αλλά αυξάνει απότομα σε αλκαλικό pH κατά την αντίδραση Fenton. Τελικά η αποδοτικότητα αποχρωματισμού μειώνεται απότομα αυξανόμενου του pH του διαλύματος κατά την αντίδραση Fenton. Η αποδοτικότητα αποχρωματισμού στην φωτοκαταλυτική μέθοδο είναι μεγαλύτερη, σε ουδέτερο και αλκαλικό pH, και καθίσταται συγκρίσιμη με εκείνη της αντίδρασης Fenton σε πολύ όξινα διαλύματα.



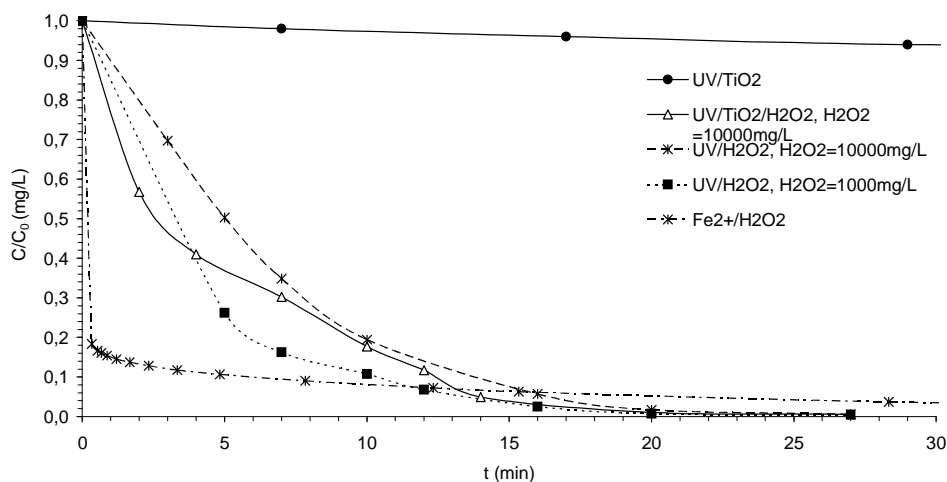
Σχήμα 8-6. Σύγκριση μεταξύ δύο AOPs σχετικά με τον $t_{1/2}$ και την απόδοση αποχρωματισμού ($t=30$ min) της βαφής RMZ-RRR ($C_{0,βαφής}=75$ mg/L, pH=3) (Fenton:

$$C_{0,FeSO_4}=100 \text{ mg/L}, C_{0,H_2O_2}=100 \text{ mg/L}, TiO_2/UV_A: C_{TiO_2}=1 \text{ g/L}$$

8.1.1.3 Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Drimarene-CL2RL (D-CL2RL)

Το σχήμα 8-7 δείχνει το ρυθμό αποχρωματισμού της βαφής Drimarene K2RL, μέσω της φωτοχημικής (UV_C/H_2O_2), της φωτοκαταλυτικής ($TiO_2/H_2O_2/UV_A$) και της αντίδρασης Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), σε μια αρχική συγκέντρωση ίση με 75 mg/L. Είναι προφανές ότι ο αποχρωματισμός, μέσω της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας (TiO_2/UV_A), εξελίσσεται σχετικά αργά, όπως χαρακτηριστικά άλλωστε φαίνεται στο σχήμα 8-7, για αραιά διαλύματα της βαφής D-K2RL, Σ' αυτήν την περίπτωση των αραιών διαλυμάτων, έπειτα από 25 min επιτυγχάνεται μόλις μόνο 20% του αποχρωματισμού, όταν για το ίδιο χρονικό διάστημα σε δύο άλλες διαδικασίες, αυτή της φωτοχημικής H_2O_2/UV_C και εκείνη της αντίδρασης Fenton, επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός του διαλύματος της βαφής. Ωστόσο η

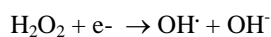
προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 σε συγκέντρωση 10000 mg/L, κατά την φωτοκαταλυτική μέθοδο, βελτιώνει αισθητά τον αποχρωματισμό, έτσι ώστε σε 15 min να επικαλύπτονται οι καμπύλες $C/C_0=f(t)$ της φωτοχημικής H_2O_2/UV_C με αυτή της φωτοκαταλυτικής $TiO_2/H_2O_2/UV_A$ και μάλιστα σε βαθμό, ώστε, έπειτα από 25 μόλις λεπτά, να επιφέρει τα ίδια ενθαρρυντικά αποτελέσματα με εκείνα της φωτοχημικής διαδικασίας.



Σχήμα 8-7. UV_A/H_2O_2 , pH=4 και $UV_A/TiO_2/H_2O_2$, pH=3, $TiO_2=0,5$ g/L, και Fe^{2+}/H_2O_2 :

$H_2O_2=1000$ mg/L, $FeSO_4=100$ mg/L .

Αυτό δε, πιστεύεται ότι οφείλεται στην μεσολάβηση του H_2O_2 που σαν δέκτης ηλεκτρονίων υψηλότερης αποδοτικότητας και αυτής ακόμη του οξυγόνου, συμβάλλει στην επαρκή δημιουργία των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου, μέσω της αντίδρασης (6-1):



Ωστόσο, η παρουσία των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου δεν οφείλεται στη φωτόλυση του H_2O_2 , καθώς αυτή συμβαίνει σε μήκος κύματος κάτω των 300 nm, ενώ το χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος για τη συγκεκριμένη διαδικασία κυμαίνεται μεταξύ 350-400 nm.

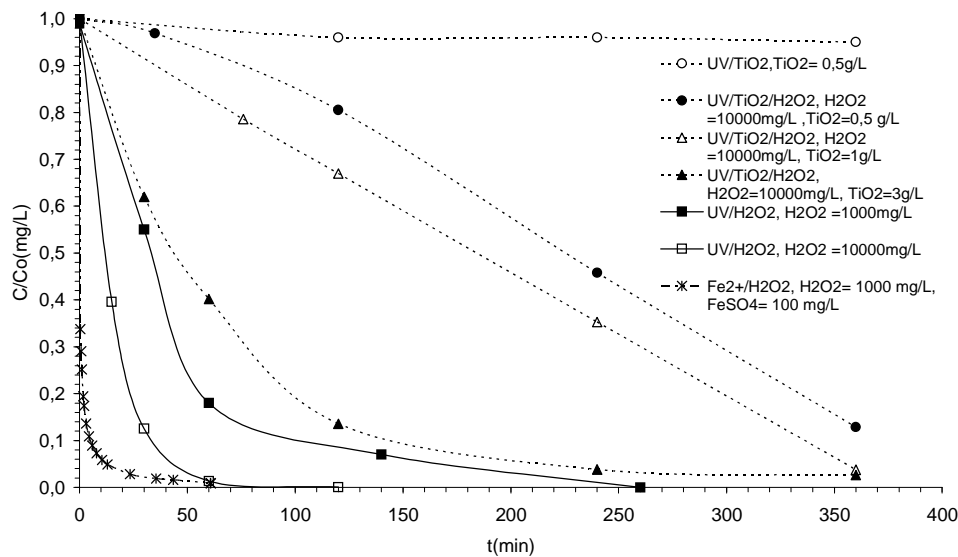
Αξίζει να σημειωθεί ότι στη φωτοχημική διαδικασία και μάλιστα στα πρώτα στάδια της αντίδρασης αποχρωματισμού, ο ρυθμός της είναι πιο γρήγορος σε χαμηλή συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 (1000 mg/L) έναντι υψηλότερης συγκέντρωσης του H_2O_2 (10000 mg/L). Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο δέσμευσης των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου $OH\cdot$ από το υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 .

Το σχήμα 8-8 παρουσιάζει τους αντίστοιχους ρυθμούς αποχρωματισμού και με τις τρεις οξειδωτικές μεθόδους του σχήματος 8-7 (φωτοχημικής, φωτοκαταλυτικής και αντίδρασης Fenton), αλλά σε πιο πυκνές συγκεντρώσεις (500 mg/L) της βαφής Drimarene K2RL. Γενικώς, μέσω μιας σύγκρισης των δύο σχημάτων, είναι προφανές ότι τόσο η φωτοχημική όσο και η φωτοκαταλυτική μέθοδος, σε πυκνότερα διαλύματα απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης προκειμένου να πετύχουν σχεδόν πλήρη αποχρωματισμό. Οποσδήποτε όμως, κατά την φωτοχημική διαδικασία απαιτείται μια υψηλότερη συγκέντρωση του H_2O_2 (10000 mg/L έναντι 1000 mg/L) για να πετύχει γρηγορότερους ρυθμούς αποχρωματισμού. Έτσι συγκέντρωση H_2O_2 10000 mg/L, πετυχαίνει πλήρη αποχρωματισμό μετά από 70-80 min, όταν ο αντίστοιχος απαιτούμενος χρόνος για συγκέντρωση 1000 mg/L, φτάνει περίπου τα 250 min.

Η φωτοκαταλυτική διαδικασία και πάλι εμφανίζεται πολύ αργή. Με μια συγκέντρωση καταλύτου ίση προς 0,5 g/L και χωρίς τη χρήση του H_2O_2 , η καμπύλη ρυθμού αποχρωματισμού είναι σχεδόν ευθεία. Ωστόσο παρατηρείται μια σημαντική βελτίωση στο ρυθμό αποχρωματισμού, συγχρόνως με τη χρήση συγκέντρωσης 10000 mg/L του H_2O_2 και σταδιακής αύξησης του ποσού του καταλύτου TiO_2 . Συγκεκριμένα με συγκέντρωση 10000 mg/L του H_2O_2 και συγκέντρωση TiO_2 ίση με 0.5 g/L και 1.0 g/L επιτυγχάνεται μεν αξιόλογος αποχρωματισμός αλλά μόνο έπειτα από 350 min. Εντούτοις μια σημαντικότερη βελτίωση, ακόμη και στα ενδιάμεσα στάδια επιτυγχάνεται μόνο με την προσθήκη ποσού του

καταλύτου ίση με 3 g/L, όπου ο ρυθμός αποχρωματισμού αυξάνει αξιόλογα και φτάνει να αποχρωματίζει το 95% του διαλύματος της βαφής έπειτα από 250 min.

Από τα σχήματα 8-7 και 8-8 προκύπτει ότι η αντίδραση Fenton είναι πολύ γρήγορη. Σε αραιές συγκεντρώσεις, η αντίδραση Fenton είναι πολύ γρήγορη στα πρώτα 2 λεπτά της αντίδρασης, ενώ φθίνει σταδιακά έπειτα από 5 λεπτά. Σε πιο πυκνές συγκεντρώσεις, η αντίδραση Fenton αποτελεί, επίσης, την πιο γρήγορη διαδικασία ειδικά στα αρχικά στάδια της αντίδρασης, κατορθώνοντας ένα ποσοστό αποχρωματισμού 98% έπειτα από 60 λεπτά.



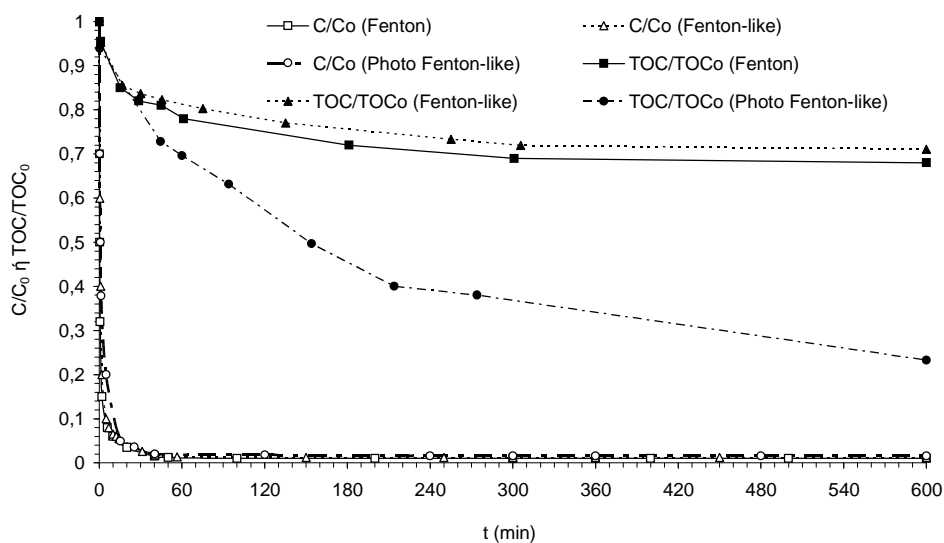
Σχήμα 8-8. Αποχρωματισμός της βαφής K2RL, $C_0=500$ mg/L, με UV_C/H_2O_2 , pH=4, και UV_A/TiO_2 ή $UV_A/TiO_2/H_2O_2$, pH=3.

8.1.2 Ταχύτητα Ανοργανοποίησης

8.1.2.1 Ταχύτητα ανοργανοποίησης της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Το σχήμα 8-9 δείχνει μια μείωση του λόγου TOC/TOC_0 ($TOC_0 = 49.5$ mg/L είναι η τιμή TOC στη χρονική στιγμή $t = 0$), έναντι του χρόνου αποχρωματισμού διαλυμάτων

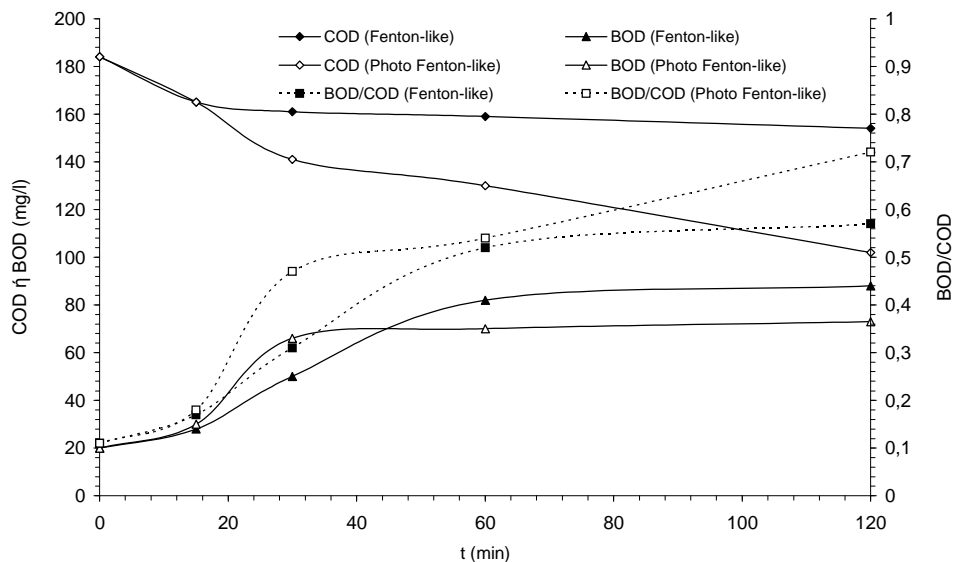
συγκέντρωσης 200 mg/L PNH, χρησιμοποιώντας τις Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) και UVc/Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_c$) μεθόδους. Αυτό παρουσιάζεται σ' ένα βέλτιστο συνδυασμό του συστήματος παραμέτρων που καθορίστηκαν νωρίτερα, όπου οι ρυθμοί αποχρωματισμού είναι πιο γρήγοροι. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται επίσης η μείωση του λόγου C/C_0 χρησιμοποιώντας αυτές τις τρεις μεθόδους. Μπορεί να σημειωθεί ότι ο λόγος C/C_0 μειώνεται παρόμοια και για τις τρεις διαδικασίες. Προφανώς, χρησιμοποιώντας τη διαδικασία UVc/Fenton-like δε βελτιώνεται η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού, καθώς η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού ύστερα από 30 min είναι σχεδόν 95% και για τις δύο $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ μεθόδους.



Σχήμα 8-9. Χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 και του λόγου TOC/TOC_0 στις αντιδράσεις Fenton, Fenton-like and UVc/Fenton-like (pH 3; $C_{0,PNH}=200$ mg/L; $C_{0,H_2O_2}=2000$ mg/L; mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{mol Fe}^{3+}$ ή $\text{Fe}^{2+} = 10$; $TOC_0 = 49.5$ mg/L).

Οι τιμές TOC πέφτουν πολύ πιο αργά απ' ό τι εκείνες του λόγου C/C_0 . Αυτές πέφτουν από 49.5 mg/L περίπου στα 40 mg/L μετά από χρόνο αντίδρασης 1 h για την διαδικασία Fe^{3+}/H_2O_2 και περίπου στο 39 mg/L για την Fe^{2+}/H_2O_2 , μη επιδεικνύοντας με την πάροδο του χρόνου περαιτέρω σημαντική μείωση. Εντούτοις, οι τιμές TOC μειώνονται πάρα πολύ στην αντίδραση UVc/Fenton like (254 nm). Παρόλα αυτά μετά από 1 h, οι τιμές TOC για την $Fe^{3+}/H_2O_2/UV_A$ μέθοδο πέφτουν περίπου στο 34 mg/L και μετά 4.5 h η τιμή TOC είναι περίπου 20 mg/L.

Το σχήμα 8-10 δείχνει την αλλαγή στο COD, BOD και το λόγο BOD/COD σε διαλύματα ίδιου περιεχομένου, χρησιμοποιώντας τις αντιδράσεις Fenton-like (Fe^{3+}/H_2O_2) και UVc/Fenton-like ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV_C$). Είναι προφανές ότι η μείωση των τιμών του COD ακολουθεί αυτή των τιμών του TOC στο σχήμα 8-9. Παρ' όλα αυτά, ενώ το COD μειώνεται με τον χρόνο, το BOD αυξάνει, οδηγώντας σε μια αύξηση του λόγου BOD/COD. Αυτός ο λόγος στο χρόνο μηδέν είναι μόνο 0.11, δείχνοντας ότι ένα μόλις τμήμα του οργανικού φορτίου είναι βιοαποικοδομήσιμο, ενώ αυξάνει σημαντικά μέχρι 0.55 και 0.70 αντιστοίχως, στις αντιδράσεις (Fe^{3+}/H_2O_2) και ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV_C$), μετά από επεξεργασία 2 h. Έτσι, η βιοαποικοδομησιμότητα, όπως εκφράζεται μέσω του λόγου BOD/COD, αυξάνει αισθητά με το χρόνο επεξεργασίας [218].



Σχήμα 8-10. Χρονική μεταβολή του BOD, COD και του λόγου BOD/COD στις αντιδράσεις Fenton-like and UVc/Fenton-like (pH 3; $C_{0,PNH}=200$ mg/L; $C_{0,H2O2}=2000$ mg/L; $C_0,FeCl_3=1000$ mg/L).

Όμως, η επεξεργασία, ιδιαίτερα με την συνδυαστική μέθοδο UVc/Fenton-like ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV_C$), αυξάνει πάρα πολύ το ρυθμό ανοργανοποίησης και συνεπώς αυξάνει τη βιοαποικοδομησιμότητα του οργανικού φορτίου, καθιστώντας αυτή τη μέθοδο (UVc/Fenton-like) ελκυστική για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων Βαφείου. Η χρήση ενός συνδυασμού μεθόδων επεξεργασίας, φαίνεται ως εκ τούτου πολύ αποτελεσματική, όπως για παράδειγμα εκείνος της μεθόδου Fenton-like, στο αρχικό στάδιο, προκειμένου να αυξήσει την βιοαποικοδομησιμότητα και κατόπιν μιας βιολογικής επεξεργασίας, όπως ενεργούς ιλύος (λάσπης) για περαιτέρω μείωση του COD.

8.1.2.2 Ταχύτητα ανοργανοποίησης της βαφής Drimarene-K2RL (D-K2RL)

Στο σχήμα 8-11 παρουσιάζεται η ταχύτητα ανοργανοποίησης της βαφής K2RL, με αρχική συγκέντρωση ίσια με 75 mg/L και 500 mg/L με την χρήση τόσο της φωτοχημικής όσο και της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Οι αντιδράσεις ανοργανοποίησης εκτελέστηκαν σε σχεδόν βέλτιστες τιμές του pH και της συγκέντρωσης του H₂O₂, οι οποίες καθορίστηκαν κατά την εξέλιξη πειραμάτων αποχρωματισμού. Από το σχήμα 8-11 δε γίνεται εμφανές ότι η φωτοχημική αντίδραση, σ' αυτές τις προκαθορισμένες συνθήκες των πειραμάτων, υπερέρχει κατά πολύ συγκρινόμενη με εκείνη της φωτοκαταλυτικής. Η μείωση TOC σε αραιές συγκεντρώσεις (75 mg/L της K2RL) φτάνει σχεδόν το 90% έπειτα από 2 ώρες αντίδρασης, ενώ κατόπιν σταθεροποιείται. Από την άλλη μεριά, σε περισσότερο πυκνές συγκεντρώσεις (500 mg/L της K2RL), η ταχύτητα αποχρωματισμού μέσω της φωτοχημικής διαδικασίας είναι πολύ πιο αργή και επιτυγχάνεται ένα ποσοστό μείωσης του TOC ίσιο με 15% και 76% έπειτα από 2 και 6 ώρες αντίστοιχα. Εντούτοις, αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση του H₂O₂ στο διάλυμα από 1000 mg/L σε 10000 mg/L, οδηγεί σε μια απότομη αύξηση της ταχύτητας ανοργανοποίησης, η οποία πλησιάζει εκείνη της βαφής D-K2RL, των αραιών συγκεντρώσεων (75 mg/L). Ενδεικτικά η μείωση του TOC μετά από 2 ώρες φτάνει το 86% συγκρινόμενη με εκείνη του 90%, των αραιών διαλυμάτων, ενώ εξισώνεται μ' αυτή μετά από 2 και μισή ώρες. Σε αραιά διαλύματα η μείωση του TOC είναι γρήγορη, λόγω της υψηλής παραγωγής των ελευθέρων ριζών. Καθώς η συγκέντρωση της βαφής αυξάνεται και η αρχική συγκέντρωση του H₂O₂ διατηρείται σταθερή, ο ρυθμός ανοργανοποίησης μειώνεται σημαντικά επειδή δεν υπάρχει επάρκεια των ελευθέρων ριζών σε σχέση με τον αριθμό των μορίων της βαφής και υπολειμάτων αυτής κατά την αποικοδόμησή της, για να μπορούν να διατηρήσουν υψηλή την ταχύτητα ανοργανοποίησης. Αυτό αντισταθμίζεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του H₂O₂ στο διάλυμα. Κατά τη φωτοχημική διαδικασία, η οποία

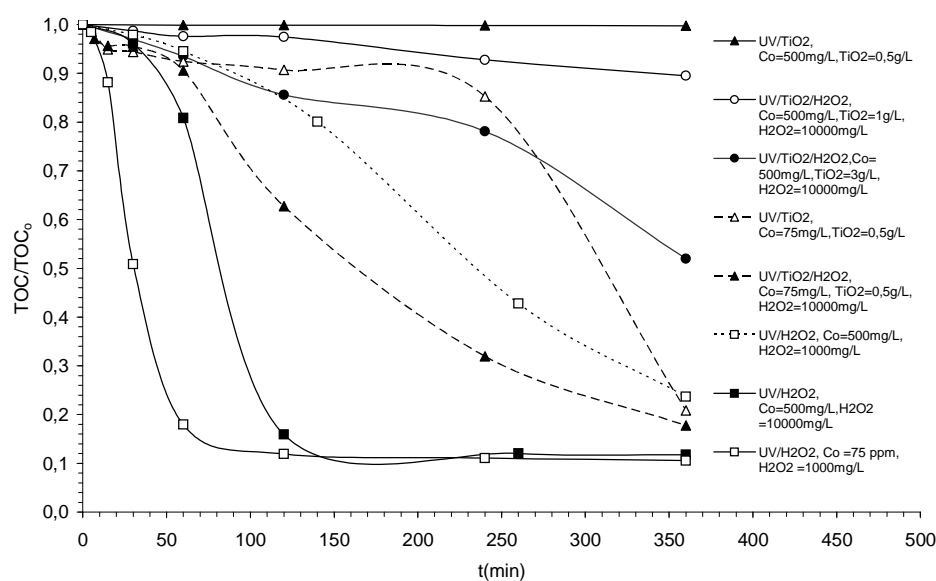
είναι μια ομογενής καταλυτική διαδικασία, οι ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου που παράγονται στο διάλυμα της βαφής, μέσω της κατ' ευθείαν φωτόλυσης του H_2O_2 , αντιδρούν με τμήματα του διασπασθέντος μορίου της βαφής και κατόπιν αποικοδομούν τα ενδιάμεσα αυτά τμήματα πολύ γρήγορα. Η οξειδωση θα πρέπει να συμβαίνει σε περισσότερες θέσεις των μορίων της βαφής ή των ενδιάμεσων τμημάτων αυτών των μορίων. Η οξειδωση είναι πιθανόν πολύ πιο γρήγορη επειδή α) συμβαίνει άμεσα χωρίς την διαδικασία της προσρόφησης-εκρόφησης, και χωρίς την προκαλούμενη φωτοδιέγερση της εκρόφησης β) δεν εμπλέκεται το στάδιο του ανασυνδυασμού το οποίο μειώνει την συγκέντρωση των αποτελεσματικών ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου και γ) η αποτελεσματική συγκέντρωση των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου μπορεί να είναι υψηλότερη, εξ αιτίας της μεγαλύτερης απορρόφησης φωτονίων σ' αυτές τις πειραματικές συνθήκες.

Αναφορικά με την ανοργανοποίηση της βαφής D-K2RL, σχήμα 8-11, μέσω της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, φαίνεται να προχωρά αρκετά αργά, ιδιαίτερα σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις (500 mg/L). Σε αρχική συγκέντρωση της εν λόγω βαφής ίση με 75 mg/L και χωρίς την προσθήκη του H_2O_2 στο διάλυμα της βαφής, η πορεία μείωσης του TOC, που παρατηρείται μέχρι τα 250 min είναι πολύ αργή, εμφανίζοντας ένα χαρακτηριστικό πλατό, ενώ κατόπιν αποκτά σημαντικά γρηγορότερο ρυθμό. Έτσι ενώ στα 250 min η μείωση του TOC είναι μόλις 12%, στα 360 min φτάνει τα 78%. Εντούτοις, ακόμη και σ' αυτό το χρονικό διάστημα, η ταχύτητα της μείωσης του TOC, $(\Delta TOC/TOC_0)/\Delta t$, είναι $0,55 \text{ min}^{-1}$, πολύ πιο αργή δηλαδή από την αντίστοιχη ταχύτητα της φωτοχημικής αντίδρασης, ο οποία είναι $1,4 \text{ min}^{-1}$ στα πρώτα κιάλας 60 min της αντίδρασης. Προσθέτοντας ωστόσο H_2O_2 σε συγκέντρωση ίση με 1000 και 10000 mg/L, επιταχύνεται μεν η ταχύτητα μείωσης του TOC στα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης αλλά, πιθανόν, μετά από 360 min και οι δύο καμπύλες πετυχαίνουν

σχεδόν την ίδια μείωση του TOC ακόμη και με εκείνη της φωτοχημικής αντίδρασης, που φαίνεται άλλωστε και από το ίδιο σχήμα 8-11.

Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις της βαφής D-K2RL (500 mg/L), η φωτοκαταλυτική διαδικασία δε συμβάλλει αποτελεσματικά στην ουσιαστική μείωση του TOC. Χωρίς H₂O₂ και με 0,5 g/L TiO₂ δεν παρατηρείται καμία μείωση του TOC μέσα σε 360 min. Αντιθέτως με την προσθήκη του H₂O₂, συγκέντρωσης 10000 mg/L και περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του TiO₂ στα 1.0 g/L, η μείωση του TOC φτάνει μόλις τα 10% έπειτα από 360 min. Επιπλέον αύξηση της συγκέντρωσης του TiO₂ στα 3 g/L (και 10000 mg/L H₂O₂), το TOC μειώνεται στα 50% έπειτα από 360 min και στα 65% έπειτα από 480 min. Στη φωτοκαταλυτική διαδικασία, η προς το τέλος εμφανιζόμενη επιτάχυνση της αντίδρασης οφείλεται πιθανόν στην φύση του εμπλεκόμενου μηχανισμού της αντίδρασης. Φαινόμενα της ομογενούς καταλυτικής διαδικασίας θεωρούνται μάλλον αμελητέα, έναντι εκείνων της ετερογενούς καταλυτικής διαδικασίας. Η οξειδωση λαμβάνει χώρα σε μια πλευρά της επιφάνειας μέσω μιας ελεύθερης ρίζας του υδροξυλίου. Η οξείδωση ενός προσροφούμενου μορίου βαφής καταλήγει σε ενδιάμεσα τμήματα αυτού, τα οποία υφίστανται περαιτέρω οξείδωση. Η περαιτέρω οξείδωση αυτών των τμημάτων, μπορεί να λάβει χώρα, ενώ αυτά ακόμη βρίσκονται προσροφούμενα στην επιφάνεια, ή και επαναπροσρόφηση αυτών, όταν έχει προηγηθεί εκρόφιση από την επιφάνεια του καταλύτη. Το TOC δε μειώνεται, έως ότου τα αρχικά και τα κατόπιν δημιουργηθέντα ενδιάμεσα τμήματα οξειδωθούν πλήρως προς διοξείδιο του άνθρακα. Η όλη διαδικασία περιπλέκεται επιπλέον μέσω της εκ μέρους του φωτός προκαλούμενης διέγερσης της εκρόφισης και του ανασυνδυασμού του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής. Ο σχηματισμός αυτός μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της συγκέντρωσης της βαφής κατά τη διαδικασία ομογενοποίησής της στο χρόνο t=0. Έτσι, η εμφάνιση του πλατό στα αρχικά στάδια κατά τη μείωση του TOC οφείλεται πιθανόν στον ανασυνδυασμό αυτών των ζευγών κατά τη διάρκεια

αυτής της διαδικασίας. Η προσθήκη του H_2O_2 μειώνει σημαντικά την δημιουργία του πλατό και καθώς το H_2O_2 προσροφά εντονότερα πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, φαίνεται να αυξάνει αισθητά η δημιουργία των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου στην επιφάνεια του TiO_2 , οι οποίες παράγονται σύμφωνα με την αντίδραση 2-13, και να επιταχύνουν κατ' αυτόν τον τρόπο καλύτερη ταχύτητα μείωσης του TOC.

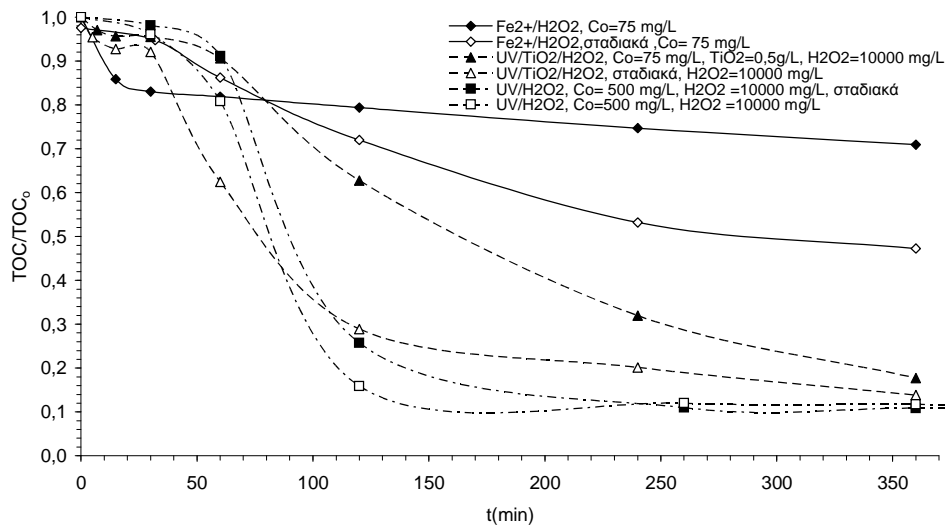


Σχήμα 8-11. Σύγκριση της βαφής K2RL μεταξύ των μεθόδων UV_C/H_2O_2 ($pH=4$) και $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ ($pH=3$).

◆ Με σταδιακή προσθήκη του αντιδραστηρίου

Το αποτέλεσμα της προσθήκης του αντιδραστηρίου σταδιακά σε τακτά χρονικά διαστήματα αντί ολοκλήρου της ποσότητας αυτού στην εκκίνηση της αντίδρασης, μελετήθηκε κατά την ανοργανοποίηση της βαφής D-K2RL, μέσω τριών μεθόδων, UV_C/H_2O_2 , Fenton και $TiO_2/UV_A/H_2O_2$. Τα αντιδραστήρια προστίθενται κατά δόσεις των 10% επί του ολικού ποσού, που προστίθεται συνολικά κατά την αντίδραση. Η σταδιακή προσθήκη συνέβαινε κάθε 35 min

καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Αυτό διαφαίνεται από το σχήμα 8-12, στο οποίο για λόγους σύγκρισης, αντιπαρατίθενται επίσης οι καμπύλες μείωσης του TOC για την ίδια ποσότητα προστιθέμενου αντιδραστηρίου, αλλά ολοκλήρου εξ αρχής.



Σχήμα 8-12. Σύγκριση της χρονικής μεταβολής C/C₀ της βαφής K2RL μέσω UV_C/H₂O₂, pH=4, UV_A/TiO₂/H₂O₂, pH=3 και Fe²⁺/H₂O₂, pH=3 και C₀=75-500 mg/L).

Στο σχήμα 8-12, παρατηρούμε για την αντίδραση Fenton μια πολύ σημαντική βελτίωση στη συνολική μείωση του TOC μετά το πέρας της αντίδρασης. Στην περίπτωση όπου η ποσότητα του H₂O₂ (10000 mg/L H₂O₂) προστίθεται εξ ολοκλήρου στην αρχή της αντίδρασης, η μείωση του TOC μετά από 360 min είναι περίπου μόνο 28%, ενώ, εάν προστεθεί σε δόσεις (1000 mg/L H₂O₂ κάθε 30 min), η αντίστοιχη μείωση του TOC σε 360 min είναι περίπου 55%, δηλ. σχεδόν διπλάσια. Ο γενικός μηχανισμός χρησιμοποιώντας το αντιδραστήριο Fenton, μέσω του οποίου παράγονται οι ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου, εμπεριέχει ένα αριθμό κυκλικών αντιδράσεων, οι οποίες χρησιμοποιούν τα ιόντα τόσο του δισθενούς όσο και του τρισθενούς σιδήρου (Fe²⁺ ή Fe³⁺) σαν καταλύτη για την αποσύνθεση

του H₂O₂. Αυτά τα ιόντα αναδημιουργούνται με το πέρας των κυκλικών αντιδράσεων σύμφωνα με το σχήμα αντιδράσεων (2-43)-(2-49), κεφάλαιο 2.4.2.

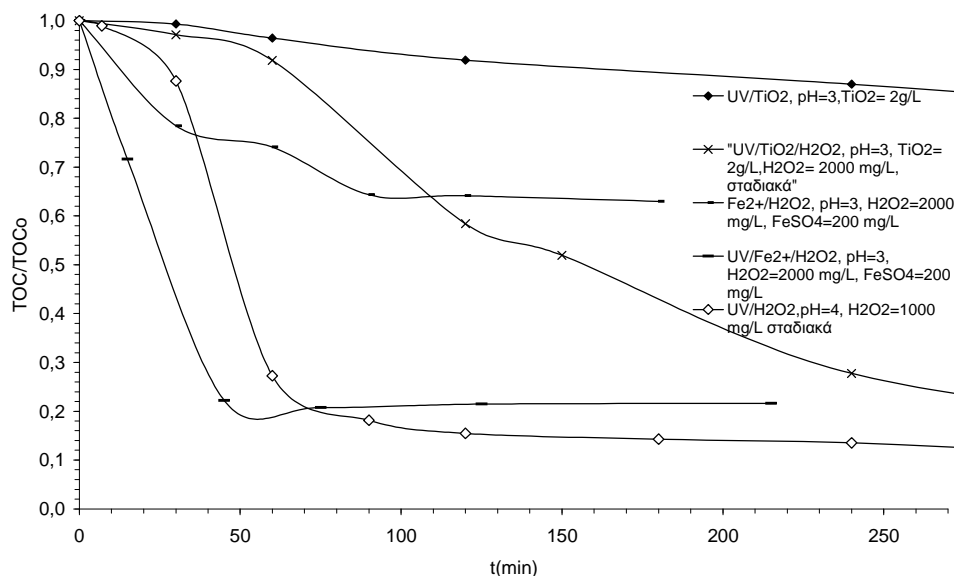
Σε χαμηλό λόγο Fe²⁺/ H₂O₂ (<<1), όπως στην περίπτωση προσθήκης όλου του ποσού του H₂O₂ στην αρχή της αντίδρασης(0,015/1), το H₂O₂ είναι σε αφθονία και αρχικά η αντίδραση 2-43 είναι γρήγορη. Όμως πολύ γρήγορα τα ιόντα Fe²⁺ μετατρέπονται σε ιόντα Fe³⁺ μέσω της αντίδρασης 2-43 και η αντίδραση των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου με το H₂O₂ (δέσμευσης των OH·, αντίδραση 2-49) διεξάγεται γρηγορότερα από την αντίδραση 2-44. Η συγκέντρωση των ιόντων Fe²⁺ είναι χαμηλή επειδή εξαντλούνται πολύ γρήγορα μέσω της αντίδρασης 2-43 και επειδή ο ρυθμός αναδημιουργίας των μέσω των συνδεδεμένων αντιδράσεων 2-45 και 2-46 είναι χαμηλός. Ως εκ τούτου η παραγωγή ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου, μέσω της αντίδρασης 2-43 ελαττώνεται πάρα πολύ εξ αιτίας της έλλειψης των ιόντων Fe²⁺. Σε αντίθεση προς αυτή τη διαδικασία προσθέτοντας το H₂O₂ σταδιακά, η συγκέντρωση των ιόντων Fe²⁺ διατηρείται σε υψηλό επίπεδο στις ενδιάμεσες αλλά και στις τελικές φάσεις της αντίδρασης, που κατά συνέπεια η παραγωγή ελεύθερων ριζών υδροξυλίου βρίσκεται πλέον σε εκτιμητέα επίπεδα καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Ο υψηλότερος ρυθμός μείωσης του TOC στην αρχή της αντίδρασης, στην περίπτωσης προσθήκης ολοκλήρου του ποσού του H₂O₂ εξ αρχής, οφείλεται στην άμεση δημιουργία ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης 2-43.

Όσον αφορά την TiO₂/UV_A/H₂O₂ διαδικασία, σχήμα 8-12, σημειώνεται μεν μια σημαντική βελτίωση δια της σταδιακής προσθήκης του H₂O₂ στα ενδιάμεσα στάδια, αλλά καθώς προχωρά η αντίδραση, η διαφορά μειώνεται αισθητά. Στα 360 min η μείωση του TOC γίνεται 80% και 84% για τις δύο περιπτώσεις αντίστοιχα, στη μια όπου όλη η ποσότητα του H₂O₂ προστίθεται εξ αρχής (10000 mg/L) και στην άλλη σταδιακά (1000 mg/L σχεδόν κάθε περίπου 30 min).

Κατά τη φωτοχημική διαδικασία δεν παρουσιάζονται ουσιαστικές διαφορές μεταξύ των δύο περιπτώσεων, όπως, όταν όλη η ποσότητα αντιδραστηρίου (10000 mg/L) προστίθεται στην αρχή της αντίδρασης ή όταν προστίθεται σταδιακά (1000 mg/L περίπου κάθε 35 min). Η φωτοχημική διαδικασία διεξάγεται πολύ γρήγορα στα αρχικά στάδια της αντίδρασης και προφανώς η παράλληλη πορεία της καμπύλης μείωσης του TOC, προς τον άξονα απεικόνισης του χρόνου, πιθανόν να αποτελεί ένδειξη ύπαρξης ενδιάμεσων δημιουργηθέντων τμημάτων των μορίων της βαφής D-K2RL, χωρίς δυνατότητα ανοργανοποίησης περαιτέρω.

Το σχήμα 8-13, δείχνει μια σύγκριση της ανοργανοποίησης της βαφής CL2RL μέσω τριών διαφορετικών προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων. Συγκρίνοντας τις διαφορετικές μεθόδους μεταξύ των, για συγκέντρωση βαφής ίση με $C_{o,dye} = 200$ mg/L και τιμή του pH ίση με 3, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 8-13, η αντίδραση UVc/Fenton φαίνεται να είναι η καλύτερη όλων, πετυχαίνοντας μείωση του TOC 80% και 78% σε 1 και 1 και ½ h, ενώ αντιθέτως η αντίδραση Fenton μόλις 38% σε 1 και ½ h. Η Φωτοχημική μέθοδος, φαίνεται η αμέσως επόμενη καλύτερη μέθοδος, με την οποία η μείωση του TOC ανέρχεται στο 75% και 84% σε 1 και 2 h αντίστοιχα. Αναφορικά με τη φωτοκαταλυτική μέθοδο, σε όξινο pH υδατικού διαλύματος (τιμή του pH 3), με 2g/L του TiO_2 και συγκέντρωση H_2O_2 ίση με 1000 mg/L, η οποία προστίθεται σταδιακά κάθε ½ h, η ταχύτητα μείωσης του TOC επιταχύνεται στις ενδιάμεσες φάσεις της αντίδρασης, πετυχαίνοντας τελική απόδοση σε 2 h 68%. Μετά από 2 h εμφανίζεται πλάτο και το TOC σε 6 h μειώνεται ελάχιστα ακόμη, φτάνοντας το 75%. Προσθέτοντας μικρότερη ποσότητα καταλύτη, 1g/L TiO_2 , με τις ίδιες κατά τα άλλα πειραματικές συνθήκες (σταδιακή προσθήκη του 1000 mg/L H_2O_2 και pH=3), η μείωση της ταχύτητας του TOC φτάνει, στο ίδιο χρονικό διάστημα, το 70%, ενώ έπειτα καταλήγει σε πλάτο, αν και εξακολουθεί να αυξάνει ελάχιστα ακόμη η απόδοση, φτάνοντας στο 82%, με την διαφορά ότι δεν παρατηρείται βελτίωση στα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης. Σε

πείραμα που διεξήχθη χωρίς την επίδραση του H_2O_2 , η μείωση του TOC με την προσθήκη 2g/L του TiO_2 έφτασε σε 2 h μόλις το 10%.



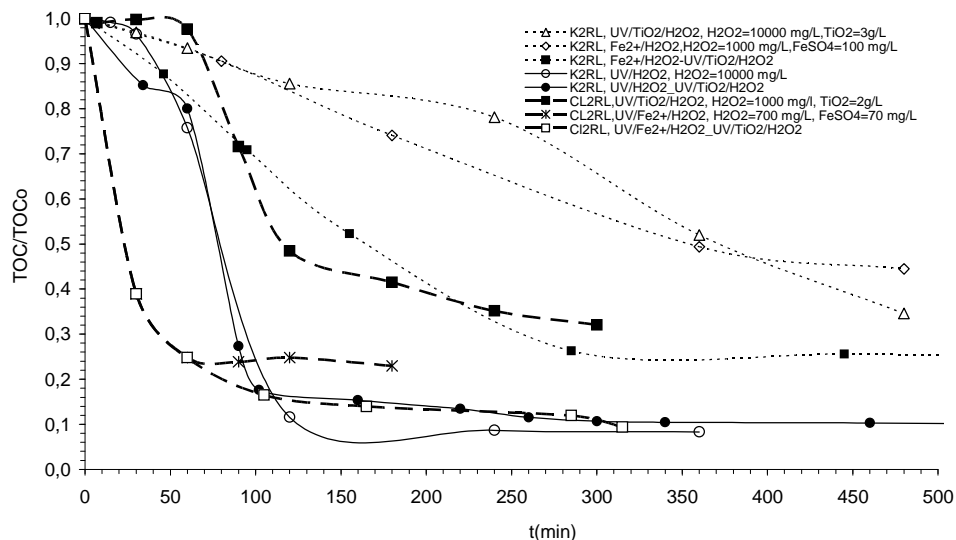
Σχήμα 8-13. Σύγκριση της ανοργανοποίησης της βαφής CL2RL, υπό τις συνθήκες που απεικονίζονται στο σχήμα, μεταξύ των μεθόδων: UV_C/H_2O_2 , $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ και Fe^{2+}/H_2O_2 και $UV_C/Fe^{2+}/H_2O_2$.

8.2 Συνδυασμοί Μεθόδων και σταδιακή ρίψη αντιδραστηρίων

◆ Με σταδιακή προσθήκη του αντιδραστηρίου

Επειδή η μείωση του TOC κατά την φωτοκαταλυτική διαδικασία καθώς και κατά την αντίδραση Fenton είναι αργή, ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις, είναι χρήσιμο να ελέγξουμε το αποτέλεσμα στην ολική μείωση του συνδυάζοντας τις βασικές διαδικασίες μεταξύ των και μάλιστα υπό σταδιακή ρίψη του αντιδραστηρίου. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 8-14, για αρχική συγκέντρωση της βαφής D-K2RL ίση με 500 mg/L και της βαφής CL2RL ίση με 200 mg/L. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται επίσης η μείωση του TOC για κάθε μια από τις βασικές διαδικασίες ξεχωριστά.

Εξετάζοντας μεμονωμένα τα διαλύματα των βαφών K2RL και CL2RL με την μέθοδο της φωτοκατάλυσης, η μέθοδος όπως είναι προφανές από το σχήμα 8-14 δεν είναι αποτελεσματική στην μείωση του TOC. Συγκεκριμένα στο διάλυμα της βαφής K2RL μετά από 360 και 480 min το TOC μειώνεται μόνο 46% και 64% αντιστοίχως και αυτό επιτυγχάνεται κατόπιν αύξησης της ποσότητας του καταλύτου σε 3 g/L και της συγκέντρωση του H₂O₂ σε 10000 mg/L. Ωστόσο, με την ίδια μέθοδο και σε διάλυμα της βαφή CL2RL και ποσότητα καταλύτου 2 g/L, η παρατηρούμενη μείωση του TOC σε διάστημα 5 ωρών φτάνει το 64%, ποσοστό ίδιο με εκείνο της βαφής K2RL που επιτυγχάνεται όμως έπειτα από 8 ώρες. Αντίθετα, η φωτοχημική μέθοδος και για την βαφή K2RL είναι πολύ αποτελεσματική αφού η μείωση του TOC με ποσοστό 86% επιτυγχάνεται έπειτα από περίπου 150 min. Παρόλα αυτά, σε διάλυμα της βαφής K2RL, συνδυάζοντας (υπό σταδιακή ρίψη του αντιδραστήριου σε κάθε μέθοδο ξεχωριστά) τη φωτοχημική και τη φωτοκαταλυτική αντίδραση (προηγείται η φωτοχημική) σχήμα 8-14, δεν παρουσιάζεται αισθητή βελτίωση στην συνολική μείωση του TOC, η καμπύλη σταθεροποιείται περίπου στα 88% μετά από περίπου 250 min. Ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός δεν είναι ικανός να μειώσει περαιτέρω το TOC.



Σχήμα 8-14 . Σύγκριση μεταξύ UV_C/H_2O_2 , $UV_C/H_2O_2 - UV_A/TiO_2/H_2O_2$, $(UV_C)Fe^{2+}/H_2O_2$ και $(UV_C)Fe^{2+}/H_2O_2 - UV_A/TiO_2/H_2O_2$ μεθόδων σε pH=3-4, με $C_{oK2RL} = 500 \text{ mg/L}$ και $CL2RL = 200 \text{ mg/L}$).

Συνδυάζοντας την αντίδραση Fenton και την $TiO_2/UV_A/H_2O_2$ μέθοδο για την βαφή K2RL (και υπό σταδιακή ρίψη του αντιδραστήριου σε κάθε μέθοδο ξεχωριστά), σχήμα 8-14, τόσο η συνολική μείωση, όσο και η ταχύτητα μείωσης του TOC αυξάνεται. Ο συνδυασμός των δύο αυτών μεθόδων επιτυγχάνει συνολική μείωση του TOC 76% μετά από 360 min, ενώ εξακολουθεί να μειώνεται περαιτέρω. Να σημειωθεί ότι για την αντίδραση Fenton και την $TiO_2/UV_A/H_2O_2$ μέθοδο ξεχωριστά (και για την ίδια βαφή K2RL), παρατηρείται μετά από 360 min συνολική μείωση του TOC 52% και 46% αντίστοιχα. Επίσης ακόμη και μετά από 480 min, οι δύο αυτές μέθοδοι μεμονωμένα, καταφέρνουν μια συνολική μείωση του TOC που ανέρχεται στα 56% και 66% αντίστοιχα. Εξετάζοντας ωστόσο την CL2RL βαφή μέσω της $UV_C/Fenton$ αντίδρασης, τα αποτελέσματα είναι αρκετά ενθαρυντικά με ένα ποσοστό του 76% που επιτυγχάνεται για χρονικό διάστημα λίγο περισσότερο από 1 h, καταλήγοντας

ωστόσο σε πλατό ακόμη και για τις επόμενες 3 ώρες. Επίσης ο συνδυασμός UV_C/Fenton-Φωτοκατάλυσης (με σταδιακή ρίψη του αντιδραστηρίου και εδώ) και στην περίπτωση της CL2RL βαφής δεν φαίνεται να παρουσιάζει αισθητή βελτίωση στην συνολική μείωση του TOC, αφού η καμπύλη σταθεροποιείται περίπου στα 82% σε 2 ώρες ακόμη και στις επόμενες 5 ώρες. Η συμβολή του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού κατά τον συνδιασμό των δύο μεθόδων και εδώ δεν επιφέρει μια ιδιαίτερη μείωση του TOC.

8.3 Επίδραση των Αλάτων

♦ Συγκέντρωση ιόντων Cl⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ και H₂PO₄⁻

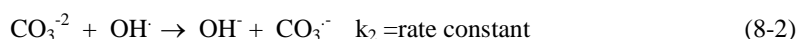
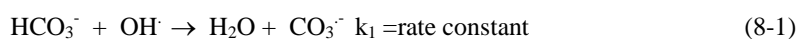
Η προσθήκη των ιόντων Cl⁻, CO₃²⁻, HCO₃³⁻, SO₄²⁻, H₂PO₄⁻ και NO₃⁻, στο διάλυμα της βαφής PNH που εξετάζεται, έχει μια αρνητική επίπτωση στον ρυθμό αποχρωματισμού. Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, τόσο της μεθόδου Fenton όσο και εκείνων της Fenton-like, βρέθηκε ότι, κατά τον αποχρωματισμό του διαλύματος της βαφής, τη μέγιστη παρεμπόδιση παρουσιάζει το Na₃PO₄ (0,1M). Αντίστοιχες συγκεντρώσεις ιόντων χλωρίου, όμως, δείχνουν να εμποδίζουν τον αποχρωματισμό μόνο σε υψηλές και πολύ λιγότερο σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Μικρότερη ωστόσο όλων είναι η επίδραση των νιτρικών και θειικών ιόντων, σε οποιαδήποτε συγκέντρωση στον αποχρωματισμό. Αντίθετα η παρεμπόδιση των ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων (μη λαμβανομένου υπόψη των φωσφορικών ιόντων), σχετικά με τα άλλα ιόντα είναι ισχυρότερη τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

8.3.1 Ταχύτητα αποχρωματισμού

8.3.1.1 Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής Procion Navy Hexl (PNH)

Η επίδραση προσθήκης διαφορετικών αλάτων στην κινητική αποχρωματισμού εξετάστηκε επίσης για την μέθοδο Fenton και για ένα αλάτι, του NaCl. Κατόπιν η επίδραση του NaCl, μαζί με κάποιων άλλων, συγκρίθηκε επίσης και στις τρεις μεθόδους που εξετάστηκαν δηλαδή της H_2O_2/UV_C , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV_C$ και TiO_2/UV_A . Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν NaCl, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $NaNO_3$ και Na_3PO_4 . Τα πρώτα τέσσερα άλατα προστίθενται σε διαλύματα προς βελτίωση της σταθερότητας του χρώματος ευρέως στο εμπόριο. Το NaCl προστίθεται, προκειμένου τα ιόντα του νατρίου να εξουδετερώσουν το αρνητικό φορτίο των ιόνων. Το Na_2CO_3 προστίθεται, για να ανυψώσει το pH στην επιθυμητή τιμή 10.5 προς 11, στην οποία έκταση που κινείται η αντίδραση μεταξύ βαφής τύπου reactive και μορίων των ιόνων είναι πιο αποτελεσματική. Σε ανοιχτά χρώματα προστίθεται μόνο Na_2CO_3 , ενώ σε σκούρα χρώματα χρησιμοποιούνται και τα δύο, NaOH και Na_2CO_3 .

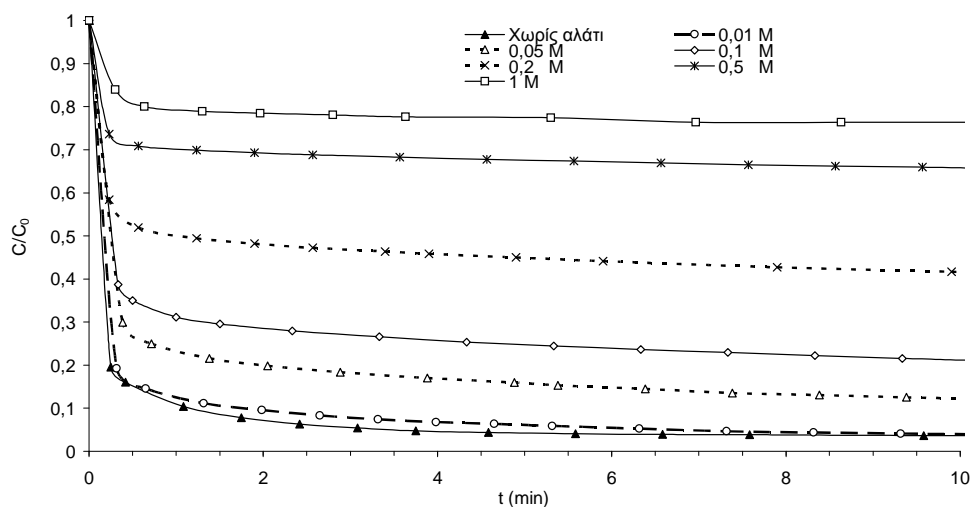
Τα ανιόντα Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- and $H_2PO_4^-$, θεωρείται ότι λειτουργούν σαν δεσμευτές των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της συγκέντρωσής των στο διάλυμα [221]. Το αποτέλεσμα μπορεί να είναι η παραγωγή δευτερευόντων ελευθέρων ριζών, οι οποίες έχουν πολύ χαμηλότερο οξειδωτικό δυναμικό απ' ότι οι ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου. Για παράδειγμα τα ιόντα HCO_3^- , CO_3^{2-} , θεωρητικά αντιδρούν με μία ελεύθερη ρίζα του υδροξυλίου, καταλήγοντας σε $CO_3^{\cdot-}$ μέσω των κάτωθι αντιδράσεων:



Επιπροσθέτως, στη μέθοδο της φωτοκατάλυσης, αυτά τα ανιόντα δεσμεύουν H^+ και επίσης επεμβαίνουν στην διαδικασία προσρόφησης της βαφής και μεταβάλλουν την φόρτιση της επιφάνειας του καταλύτη, κάτι που από την πλευρά του επηρεάζει την προσρόφηση της βαφής.

♦ **προσθήκη αλάτων στις $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ και $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$**

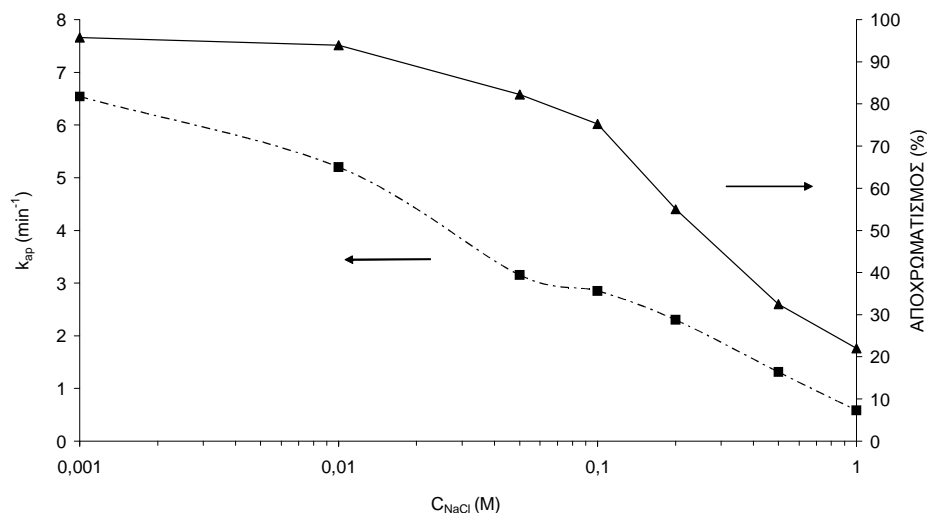
Το σχήμα 8-15 δείχνει την επίδραση προσθήκης του NaCl στην ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής PNH, μέσω της αντιδράσεως Fenton. Μπορεί να σημειωθεί ότι ο ρυθμός αποχρωματισμού επηρεάζεται δυσμενώς από την προσθήκη ιόντων χλωρίου. Ο ρυθμός αποχρωματισμού ελαττώνεται, καθώς η συγκέντρωση του NaCl αυξάνεται. Η επίδραση είναι σχεδόν γραμμική σε σχέση με την k_{ap} .



Σχήμα 8-15. Επίδραση της προσθήκης NaCl στην ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής PNH μέσω της αντιδράσεως Fenton ($\text{pH}=3$, $C_{0,\text{FeSO}_4}=C_{0,\text{H}_2\text{O}_2}=100 \text{ mg/L}$, $C_{0,\text{PNH}}=75 \text{ mg/L}$).

Όπως γίνεται φανερό από το σχήμα 8-16, η φαινόμενη σταθερά κατά την αρχή της αντίδρασης, k_{ap} , μειώνεται από 6.6 min^{-1} (0.01 M NaCl) στο 0.8 min^{-1} (1 M NaCl). Η

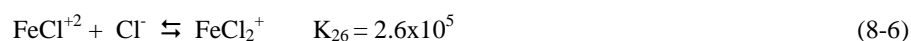
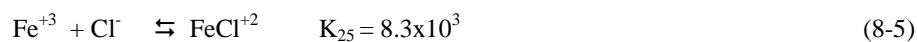
επίδραση του NaCl στην % αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού εντός 5 min, απεικονίζεται επίσης στο σχήμα 8-16 και είναι το ίδιο ισχυρή.



Σχήμα 8-16. Επίδραση της προσθήκης NaCl στην k και στην % απόδοση αποχρωματισμού σε $t=5min$, της βαφής PNH μέσω της αντίδρασης Fenton ($pH=3$, $C_{0,FeSO_4}=C_{0,H_2O_2}=100\text{ mg/L}$, $C_{0,PNH}=75\text{ mg/L}$).

Αρχικώς, μέχρι 0.010 M NaCl, η ποσοστιαία (%) αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού εντός πέντε λεπτών (5 min) δεν αλλάζει αισθητά. Μετά από 0.010 M NaCl, και ιδιαίτερα μετά από 0.10 M NaCl, η των 5 min % αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού πέφτει από μια αρχική τιμή γύρω στο 96%, σε μια τελική τιμή του μόλις 21% με 1 M NaCl. Μπορεί να σημειωθεί ότι συγκεντρώσεις του NaCl που χρησιμοποιούνται στο εμπόριο, εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις των βαφών που χρησιμοποιούνται στα διαλύματα. Έτσι, για συγκέντρωση βαφής των 75 mg/L, αυτές κυμαίνονται από 0.5% μέχρι 2%, οι οποίες εκτείνονται από 0.17 M μέχρι 0.50 M αντιστοίχως. Γι αυτό είναι προφανές, ότι το NaCl, σ' αυτή την έκταση των συγκεντρώσεων, μπορεί να μειώσει σημαντικά την αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού.

Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί, μέσω της επίδρασης των ιόντων Cl^- στη συγκέντρωση ισορροπίας των ιόντων Fe^{+2} και Fe^{+3} στο διάλυμα [202,222] και τα οποία ιόντα είναι απαραίτητα για την παραγωγή ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, μέσω των κυκλικών αντιδράσεων 2-44 μέχρι 2-49. Τα ιόντα Cl^- αντιδρούν με εκείνα του Fe^{+2} και του Fe^{+3} στο διάλυμα μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων οι οποίες είναι αντιδράσεις ισορροπίας:



Σύμφωνα με τις πιο πάνω πέντε αντιδράσεις ισορροπίας 8-3 μέχρι 8-7 τα ιόντα χλωρίου ωθούν την ισορροπία προς τα δεξιά μειώνοντας τη συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων του Fe^{+2} και του Fe^{+3} στο διάλυμα. Ωστόσο, η σταθερά ισορροπίας των αντιδράσεων 8-5 και 8-6 είναι από 3 έως περίπου 5 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη απ' ό,τι η αντίστοιχη των εξισώσεων 8-3 και 8-4. Ως εκ τούτου, η συγκέντρωση των ιόντων Fe^{+3} στο διάλυμα μειώνεται σε μια μεγαλύτερη έκταση απ' ό,τι εκείνη των ιόντων του Fe^{+2} . Τα ιόντα του Fe^{+3} είναι απαραίτητα προς αναγέννηση των ιόντων του Fe^{+2} μέσω των αντιδράσεων 2-46, 2-47 και 2-49 και τα ιόντα του Fe^{+2} με την σειρά τους δημιουργούν τις ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου μέσω της εξίσωσης 2-44. Γι αυτό, το τελικό αποτέλεσμα από την προσθήκη των ιόντων Cl^- , είναι η μείωση της συγκέντρωσης των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου. Αυτό επίσης εξηγεί, γιατί στα πρώτα δευτερόλεπτα της αντίδρασης αποχρωματισμού ο αποχρωματισμός είναι γρήγορος, ενώ κατόπιν μειώνεται. Στα πρώτα δευτερόλεπτα, μετά την προσθήκη του H_2O_2 , υπάρχουν ελεύθερα ιόντα Fe^{+2} από το FeSO_4 , έτσι η αντίδραση είναι

πολύ γρήγορη. Εν τούτοις, καθώς καταναλώνονται γρήγορα και η αναγέννησή των είναι αργή, εξ αιτίας της μείωσης της συγκέντρωσης ιόντων Fe^{+3} η αντίδραση επιβραδύνεται πολύ γρήγορα. Αυτό είναι εμφανές στο σχήμα 8-16, από την οποία μπορεί να φανεί ότι οι ταχύτητες αποχρωματισμού είναι σχεδόν οι ίδιοι στα πρώτα δευτερόλεπτα της αντίδρασης για όλες τις συγκεντρώσεις του NaCl, ενώ κατόπιν όλες μειώνονται, και μάλιστα ξέχωρα μεταξύ των, εξαιτίας των διαφορετικών συγκεντρώσεων του NaCl.

Τα σχήματα 8-17α και 8-17β δείχνουν την επίδραση και των έξι ανιόντων, δηλαδή Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- και H_2PO_4^- , στο ρυθμό αποχρωματισμού σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, 0.010 M και 0.100 M. Όλα τα ανιόντα επηρεάζουν την ταχύτητα αποχρωματισμού δυσμενώς αλλά σε διαφορετικό βαθμό. Ο πίνακας 8-1 δείχνει την πεντάλεπτη διάρκεια (5 min) της αντίδρασης όπως και το ποσοστό (%) μείωσης του αποχρωματισμού. Η τάση είναι κάπως διαφορετική σε χαμηλή συγκέντρωση του ανιόντος (0.010 M), συγκρινόμενη με εκείνη της υψηλότερης συγκέντρωσης (0.100 M). Σε 0.010 M η παρεμπόδιση κατά αύξουσα σειρά του ποσοστού αποχρωματισμού σε διάστημα 5 min, από τα έξι ιόντα είναι η εξής:

Προς την μικρότερη παρεμπόδιση: $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$

Ενώ για υψηλότερη συγκέντρωση άλατος 0.100 M η σειρά του ποσοστού αποχρωματισμού σε διάστημα 5 min, από τα έξι ιόντα είναι η εξής:

Προς την μικρότερη παρεμπόδιση: $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$

Να σημειωθεί ότι τα ιόντα φωσφόρου παρεμποδίζουν πλήρως (100%) τον αποχρωματισμό της βαφής σε υψηλή συγκέντρωση άλατος, ενώ ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση άλατος η παρεμπόδιση είναι πολύ ισχυρή (87.9%). Τα ιόντα Cl^- δείχνουν μια ισχυρή παρεμπόδιση στον αποχρωματισμό με 0.100 M (21.5%), η οποία έρχεται δεύτερη

κατά σειρά μετά τα ιόντα φωσφόρου, σε χαμηλές όμως συγκεντρώσεις παρεμποδίζουν σε σχέση με τα άλλα ανιόντα πολύ λίγο. Η παρεμπόδιση από θειικά και νιτρικά ιόντα είναι μάλλον ασθενής και στις δύο συγκεντρώσεις 0.100 M and 0,010 M. Η επίδραση παρεμπόδισης των ιόντων CO_3^{-2} και HCO_3^- (εκτός της φωσφορικής ρίζας) σχετικά με τα άλλα ανιόντα είναι υψηλότερη και στις δύο συγκεντρώσεις, 0.010 M και 0.100 M.

Τα ιόντα HCO_3^- και CO_3^{-2} , δεν είναι γνωστό ότι δημιουργούν σύμπλοκα ούτε με κατιόντα του Fe^{+2} ούτε με του Fe^{+3} . Ως εκ τούτου, ο κύριος μηχανισμός για την δράση παρεμπόδισης των στην ταχύτητα αποχρωματισμού, μάλλον οφείλεται στο φαινόμενο δέσμευσης των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου που περιγράφεται μέσω των εξισώσεων 8-1 και 8-2. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των ιόντων Fe^{+2} και H_2O_2 διατηρούνται οι ίδιες σ' όλα τα πειράματα, ενώ εξετάζοντας τον πίνακα 8-1 σημειώνουμε ότι, αυξάνοντας την συγκέντρωση των ιόντων HCO_3^- και CO_3^{-2} από 0.010 M στο 0.100 M, η επίδραση του ανιόντος HCO_3^- στο ρυθμό αποχρωματισμού είναι μεγαλύτερη συγκρινόμενη προς εκείνη του ιόντος CO_3^{-2} . Αυτά τα δύο ανιόντα συνυπάρχουν σε ισορροπία στα υδατικά διαλύματα. Σε όξινο pH, αυξάνοντας την συγκέντρωση των ιόντων CO_3^{-2} , η αντίδραση τείνει προς τ' αριστερά μετατρέποντας μέρος των ιόντων CO_3^{-2} σε ιόντα HCO_3^- . Η συγκέντρωση του Na_2CO_3 που χρησιμοποιείται ευρέως στο εμπόριο για συγκεντρώσεις βαφής περίπου 100 mg/L, κυμαίνεται από 1000 mg/L στο 10000 mg/L, το οποίο αντιστοιχεί από 0.010 M μέχρι 0.10 M. Έτσι διαφαίνεται ότι ακόμη και μικρή ποσότητα του Na_2CO_3 αρκεί για μέτριο αποτέλεσμα στην αποτελεσματικότητα.

Τα ιόντα SO_4^{-2} αναφέρεται ότι δημιουργούν σύμπλοκα και με τα δύο είδη ιόντων σιδήρου, με τα του Fe^{+2} και του Fe^{+3} [221], όπως επίσης ότι δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου [204]. Οι αντιδράσεις είναι οι εξής:





Επιπροσθέτως, σε ένα όξινο pH μπορούν να λάβουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις ισορροπίας :



Η παραγόμενη ρίζα HSO_4^- μπορεί, επίσης, να αντιδράσει με ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου [207,212,222,223]:

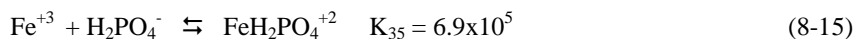
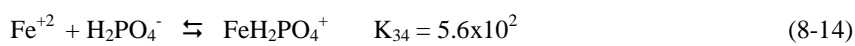


Η επίδραση των ιόντων SO_4^{-2} στο ρυθμό αποχρωματισμού είναι πολύ μικρή. Σε συγκέντρωση 0.100 M, τα ιόντα SO_4^{-2} δεν επιβραδύνουν την αντίδραση αποχρωματισμού στην εξίσωση 8-12, ενώ σε μία πολύ υψηλότερη συγκέντρωση, ίση με 0.100 M, το % αποχρωματισμού σε διάστημα 5 min μειώνεται μόνο κατά 4%. Ως εκ τούτου οι αντιδράσεις 8-8 μέχρι 8-11 δε συμβάλουν μάλλον σημαντικά, ούτε προς την μείωση συγκεντρώσεων ιόντων Fe^{+2} και Fe^{+3} , ούτε στη δέσμευση των ελεύθερων ριζών του υδροξυλίου.

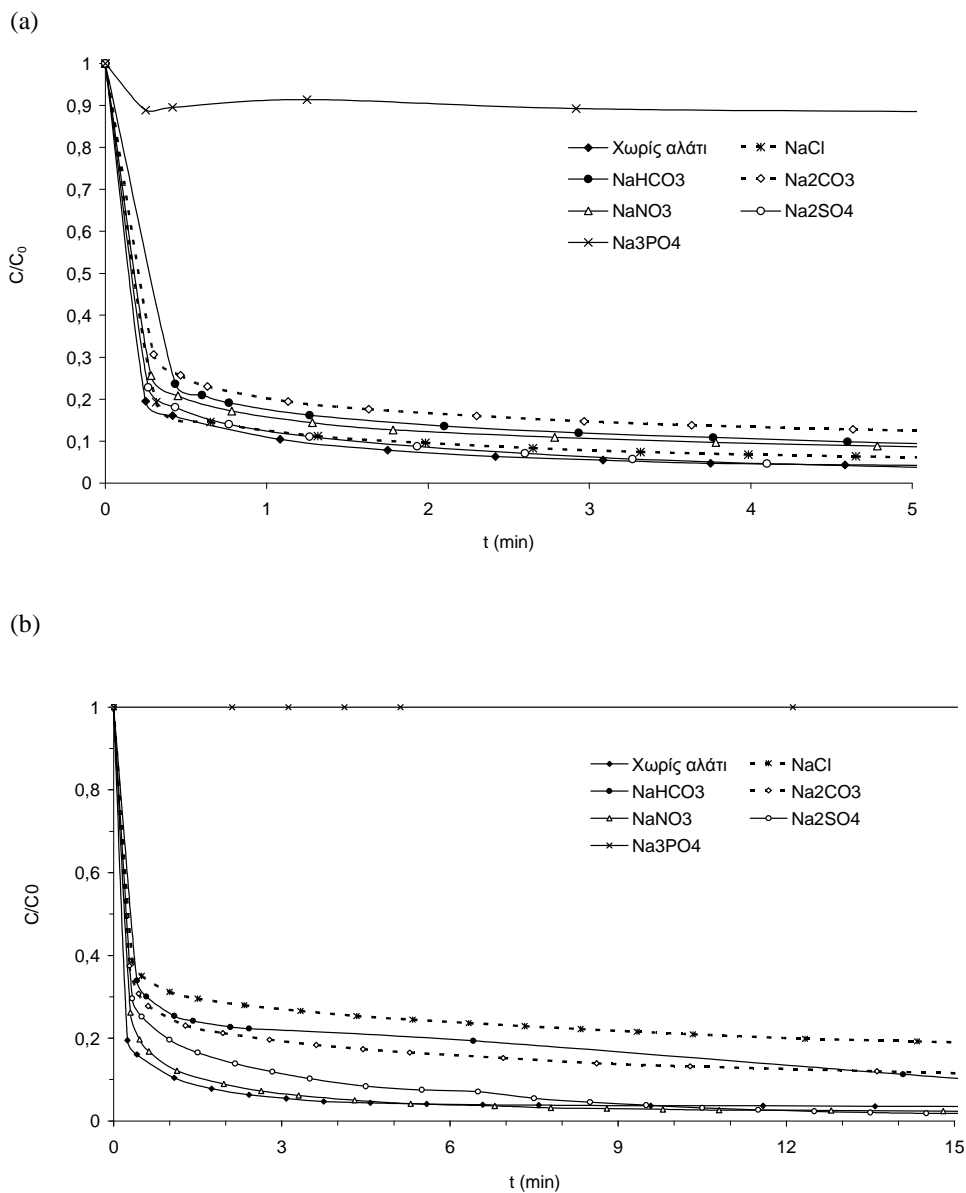
Χαλάτι/ανιόν	Χωρίς αλάτι	HCO_3^-	CO_3^{-2}	SO_4^{-2}	Cl^-	NO_3^-	H_2PO_4^-
0.010 M	95.8	90.6 (-5.4%)	87.6 (-8.5%)	96.2 (0)	94 (-1.9%)	91.2 (-4.8%)	11.6 (-87.9%)
0.100 M	95.8	79.4 (-17.1%)	83.2 (-13.2%)	92.0 (-4.0%)	75.2 (-21.5%)	95.6 (0)	0 (-100%)

Πίνακας 8-1. 5 min διάρκεια αντίδρασης για κάθε τύπο ανιόντος και % μείωση του αποχρωματισμού σε συγκεντρώσεις 0,01 και 0,1 M του κάθε άλατος.

Τα ιόντα NO_3^- δεν είναι γνωστά για τη δημιουργία συμπλόκων, με ιόντα Fe^{+2} αλλά ούτε και με εκείνα του Fe^{+3} . Εν τούτοις, δεσμεύουν ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου [224]. Ωστόσο, η επίδραση παρεμπόδισης των ιόντων NO_3^- (πίνακας 8-1) είναι πολύ μικρή, και μαζί με τα ιόντα SO_4^{2-} , η πιο μικρή όλων των ιόντων που μελετήθηκαν. Παρόλα αυτά, η παρεμπόδιση που μετρήθηκε από τα ιόντα του φωσφόρου είναι πολύ ισχυρή. Σε $\text{pH}=3$, η παρουσία του ιόντος H_2PO_4^- στο διάλυμα είναι η επικρατέστερη [225]. Η παρεμπόδιση ανέρχεται στο 87 % (από 95% η απόδοση αποχρωματισμού φτάνει μόλις το 12%) σε 0.010 M και 100% σε 0.100 M. Έχει αναφερθεί δέσμευση ελεύθερων ριζών υδροξυλίου από το H_2PO_4^- , όπως επίσης και η δημιουργία ισχυρών συμπλόκων με τα ιόντα Fe^{+2} και Fe^{+3} [226]:

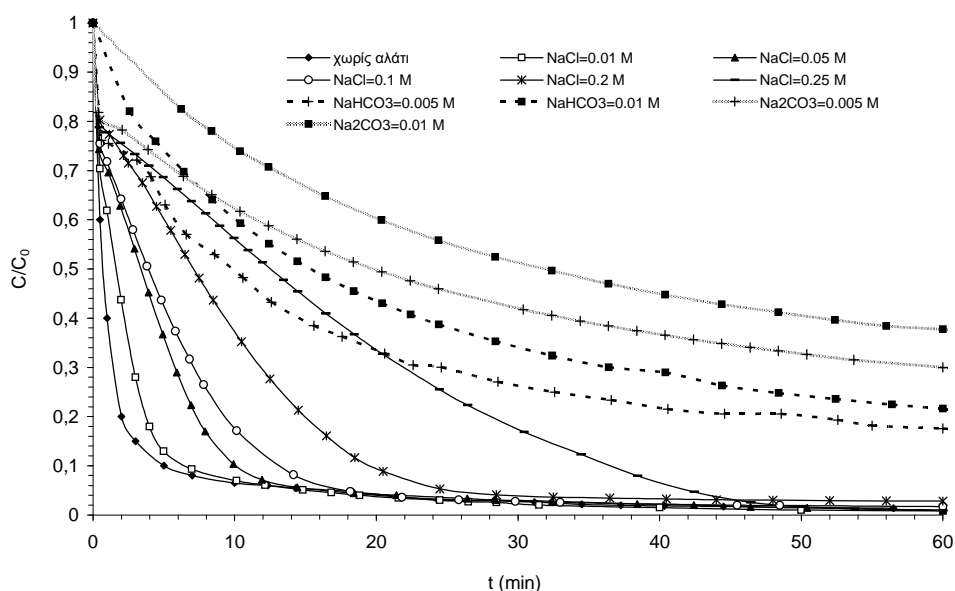


Το φαινόμενο δημιουργίας συμπλόκων, που διαφαίνεται από την μεγάλη σταθερά ισορροπίας για τις πιο πάνω αντιδράσεις, είναι πολύ ισχυρό και ως εκ τούτου στο διάλυμα, μειώνονται κατά πολύ οι συγκεντρώσεις των ελεύθερων ιόντων Fe^{+2} και Fe^{+3} , σχεδόν στο μηδέν, και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την συγκρατημένη παραγωγή ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου.



Σχήμα 8-17. Επίδραση των έξι ιόντων (Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- και H_2PO_4^-), στην ταχύτητα αποχρωματισμού μέσω της αντίδρασης Fenton, σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων (a) 0.01 M και (b) 0.1 M ($\text{pH}=3$, $C_{0,\text{FeSO}_4}=C_{0,\text{H}_2\text{O}_2}=100 \text{ mg/L}$, $C_{0,\text{PNH}}=75 \text{ mg/L}$)

Το σχήμα 8-18 δείχνει την επίδραση της προσθήκης ιόντων διαφόρων ποσοτήτων, όπως Cl^- (από NaCl), CO_3^{2-} (από Na_2CO_3) και HCO_3^- (από NaHCO_3) στην ταχύτητα αποχρωματισμού διαλύματος της βαφής PNH, συγκέντρωσης 200 mg/L μέσω της αντίδρασης Fenton-like. Η μοριακή συγκέντρωση αυτών των ιόντων, όπως δείχνει το σχήμα 8-18, θεωρείται ότι βρίσκεται στα τυπικά όρια συγκεντρώσεων που χρησιμοποιεί η βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας.



Σχήμα 8-18. Επίδραση αλάτων κατά τον αποχρωματισμό της βαφής PNH μέσω της αντίδρασης Fenton-like ($C_{0,\text{PNH}}=200$ mg/L; $C_{0,\text{H}_2\text{O}_2}=2000$ mg/L; $C_{0,\text{FeCl}_3}=1000$ mg/L; $\text{pH}=3$)

Δύο σημεία είναι προφανή από το σχήμα 8-18:

(1) Στις ίδιες συγκεντρώσεις αυτών των τριών ειδών ιόντων (0,01 M), τα HCO_3^- και τα CO_3^{2-} ιόντα (ιδιαίτερα αυτά των CO_3^{2-} , παρεμποδίζουν αισθητά την ταχύτητα αποχρωματισμού, ενώ απαιτούνται σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων Cl^- , για να μειώσουν σημαντικά αυτήν.

(2) Προσθέτοντας τα ιόντα Cl^- στο διάλυμα, η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού (όπως αποδίδεται μέσω του λόγου C/C_0), εξομοιώνεται με την αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού διαλυμάτων χωρίς την προσθήκη ιόντων Cl^- , σε χρονικό διάστημα 10 με 45 min, ανάλογα με τη συγκέντρωση των ιόντων Cl^- στο διάλυμα. Αντίθετα η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού διαλυμάτων που περιέχουν είτε CO_3^{2-} είτε HCO_3^- , δε δείχνει παρόμοια συμπεριφορά. Ως εκ τούτου είναι προφανές, ότι ιόντα CO_3^{2-} και HCO_3^- μειώνουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού, ενώ αυτά των Cl^- επιφέρουν μια μικρότερης έκτασης μείωση και αυτή μόνο στα αρχικά στάδια της αντίδρασης

◆ **προσθήκη αλάτων στις $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ και TiO_2/UV**

Το σχήμα 8-19 δείχνει την επίδραση προσθήκης NaCl (0.100 M), σε διάλυμα της βαφής PNH συγκέντρωσης 75 mg/L κατά τον αποχρωματισμό του διαλύματος, χρησιμοποιώντας τις τρεις βασικές μεθόδους, δηλαδή την $\text{UV}_C/\text{H}_2\text{O}_2$, την $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ και την TiO_2/UV_A . Η εξέταση έγινε μόνο για το NaCl , προκειμένου να συγκριθεί το φαινόμενο παρεμπόδισης του NaCl στις τρεις αυτές μεθόδους, με όλες τις παραμέτρους του συστήματος σε βέλτιστες τιμές, που καθορίστηκαν προηγουμένως. Επίσης, οι καμπύλες C/C_0 έναντι του t , στην περίπτωση όπου δεν προστίθεται αλάτι, αναπαράγονται και απεικονίζονται πάλι για λόγους σύγκρισης. Μπορεί να σημειωθεί ότι, για την μέθοδο Fenton(κατά την σύγκριση με 0 M NaCl), όπως ήδη συζητήθηκε νωρίτερα, υπάρχει μέτρια παρεμπόδιση στην % αποτελεσματικότητα του αποχρωματισμού, η οποία μειώνεται στο 21.5% μετά 5 min και στο 18% μετά 10 min. Εν τούτοις στα πρώτα στάδια της αντίδρασης (30 sec), η παρεμπόδιση δεν είναι αποδεικτική. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η σταθερά ισορροπίας για τις αντιδράσεις 8-3 και 8-4 είναι πολύ μικρότερη απ' ό τι η αντίστοιχη για τις αντιδράσεις 8-5 και 8-6. Γι αυτό στα πολύ πρώτα στάδια της αντίδρασης, ο Fe^{+2} καταναλώνεται πολύ γρήγορα, κυρίως για την παραγωγή ελευθέρων ριζών υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης 2-44, ενώ η δημιουργία

συμπλόκων μεταξύ ιόντων Fe^{+2} και ανιόντων Cl^- είναι περιορισμένη και ως εκ τούτου η επίδραση στην παραγωγή των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου είναι περιορισμένης έκτασης. Παρόλα αυτά, καθώς η αντίδραση εξελίσσεται, η αναδημιουργία των καταναλωθέντων όντων Fe^{+2} από τα όντα Fe^{+3} μέσω των αντιδράσεων 2-46 και 2-47, είναι πολύ αργή, εξ αιτίας της ισχυρής δημιουργίας συμπλόκων των όντων Fe^{+3} με τα όντα Cl^- μέσω των αντιδράσεων 8-5 και 8-6.

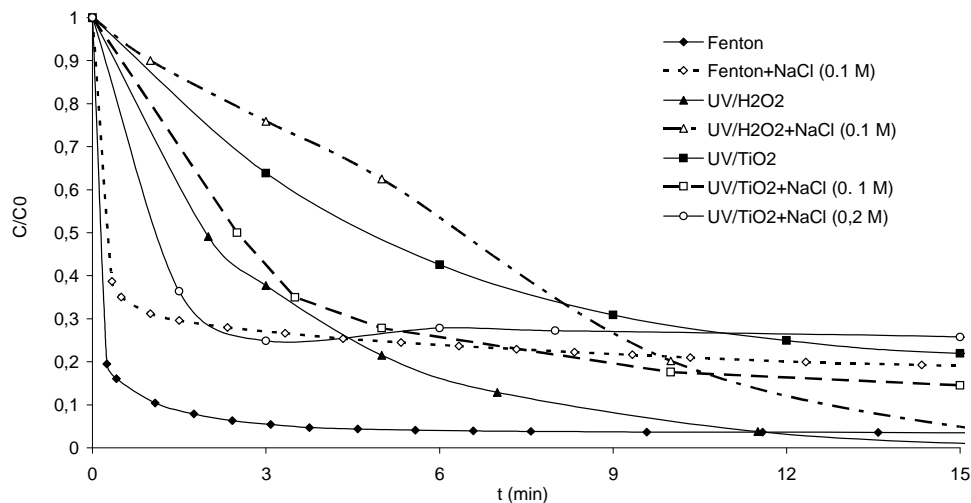
Στη μέθοδο $\text{UV}_C/\text{H}_2\text{O}_2$, το φαινόμενο παρεμπόδισης ευνοείται μέχρι σε χρονικό διάστημα 7-8 min. Πέρα απ' αυτόν τον χρόνο, οι δύο καμπύλες επικαλύπτονται. Σε 5 min, το ποσοστό % αποτελεσματικότητας αποχρωματισμού μειώνεται (λαμβάνομένου υπόψη του 0% NaCl) στο 55%, μετά από 10 min στο 13% και μετά από 15 min μειώνεται μόλις στο 0.4%. Η ταχύτητα αποχρωματισμού και στις δύο περιπτώσεις, με και χωρίς προσθήκη του NaCl , μετά από 15 min εξομοιώνεται. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο φαινόμενο δέσμευσης των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου από τα όντα Cl^- [207,224]. Επιπροσθέτως τα όντα Cl^- πέραν της δημιουργίας συμπλόκων μέσω των αντιδράσεων 8-3 μέχρι 8-7, οι οποίες αποτελούν τον κύριο λόγο παρεμπόδισης της αντίδρασης αποχρωματισμού, στον μηχανισμό της αντίδρασης Fenton, μπορούν επίσης να δεσμεύσουν τις ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου, παράγοντας ελεύθερες ρίζες χλωρίου [226,227]:



Τα όντα του Cl^- συναγωνίζονται με τα μόρια της βαφής για τις ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου, παράγοντας ελεύθερες ρίζες χλωρίου, οι οποίες δεν είναι τόσο αποτελεσματικά μέσα οξειδωσης, και αυτό οδηγεί στην καθυστέρηση της ταχύτητας αποχρωματισμού στα

αρχικά και στα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης. Στα τελευταία στάδια της αντίδρασης αποχρωματισμού οι δύο ταχύτητες αποχρωματισμού εξομοιώνονται.

Στα πειράματα της φωτοκατάλυσης, το φαινόμενο της παρεμπόδισης μελετήθηκε σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του NaCl, δηλαδή σε 0.100 M και 0.20 M. Η επίδραση του NaCl στο ρυθμό αποχρωματισμού κατά τη διάρκεια της TiO₂/UV_A μεθόδου, διαφέρει αρκετά συγκρινόμενη με τις άλλες δύο μεθόδους. Σε συγκεντρώσεις 0.100 M και 0.20 M, το NaCl βρέθηκε να αυξάνει την ταχύτητα αποχρωματισμού κατά τα πρώτα στάδια της αντίδρασης. Ωστόσο, όπως μπορεί να σημειωθεί από το σχήμα 19, ιδιαίτερα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του NaCl (0.200 M), η ταχύτητα παρεμπόδισης του αποχρωματισμού γίνεται αντιληπτή, επειδή σταθεροποιείται πολύ γρήγορα, έπειτα από περίπου 4-5 min και 2.5-3 min για 0.100 M και 0.20 M NaCl, αντίστοιχα. Μετά από 12 min, η ταχύτητα αποχρωματισμού στην περίπτωση όπου δεν προστίθεται αλάτι, επιταχύνεται εν συγκρίσει προς το διάλυμα που περιέχει 0.20 M NaCl. Από προκαταρκτικά δεδομένα πειραμάτων, φαίνεται ότι το NaCl ενισχύει την προσρόφηση της βαφής στην επιφάνεια του καταλύτη και ως εκ τούτου τη σταθερά προσρόφησης της. Η ποσότητα n (mg βαφής/mg TiO₂) της βαφής για 0 M, 0.10 M και 0.20 M NaCl βρέθηκε ίση με 0.046, 0.053 και 0.055 αντίστοιχα.



Σχήμα 8-19. Επίδραση της προσθήκης NaCl στις τρεις AOPs για $C_{0,PNH}=75$ mg/L: UV_C/H_2O_2 ($pH=4$, $H_2O_2=1000$ mg/L), Fenton ($pH=3$, $C_{0,FeSO_4}=C_{0,H_2O_2}=100$ mg/L,) και UV_A/TiO_2 ($pH=3$, $TiO_2=1$ g/L).

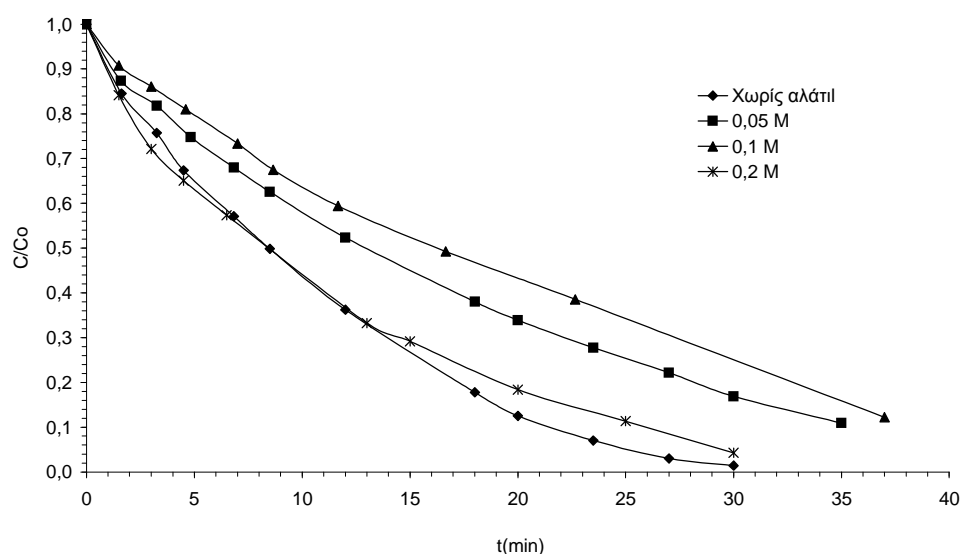
8.3.1.2 Ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής *Drimarene-CL2RL* (D-CL2RL)

♦ προσθήκη αλάτων στις UV/H_2O_2 και TiO_2/UV

Στη συγκεκριμένη παράγραφο συγκρίνεται η επίδραση των ανόργανων ιόντων (Cl^{-1} , CO_3^{2-}) στο ρυθμό αποχρωματισμού κατά την εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής αλλά και φωτοχημικής μεθόδου.

Η επίδραση της προσθήκης δύο διαφορετικών ιόντων (των Cl^{-1} και CO_3^{2-}) σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις (0,05M, 0,1M, 0,2M, 0,5M και 1M), στο ρυθμό αποχρωματισμού διαλύματος της βαφής CL2RL (100 mg/L) κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής και της φωτοχημικής αντίδρασης, απεικονίζεται στα σχήματα 8-20 έως 8-23. Επίσης, για λόγους σύγκρισης στα παραπάνω σχήματα, απεικονίζεται και η ταχύτητα αποχρωματισμού διαλύματος της βαφής CL2RL (100 mg/L) και με τις δύο προηγούμενες

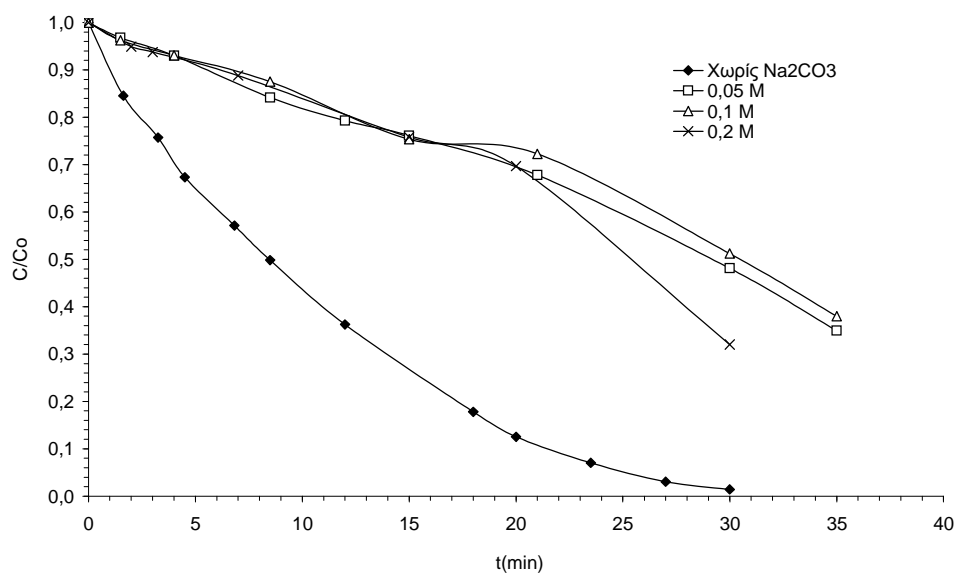
μεθόδους που προαναφέρθηκαν. Εκ πρώτης όψεως, η επίδραση των αλάτων NaCl και Na₂CO₃ στην ταχύτητα αποχρωματισμού, με τις δύο αυτές μεθόδους σε διαλύματα της βαφής CL2RL ποικίλει.



Σχήμα 8-20. Επίδραση του NaCl στην ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής CL2RL, μέσω της UV_A/TiO₂/H₂O₂ (C₀ = 100 mg/L, pH=3, C_{0,H2O2}= 1000 mg/L TiO₂=1g/L).

Από το σχήμα 8-20, στην περίπτωση του NaCl, φαίνεται ότι η επικρατούσα τάση στις χαμηλές συγκεντρώσεις (0,05M και 0,1M), μέσω της UV_A/TiO₂/H₂O₂, είναι αρνητική ως προς την ταχύτητα αποχρωματισμού. Ωστόσο είναι αισθητή η μείωση της παρεμπόδισης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ενώ συνεχίζεται και μετά το 30 min. Οι συγκεντρώσεις 0,05M και 0,1M πετυχαίνουν αντίστοιχα σε 30 min 71% και 82% αντίστοιχα, όταν με την συγκέντρωση 0,2 M NaCl μέχρι το 13 min δεν παρατηρείται καμμία παρεμπόδιση και μόλις μετά το χρονικό αυτό σημείο η ταχύτητα αποχρωματισμού μειώνεται, πετυχαίνοντας ωστόσο σε 30 min, και πάλι σημαντική απόδοση αποχρωματισμού, ίση με 95% έναντι του 98%, που αντιστοιχεί στην αντίδραση χωρίς την επίδραση άλατος [226]. Η αρνητική αυτή επίδραση,

σύμφωνα με τους ερευνητές, οφείλεται στο γεγονός ότι η παρουσία ανόργανων αλάτων σε διάφορα διαλύματα βαφών τύπου reactive, επιτρέπει καλύτερη συσσωμάτωση των μορίων της βαφής, η οποία βελτιώνει τη σταθερότητα του χρώματος επί των ινών των υφασμάτων. Η προσθήκη δε του άλατος του NaCl έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απορρόφησης των διαλυμάτων της βαφής, στην οποία και οφείλεται πιθανόν και η μείωση του αποχρωματισμού.

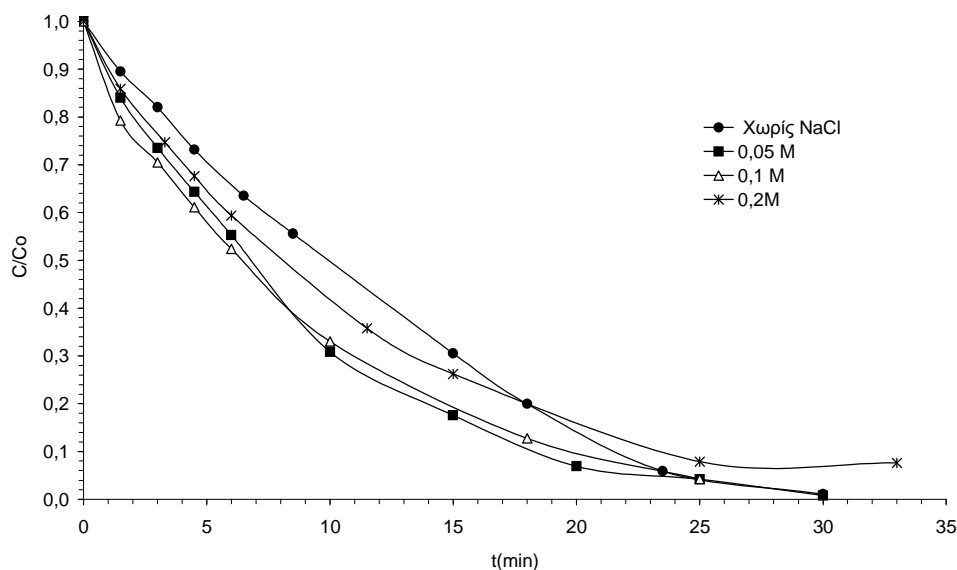


Σχήμα 8-21. Επίδραση του Na₂CO₃ στην ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής CL2RL, μέσω της UV_A/TiO₂/H₂O₂ (C₀=100 mg/L, pH=3, C_{0,H₂O₂}=1000 mg/L TiO₂=1 g/L).

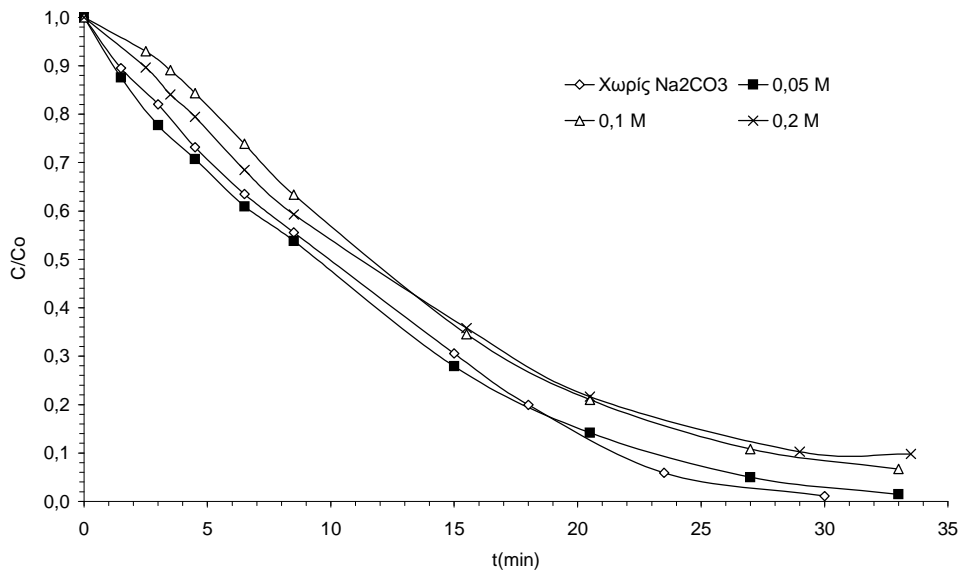
Στο σχήμα 8-21, στην περίπτωση του άλατος του Na₂CO₃ μέσω της UV_A/TiO₂/H₂O₂, η επικρατούσα τάση παραμένει η ίδια, αν και η παρεμπόδιση γίνεται εμφανής σ' όλες τις συγκεντρώσεις του Na₂CO₃ ανεξαρτήτως. Έτσι, παρατηρείται μια αισθητή παρεμπόδιση του αποχρωματισμού με την προσθήκη χαμηλών συγκεντρώσεων (0,05M και 0,1M) του Na₂CO₃, επιφέροντας αντίστοιχο ποσοστό αποχρωματισμού 48-50%. Η συγκέντρωση 0,2M NaCl στο διάλυμα παρουσιάζει αισθητή διαφορά από τις προηγούμενες χαμηλές συγκεντρώσεις, και

ενώ στα 20 min ο βαθμός παρεμπόδισης είναι παρόμοιος με τις δύο προηγούμενες συγκεντρώσεις (30%), στα 30 min αγγίζει το ποσοστό αποχρωματισμού 70%.

Με τη βοήθεια της φωτοχημικής μεθόδου, όπως φαίνεται από το σχήμα 8-22, η προσθήκη του άλατος του NaCl, διευκολύνει τον αποχρωματισμό του διαλύματος, σ' όλες τις συγκεντρώσεις ανεξαρτήτως αλλά με διαφορετικό βαθμό. Ειδικότερα, στις συγκεντρώσεις (0,05M, 0,1M και 0,2M) καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του άλατος, μειώνεται η θετική επίδραση στον ρυθμό αποχρωματισμού. Έτσι, για συγκεντρώσεις 0,05M και 0,1M NaCl, στο ίδιο χρονικό διάστημα (30 min) επιτυγχάνεται ίδιο ποσοστό αποχρωματισμού με την περίπτωση χωρίς την επίδραση άλατος 98%, με την διαφορά ότι βελτιώνονται σημαντικά οι ενδιάμεσες φάσεις υπό την επίδραση των παραπάνω συγκεντρώσεων. Για συγκέντρωση άλατος 0,2M το ποσοστό αποχρωματισμού στο ίδιο χρονικό διάστημα ανέρχεται στο 90%.



Σχήμα 8-22. Επίδραση του NaCl στην ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής CL2RL, μέσω της UV_C/H₂O₂ (C₀=100 mg/L, pH=4, C_{0,H2O2}=1000 mg/L).



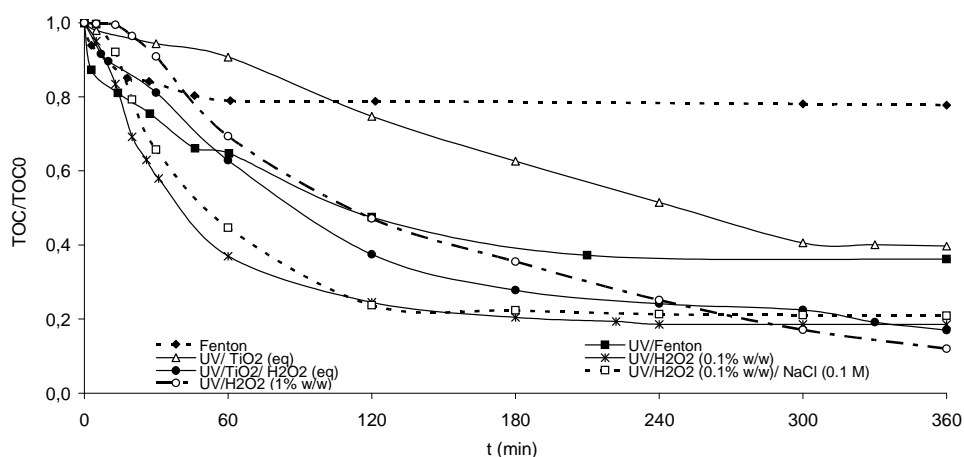
Σχήμα 8-23. Επίδραση προσθήκης διαφορετικών συγκεντρώσεων του Na_2CO_3 στην ταχύτητα αποχρωματισμού της βαφής CL2RL, μέσω της $\text{UV}_c/\text{H}_2\text{O}_2$ ($C_0=100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=4$, $C_{0,\text{H}_2\text{O}_2}=1000 \text{ mg/L}$).

Στην περίπτωση του Na_2CO_3 , σχήμα 8-23, από τις χαμηλές συγκεντρώσεις (0,05M, 0,1M και 0,2M), μόνο η συγκέντρωση 0,05M Na_2CO_3 δεν παρεμποδίζει την απόδοση αποχρωματισμού αγγίζοντας το 98% σε 30 min. Αναφορικά με τις υπόλοιπες χαμηλές συγκεντρώσεις (0,1M και 0,2M), εξακολουθεί να επικρατεί η ίδια τάση αποχρωματισμού, όπως και με την φωτοκαταλυτική μέθοδο, δηλ. η παρεμπόδιση αποχρωματισμού αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του άλατος στην αντίδραση, πετυχαίνοντας σε 30 min 80% και 78% αντίστοιχα.

8.3.2 Ταχύτητα ανοργανοποίησης

8.3.2.1 Ρυθμός ανοργανοποίησης της βαφής (PNH).

Για τον έλεγχο της ταχύτητας ανοργανοποίησης διαλύματος της βαφής (PNH), μέσω πέντε διαφορετικών μεθόδων, μετρήθηκαν οι τιμές TOC και παρουσιάζονται TOC/TOC_0 . Αυτό φαίνεται από το σχήμα 8-24.



Σχήμα 8-24. Επίδραση διαφορετικών AOPs στο λόγο TOC/TOC_0 για $C_{0,PNH}=75$ mg/L:

UV_C/H_2O_2 ($pH=4$, $H_2O_2=1000$ mg/L), Fenton ($pH=3$, $C_{0,FeSO_4}=C_{0,H_2O_2}=100$ mg/L) και UV_A/TiO_2 ($pH=3$, $TiO_2=1$ g/L).

Οι τιμές των παραμέτρων αναγράφονται στο σχήμα 8-24 και αντιστοιχούν σε βέλτιστες ή σχεδόν βέλτιστες παραμέτρους της κάθε μεθόδου. Για λόγους σύγκρισης, οι αντίστοιχες ταχύτητες αποχρωματισμού της κάθε μεθόδου και για ίδιες τιμές παραμέτρων, απεικονίζονται επίσης στο σχήμα 8-24. Από το σχήμα 5-2 (κεφ.5.3.1.1) φαίνεται ότι οι μέθοδοι $Fe^{2+}/H_2O_2/UV_A$ και Fe^{2+}/H_2O_2 είναι πιο γρήγοροι στα αρχικά στάδια της αντίδρασης. Η μέθοδος Fe^{2+}/H_2O_2 πολύ γρήγορα φτάνει ένα πλατό (μετά από 5 min) (96% αποχρωματισμός),

ενώ ένας επιπλέον αποχρωματισμός δεν καθίσταται πλέον δυνατός. Η μέθοδος $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_\Lambda$ συνεχίζει να αποχρωματίζει αργά, επιφέροντας έπειτα από 15 min ένα αποχρωματισμό 99%. Εντούτοις η μέθοδος $\text{TiO}_2/\text{UV}_\Lambda/\text{H}_2\text{O}_2$, (κεφ.6.3.1.3, σχ. 6-10), αν και αργή κατά την αρχή της αντίδρασης, είναι η πλέον αποτελεσματική επιφέροντας ένα 100% αποχρωματισμό μετά από 8 min. Οι φωτοχημική και η φωτοκαταλυτική μέθοδοι είναι πιο αργές κατά τον αποχρωματισμό του διαλύματος, επιφέροντας μετά από 15 min μόνο 85% και 77% αποχρωματισμό αντίστοιχα.

Από το σχήμα 8-24 είναι προφανές ότι η ταχύτητα απομάκρυνσης του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) διαφέρει αισθητά, συγκριτικά προς την ταχύτητα αποχρωματισμού. Η ταχύτητα ανοργανοποίησης είναι πολύ πιο αργή εν αντιθέσει προς την ταχύτητα αποχρωματισμού, καθώς όσον αφορά την τελευταία, πρόκειται για διαδικασία ενός σταδίου, όταν η προηγούμενη διέρχεται από μια διαδικασία πολύπλοκων σταδίων. Η ταχύτητα ανοργανοποίησης διαφέρει αρκετά, όταν συγκρίνεται με την ταχύτητα αποχρωματισμού των πέντε μεθόδων. Η ανοργανοποίηση είναι πιο γρήγορη στη φωτοχημική διαδικασία. Η ταχύτητα ανοργανοποίησης στη φωτοχημική διαδικασία είναι πολύ γρήγορη κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας, ενώ μειώνεται σταδιακά μετά την πρώτη ώρα. Εν αντιθέτως, ακόμη και μετά από 5 ώρες το TOC συνεχίζει να μειώνεται, αν και πολύ αργά. Ωστόσο, η στάσιμη πορεία της καμπύλης σε διάλυμα περιεκτικότητας 1000 mg/L H_2O_2 , ακόμη και μετά από 2 ώρες, πιθανόν να οφείλεται τόσο σε ενδιάμεσα δημιουργηθέντα μόρια, χωρίς δυνατότητα περαιτέρω ανοργανοποίησης, όσο και στην πιθανή έλλειψη του H_2O_2 , που επέρχεται από την συνεχόμενη κατανάλωσή του μέσω της αντίδρασης 2-13, και συνεπάγεται επίσης έλλειψη ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου. Αυτό μπορεί να συμπεράνει κανείς, συγκρίνοντας τις καμπύλες ανοργανοποίησης στη φωτοχημική μέθοδο σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του H_2O_2 δηλαδή, 1000 mg/L και 10000 mg/L. Όπως φαίνεται στο σχήμα 8-24, το % ανοργανοποίησης της βαφής στο διάλυμα που περιέχει 10000 mg/L H_2O_2 είναι μικρότερο στις 3-4 ώρες, όταν

συγκρίνεται με το % ανοργανοποίησης της βαφής στο διάλυμα που περιέχει 1000 mg/L H₂O₂. Παρόλα αυτά, το προηγούμενο διάλυμα (10000 mg/L) συνεχίζει να ανοργανοποιείται γρήγορα εν αντιθέσει προς το τελευταίο διάλυμα βαφής (1000 mg/L), το οποίο βασικά σταματά να ανοργανοποιείται μετά από 2 ώρες. Μετά από 4 και 1/2 ώρες η κατάσταση αντιστρέφεται και το % ανοργανοποίησης (μείωση του TOC) αυξάνεται σε διάλυμα που περιέχει 10000 mg/L H₂O₂. Η κλίση της καμπύλης διαλύματος που περιέχει 10000 mg/L H₂O₂ συγκρινόμενη μ' εκείνη της καμπύλης διαλύματος που περιέχει 1000 mg/L H₂O₂, καταλήγει στην εξήγηση ότι, ο λόγος της πτώσης της καμπύλης όσον αφορά το % ανοργανοποίησης που παρατηρείται στο διάλυμα περιεκτικότητας 1000 mg/L H₂O₂ οφείλεται μάλλον στην κατανάλωση του και δευτερευόντως στις ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου, οι οποίες καταναλώνονται συνεχώς από οργανικά μόρια που προκύπτουν κατά την διάρκεια της αντίδρασης ανοργανοποίησης.

Η συμπεριφορά ανοργανοποίησης από τις αρχικές μέχρι και τις ενδιάμεσες φάσεις της αντίδρασης, εκεί όπου το % ανοργανοποίησης διαλύματος περιεκτικότητας 10000 mg/L H₂O₂ είναι χαμηλότερο εκείνου της περιεκτικότητας 1000 mg/L H₂O₂, είναι αντίθετη, απ' ό,τι παρατηρείται στις τελευταίες φάσεις της αντίδρασης ανοργανοποίησης, και ίσως οφείλεται στο φαινόμενο δέσμευσης των ελευθέρων ριζών του υδροξυλίου μέσω του H₂O₂, εξίσωση 2-49, το οποία βρίσκεται σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση. Καθώς η αντίδραση προχωρά, το H₂O₂ καταναλώνεται και συνεπώς το φαινόμενο δέσμευσης του H₂O₂ μειώνεται σταδιακά.

Προσθέτοντας 0.100 M NaCl σε διάλυμα περιεκτικότητας 1000 mg/L H₂O₂ (στη UV/H₂O₂ μέθοδο), δείχνει να έχει μικρή επίπτωση στο % ανοργανοποίησης της βαφής (μείωση του TOC). Ωστόσο παρεμπόδιση στο % ανοργανοποίησης παρατηρείται μόνο στις πρώτες 2 ώρες (μόλις περίπου 5-10% μείωση αποδοτικότητας στην ανοργανοποίηση). Μετά άλλωστε από 2 ώρες το % ανοργανοποίησης είναι ισόποσο και στις δύο περιπτώσεις.

Το TOC στην περίπτωση της μεθόδου Fenton, όπως συμβαίνει κατά τη διάρκεια αποχρωματισμού (C/C_0 έναντι t), είναι σχετικά γρήγορο και φτάνει σ' ένα πλατό, μετά από περίπου 1 ώρα, ενώ δε μειώνεται πλέον με τον χρόνο. Μετά από 1 ώρα η μείωση του TOC μόλις φτάνει το 20% και παραμένει το ίδιο μετά 5 ώρες. Ωστόσο, στην ίδια μέθοδο επιτυγχάνεται μια μεγάλη βελτίωση στην απομάκρυνση του TOC, όταν συνδυάζεται με ακτινοβολία UV (254 nm). Η μέθοδος UV_C Fenton είναι περισσότερο αποτελεσματική απ' ό,τι η Fenton αναφορικά με την απομάκρυνση του TOC. Μετά από 1, 2 και 5 ώρες η μείωση του TOC ανέρχεται στο 36%, 52% και 63% αντιστοίχως. Ο λόγος της παρατηρούμενης μείωσης του ρυθμού ανοργανοποίησης στην μέθοδο Fenton, πολύ νωρίς στην όλη διαδικασία της μεθόδου μετά από την απότομη ανοργανοποίηση την οποία υφίσταται έχει ήδη εξηγηθεί στην παράγραφο 5.3.1.1.

Για την μέθοδο UV_C/Fenton η μεγάλη επιτάχυνση του ρυθμού ανοργανοποίησης της βαφής, συγκρινόμενη με την μέθοδο Fenton, έχει επίσης αναφερθεί στην βιβλιογραφία [98,162]. Η ραγδαία μείωση του TOC κατά τη διάρκεια της UV_C/Fenton μεθόδου οφείλεται στο συνεργιακό φαινόμενο διαφόρων διαδικασιών, που λαμβάνουν μέρος συγχρόνως με την εισαγωγή της UV ακτινοβολίας (βλέπε παράγραφο 8.1.1.1, σχ. 8-2) και συμβάλλουν σημαντικά προς την ανοργανοποίηση της βαφής [162,203,225].

Η φωτοκαταλυτική διαδικασία είναι σχετικά αργή στην απομάκρυνση του TOC. Είναι η πιο αργή στην απομάκρυνση του TOC στις πρώτες 2 ώρες, ενώ αργότερα επιταχύνεται. Μετά από 1, 2 και 5 ώρες η απομάκρυνση του TOC είναι 10%, 27% και 57% αντιστοίχως. Καθώς η απομάκρυνση του TOC επέρχεται μετά την διέλευση πολλαπλών σταδίων, τα προϊόντα κάθε σταδίου πρέπει να αναπροσοφούνται στην επιφάνεια. Η ανοργανοποίηση των προϊόντων στην υγρή φάση είναι πιθανόν επίσης μια πολύ αργή διαδικασία. Προσθέτοντας H₂O₂ βελτιώνεται ο ρυθμός ανοργανοποίησης στα αρχικά στάδια της αντίδρασης (την πρώτη ώρα) και το πιο

σημαντικό στα τελευταία στάδια της αντίδρασης απομάκρυνσης του TOC ακόμη και μετά από 51/2 ώρες. Μετά από 1, 2 και 5 ώρες η απομάκρυνση του TOC μέσω της μεθόδου $\text{TiO}_2/\text{UV}_A/\text{H}_2\text{O}_2$ φτάνει το 36%, 61% και 78% αντίστοιχα.

8.4 Συμπεράσματα

Αν τα συστήματα των προηγμένων μεθόδων οξείδωσης χρησιμοποιηθούν σωστά, τότε έχουν αρκετά υψηλό ποσοστό οξείδωσης.

Ανάλογα με την μέθοδο, ο $t_{1/2}$ αποχρωματισμού είναι μικρότερος για τις αντιδράσεις $\text{UV}_C/\text{Fenton}$, και $\text{UV}_C/\text{Fenton-like}$, την $\text{UV}_A/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ μέθοδο και την φωτοχημική μέθοδο ακολουθούμενος από την αντίδραση Fenton, ενώ είναι αρκετά μεγαλύτερος για τη φωτοκαταλυτική μέθοδο χωρίς την επίδραση του H_2O_2 .

Ο συνδυασμός των αντιδράσεων Fenton-like και Fenton, ακολουθούμενες από την συμβολή της UV_C ακτινοβολίας (254 nm), ($\text{UV}_C/\text{Fenton-like}$ και $\text{UV}_C/\text{Fenton}$), βρέθηκε ότι αυξάνει αισθητά τη μείωση των τιμών του TOC.

Η βιοαποικοδομησιμότητα των βαφών, μέσω της $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ αντίδρασης, αυξάνεται, ενώ η συνδυασμένη αντίδραση, $\text{UV}_C/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την περαιτέρω μείωση του COD των αποβλήτων βαφείου, όπως άλλωστε εκφράζεται από τον λόγο BOD/COD, που αυξάνεται σημαντικά.

Αξιοσημείωτο ωστόσο θεωρείται κατά τον αποχρωματισμό των βαφών, η αρχικά γρήγορη πτώση της αρχικής συγκέντρωσης αυτών που καταλήγει σε πλατό, κατά την αντίδραση Fenton και τις παραλλαγές της, κατατάσσοντας το γεγονός αυτό σ' ένα από τα κύρια μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών. Να σημειωθεί δε ότι σε αντίθεση μ' αυτή την

συμπεριφορά των αντιδράσεων Fenton, την ίδια στιγμή ο αποχρωματισμός στην UV_A/TiO_2 μέθοδο εξακολουθεί να αυξάνεται.

Συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους, UV_C/H_2O_2 και $UV_A/TiO_2/H_2O_2$, βρέθηκε ότι και οι δύο μέθοδοι επιφέρουν παρόμοιο ποσοστό μείωσης του TOC, που κυμαίνεται μεταξύ 80%-85%, αλλά σε συντομότερο διάστημα μέσω της UV_C/H_2O_2 μεθόδου (100-200 min εν αντιθέσει προς 300-400 min, κατά την $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ μέθοδο, ανάλογα βέβαια με την αρχική συγκέντρωση των αντιδραστηρίων).

Αποχρωματισμός μέχρι και 100% παρατηρείται στις βαφές αραιών διαλυμάτων τύπου Drimarene, τόσο στην φωτοχημική όσο και στην φωτοκαταλυτική μέθοδο, σε χρονικό διάστημα μεταξύ 30-50 min.

Μεταξύ των τριών βαφών τύπου Drimarene που εξετάστηκαν, η βαφή K4BL παρουσιάζει τον πιο γρήγορο αποχρωματισμό αλλά και αρκετά γρήγορη ταχύτητα ανοργανοποίησης. Όπως επίσης επισημάνθηκε και για μια ανάλογη συμπεριφορά της βαφής PCH, αυτό αποδίδεται σε παράγοντες όπως η δομή της ίδιας της βαφής και το αρχικό COD του διαλύματος της βαφής.

Κατά το συνδυασμό των μεθόδων της $UV_C/Fenton$ και της φωτοκαταλυτικής που ακολουθεί, παρατηρείται μια επιπλέον μείωση του TOC, σε σύγκριση με τις μεμονωμένες οξειδωτικές μεθόδους, εκείνη της $UV_C/Fenton$ και εκείνης της φωτοκαταλυτικής. Ο συνδυασμός όμως μεταξύ της φωτοχημικής μεθόδου και της αντίδρασης $UV_C/Fenton$, που την ακολουθεί δεν επιφέρει επιπλέον μείωση απ' ό,τι η κάθε μία μέθοδος ξεχωριστά.

Η προσθήκη των ιόντων Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, ή NO_3^- στα διαλύματα της βαφής PNH που εξετάστηκε, έδειξε μια αρνητική επίδραση στο ρυθμό αποχρωματισμού, έστω και διαφορετικού βαθμού, ανάλογα με το άλας που χρησιμοποιείται.

Ωστόσο, ακόμη και σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός παρατηρείται με την προσθήκη των ιόντων Cl^- , CO_3^{2-} , στα διαλύματα της βαφής CL2RL μέσα σε 30 min και για συγκέντρωση $\text{H}_2\text{O}_2=1000 \text{ mg/L}$. Ο αποχρωματισμός γενικά υπό την αναφερόμενη συγκέντρωση H_2O_2 , φαίνεται να παρεμποδίζεται λιγότερο από διάφορες συγκεντρώσεις NaCl σε σύγκριση με εκείνες του Na_2CO_3 .

Κεφάλαιο 9 Συμπεράσματα - Προτάσεις

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν, μέσω της οξείδωσης αντιπροσωπευτικών ομάδων βαφών (Procion Hex1, Remazol, και Drimarene), διαφορετικές προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης.

Κατά τη διεξαγωγή των αντιδράσεων Fenton-like, UV_C/Fenton-like, Fenton, UV_C/Fenton, και διαφόρων μεθόδων, όπως H₂O₂/UV_C, TiO₂/UV_A και TiO₂/UV_A/H₂O₂ που χρησιμοποιήθηκαν σε αραιά και πιο πυκνά διαλύματα των προαναφερθέντων βαφών τύπου reactive, έγινε φανερή μια εξάρτηση τόσο του αποχρωματισμού όσο και της ανοργανοποίησης των βαφών από ένα πλήθος παραμέτρων όπως pH, αρχική συγκέντρωση της βαφής, συγκέντρωση του H₂O₂, των ιόντων Fe²⁺ και του TiO₂.

Γενικά όλες οι μέθοδοι που μελετήθηκαν μπορούν να αποχρωματίζουν σε ικανοποιητικό βαθμό διαλύματα βαφών διαφορετικής δομής, καθιστώντας τις μεθόδους αυτές υποψήφιες για την επεξεργασία ή την προεπεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν ένα ευρύ φάσμα βαφών διαφορετικής χημικής σύστασης.

Η διαφορά μεταξύ βαθμού αποχρωματισμού και βαθμού ανοργανοποίησης κάποιων βαφών π.χ. η βαφή PCH αποχρωματίζεται πιο γρήγορα από ότι η PNH, Remazol red RR και Remazol Yellow RR, αποδίδεται πιθανότατα στη διαφορετική δομή της βαφής, αλλά και στο αρχικό COD του διαλύματος της βαφής.

Αναφορικά δε με τις προαναφερθείσες τεχνικές τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέθοδος UV_C/H_2O_2 ενδείκνυται για αραιά διαλύματα ακολουθούμενη από την μέθοδο $UV_A/TiO_2/H_2O_2$, ενώ περισσότερο υποσχόμενες μέθοδοι για πυκνά διαλύματα αποβλήτων αποδεικνύονται οι μέθοδοι $UV_C/Fe^{2+}/H_2O_2$ και $UV_C/Fe^{3+}/H_2O_2$.

Όπως απεδείχθη από την μελέτη της κινητικής της ανοργανοποίησης των βαφών σε όλες τις μεθόδους που μελετήθηκαν, περιγράφονται ικανοποιητικά από την κινητική πρώτης τάξης.

Οι τιμές K_{obs} οι $t_{1/2}$ καθώς και η απόδοση αποχρωματισμού όλων των βαφών παρουσιάζουν ομοιότητες, ιδιαίτερα στις βέλτιστες συνθήκες, ενώ παρουσιάζουν όμοια εξάρτηση από το pH του διαλύματος και της συγκέντρωσης των αντιδραστηρίων.

Εν αντιθέσει προς την ταχύτητα αποχρωματισμού, η ταχύτητα ανοργανοποίησης προχωρά πολύ πιο αργά και με μικρότερη απόδοση (70-80% από 4 έως 6 h).

Ανάλογα με την μέθοδο, ο $t_{1/2}$ αποχρωματισμού είναι μικρότερος για τις αντιδράσεις UV_C -Fenton και UV_C -Fenton-like, τη $UV_A/TiO_2/H_2O_2$ μέθοδο, και τη φωτοχημική μέθοδο ακολουθούμενος από την αντίδραση Fenton, ενώ είναι αρκετά μεγαλύτερος για τη φωτοκαταλυτική μέθοδο.

Ειδικότερα στις μετρήσεις της ανοργανοποίησης της βαφής, η φωτοχημική μέθοδος (H_2O_2/UV_C), με τη θετική συμβολή του οξειδωτικού μέσου H_2O_2 και με την επίδραση της UV_C ακτινοβολίας σε pH=4, αποτέλεσαν τον καλύτερο δυνατό συνδυασμό αυξάνοντας δραστικά την ταχύτητα της αντίδρασης. Η φωτόλυση με τη χρήση μόνο της UV_C ακτινοβολίας, η οποία φάνηκε να εξαρτάται ισχυρά από το pH του χρωστικού διαλύματος, με ευνοϊκότερο pH πάνω από το 12.

Εφαρμόζοντας την μέθοδο Fenton, τα χρωστικά διαλύματα βρέθηκαν να αποχρωματίζονται επίσης επιτυχώς, σε συγκεντρώσεις H_2O_2 μεταξύ 1000 και 20000 mg/L. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του, ο ρυθμός αποχρωματισμού μειώνεται σημαντικά εξαιτίας scavenging των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου HO^\cdot , από το H_2O_2 .

Βασικό μειονέκτημα των μεθόδων Fenton αποτελεί η περιορισμένη περιοχή του pH (pH =3-5), όπου αποδεικνύονται αποδοτικές ως μέθοδοι, όταν το pH των περισσοτέρων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων που χρησιμοποιούν αζοχρώματα είναι γύρω στο 11.

Ο συνδυασμός των αντιδράσεων Fenton-like και Fenton, ακολουθούμενες από την συμβολή της UV_C ακτινοβολίας (254 nm), (UV_C /Fenton-like και UV_C /Fenton), βρέθηκε ότι αυξάνει αισθητά την μείωση των τιμών του TOC.

Η βιοαποικοδομησιμότητα των διαλυμάτων των βαφών μέσω της Fe^{3+}/H_2O_2 αντίδρασης αυξάνεται, ενώ η συνδυασμένη αντίδραση, $UV_C/Fe^{3+}/H_2O_2$, μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την περαιτέρω μείωση του COD των αποβλήτων βαφείου, όπως άλλωστε εκφράζεται από τον λόγο BOD/COD, που αυξάνεται σημαντικά.

Αναφορικά με την φωτοκαταλυτική μέθοδο τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο μέγιστος βαθμός αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης, κάτω από συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, επιτυγχάνεται με ποσότητα καταλύτη που ανέρχεται στα 1000 mg/L. Αντίθετα, μία επι πλέον αύξηση του καταλύτη δεν επιφέρει σημαντική διαφορά στην απόδοση αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης.

Μία βέλτιστη απόδοση όλων των βαφών που εξετάστηκαν παρατηρείται σε pH=3, ενώ σε ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον (pH=6 και 9), μειώνεται αρκετά η απόδοση αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης. Συγκεκριμένα, σε pH=3 και σε μόλις 15 min επέρχεται σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός (>90%) σε όλες τις βαφές. Λαμβανομένης ωστόσο

υπόψη της συγκέντρωσης της βαφής στο διάλυμα μετά από την εξισορρόπηση του διαλύματος, η αποτελεσματικότητα αποχρωματισμού φαίνεται να είναι σχεδόν ανεξάρτητη από το pH του διαλύματος.

Η μελέτη της κινητικής της μεθόδου μέσω του κινητικού μοντέλου Langmuir-Hinshelwood έδειξε ότι η προσρόφηση των βαφών πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη και η παραγωγή ελευθέρων ριζών OH^\cdot , αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για την ταχύτητα αποχρωματισμού. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση όλων των βαφών ευνοείται σε pH διαλύματος 3, ενώ γενικά παρουσιάζουν αντίθετη συμπεριφορά στην απόδοση σε pH διαλύματος 6 και κυρίως σε pH 9. Ωστόσο, σ' αυτές τις τιμές του pH, το κινητικό μοντέλο του Langmuir-Hinshelwood, αδυνατεί να αποδοθεί σωστά με τα πειραματικά δεδομένα.

Η μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής, από 200 mg/L στα 50 mg/L, επιφέρει αύξηση της απόδοσης αποχρωματισμού, ενώ στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές.

Αντίθετα, μία αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ταχύτητας αποχρωματισμού, αλλά και ανοργανοποίησης, λόγω της αύξησης του αριθμού των ενδιάμεσων νέων ειδών μορίων που προκύπτει από την σταδιακή ανοργανοποίηση της βαφής.

Η προσθήκη H_2O_2 μειώνει τον αριθμό n (mg προσροφούμενης ποσότητας βαφής/ mg TiO_2), καθώς η συγκέντρωση του H_2O_2 αυξάνεται. Αυτό συνεπάγεται μια μείωση της K_{ad} της βαφής. Ωστόσο η k_{ap} , και ο $t_{1/2}$ σχετίζονται αντιστρόφως ανάλογα. Ο $t_{1/2}$ αρχικά μειώνεται απότομα με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του H_2O_2 , μετά πιο αργά, ενώ καταγράφεται επίσης το σημείο της ελαχίστης δυνατής μείωσης αυτού, για συγκέντρωση H_2O_2 περίπου $C_{0, \text{H}_2\text{O}_2} = 1000 \text{ mg/L} - 3000 \text{ mg/L}$.

Εν αντιθέσει προς την αρνητική επίδραση της αύξησης της ποσότητας του H_2O_2 , μία σταδιακή προσθήκη του H_2O_2 βελτιώνει αισθητά την ταχύτητα αποχρωματισμού και ανοργανοποίησης τόσο στην αρχή όσο και στο τέλος της αντίδρασης.

Γενικά η εφαρμογή κάποιων εκ των προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αποτελεί, για την βιομηχανία, μια σοβαρή εναλλακτική λύση και ενδείκνυται πάντα, εφόσον ληφθούν υπόψη τα ακόλουθα σημεία:

- Η χρήση ακριβών οξειδωτικών αντιδραστηρίων, όπως H_2O_2 και /ή O_3 . Ως εκ τούτου οι προχωρημένες μέθοδοι δεν πρέπει να αντικαθιστούν τις οικονομικότερες βιολογικές επεξεργασίες ανοργανοποίησης ρύπων σε οποιαδήποτε περίπτωση.
- Ο βαθμός δυσκολίας ανοργανοποίησης της βαφής, ο οποίος σε συνδυασμό με την απαιτούμενη ποσότητα του οξειδωτικού και το κατάλληλο pH των αποβλήτων, θα μπορούσε να επιφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα.
- Ο κατάλληλος συνδυασμός επεξεργασιών, ανάλογα πάντα με την σύσταση των αποβλήτων, θα μπορούσε να συμβάλλει αποτελεσματικότερα στην ολοκλήρωση μιας βιολογικής επεξεργασίας με την αποδόμηση τοξικών ή επίμονων ρύπων, πριν ή μετά το βιολογικό στάδιο. Συγκεκριμένα κατά την προεπεξεργασία αυτών, θα πρέπει να μειωθεί ο λόγος COD/BOD και το COD (το οποίο πρέπει να βρίσκεται κάτω από 5,0g/L), για να καταστούν τα απόβλητα συμβατά για Βιολογική Οξείδωση. Επι πλέον, για τον ίδιο σκοπό κρίνεται απαραίτητος ο έλεγχος της τοξικότητας των παραπροϊόντων των αντιδράσεων, συναρτήσει τόσο του βαθμού επεξεργασίας των όσο και των μεθόδων επεξεργασίας αυτών.
- Τέλος, απώτερος σκοπός της έρευνας σε πρώτο στάδιο θα πρέπει να αποτελεί η εφαρμογή των πειραματικών ευρημάτων μέσω πιλοτικής κλίμακας.

Βιβλιογραφία

1. Wabner D., (1997) “Photochemische Methoden in der Umwelttechnik” Informationsschrift der Fa. Merck Schuchardt.
2. Maicen-Le-Marechal A., Slokar YM, Taufer T., (1997) “Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H₂O₂/UV”, Dyes and Pigments 33(4), 281–98.
3. Galindo G., Kalt A., (1998) “UV-H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media” : a Kinetic study, Dyes and Pigments 40 (4), 27-35.
4. Yoo E.S., J.A., Libra, L., Adrian (2001) “Mechanism of Decolorization of Azo Dyes in Anaerobic Mixed Culture”, Journal of Environmental Engineering 127 (9), 844-849.
5. Easton JR., (1995) The dye maker’s view. In: Cooper P., (ed) “Color in dyehouse effluent”. Society of Dyers and Colorists, Bradford, p. 9–21.
6. McMullan G., Meehan C., Conneely A., Nirby N., Robinson T., Nigam P., Banat IM., Marchant SWF., (2001) Mini review: “Microbial ecolorization and degradation of textile dyes”, Appl Microbiol Biotechnol 56, 81–87.
7. Wagner S., (1993) “Improvement in products and processing to diminish environmental impact”. COTTECH Conference, Raleigh NC, 11–12 November 1993.

Σχόλιο [AA1]:

8. Grover IS., Kaur A., Mahajan RK., (1996) "Mutagenicity of some dye effluents", National Academy Science Letters India 19 (7-8) p. 149-158.
9. Chemical Fibers International (2006), 2, 72.
10. Vandevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W., (1998) "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry": review of emerging technologies, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 72, 289-302.
11. Kuo W.G., (1992) "Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent", Water Research, 26, 881-886.
12. Menzel U., u. Schöler A., (1997) Manuskript zur Vorlesung Industrielle Wasser- u. Abwassertechnologie für die Studiengänge Umweltschutztechnik, Bauingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart,.
13. Hasender R., (2001) "Photochemical oxidation of p-Chlorophenol by UV/H₂O₂ and Photo-Fenton process", A comparison Study, Waste management, 21, 41-47.
14. Bochmann R., (1997)"Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus Abwässern der Textilfärberei" Produktionsintegrierte Wasser-/Abwasser. Bremer Colloquium 15.-17. September,.
15. Slokar Y.M., Majcen Le Marechal, (1998) "Methods of Decoloration of Textile Waste-waters" Dyes and Pigments, 37, (4), 335-356.
16. Arslan I., Balcioglu I.A., (1999) "Degradation of Commercial Reactive Dyestuffs by heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes": A Comparative Study, Dyes and Pigments, 43, 95-108.

17. Mattioli D., Malpei F., Bortone G., Rozzi A., (2002) Water minimization and reuse in textile industry. In: Lens P., Pol L.H., Wilderer P., Asano T. (Eds). Water recycling and resource recovery in industry: analysis, technologies and implementation. IWA publishing, London, UK.
18. Carliell C.M., S.J., Barclay, N., Naidoo, C.A., Buckley, (1995) “Microbial decolorization of a reactive azo dye under anaerobic conditions”, *Water South Africa*, 21 (1) 61-69.
19. Chinwetkitvanich S., M., Tuntoolvest, T., Panswad, (2000) “Anaerobic decolorization of reactive dye bath effluent by a two-stage UASB system with Tapioca as a co-substrate”, *Water Res.* 34(8) 2223-2232.
20. Baughman G.L., E.J. Weber, (1994) “Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products”, *Environmental Science and Technology*, 28, 267-276.
21. Pinheiro H.M., Touraud E., Thomas O., (2004) “Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters”. *Dyes and Pigments*, 61, 121-139.
22. Frank P., van der Zee, Villaverde S., (2005) “Combined anaerobic –aerobic treatment of azo-dyes”, A short review of bioreactor studies. *Water Res.*, 39, 1425-1440.
23. O’Neill C., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Lourenço N.D., Pinheiro H.M., Delée W. (1999) “Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation”: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1009-1018.

24. Hao O.J., Kim H., and P.C., Chiang (2000) "Decolorization of Wastewater": Critical Reviews. *Environmental Science and Technology*, 30, (4), 449-505
25. Forgacs E., Cserháti T., Oros G. (2004) "Removal of synthetic dyes from wastewaters": a review. *Environmental International*, 30, 953-971
26. Murphy D.J., (1992) "Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment", *Water Research*, 24, 443,.
27. Rott U., Minke, R., (1999) "Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry", *Water Science and Technology* 40 (1), 137–144.
28. Poulis I., I. Tsachpinis, (1999) "Photocatalytic decomposition of commercial Azo dye reactive Black 5", *J.Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 349
29. Uygur A, Koek E. (1999) "Decolorization treatments of azo dye wastewaters including dichlorotriazinyl reactive groups by using advanced oxidation method". *JSDC* 115, 350–4.
30. Brandel K., T. Rapp, Tätichkeitsbericht des Instituts für Verfahrenstechnik II 2000-2001 «Biologisch – chemische Verfahrenskombination zur Reinigung von gefärbten Abwässern aus der Textilindustrie». Gefördert als Teilprojekt A 17 dew sfb 193 und durch die TU Berlin.
31. Henze M., P. Herremoës , J.I.C. Jansen and E.Arvin (1995) *Wastewater Treatment , Biological and Chemical Processes*, Springer – Verlag, Printed in Germany .
32. Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. (2001) "Remediation of dyes in textile effluent": a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255.

33. Pearce C.I., Lloyd J.R., Guthrie J.T. (2003) "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells": a review. *Dyes Pigments*, 58, 179-196.
34. Rai H.S., Bhattacharyya M.S., Singh J., Bansal T.K., Vats P., Banerjee U.C. (2005) "Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry" A review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35, 219-238.
35. Colour Index International (2002) Society of Dyes and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists, 4th Ed.,.
36. Zollinger H. (1991) *Color chemistry. Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments* VCH 2nd Ed New York USA
37. García montaña J. PhD THESIS (2007) Universitat Autònoma de Barcelona, "Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal".
38. Ciba Specialty Chemicals 124013 (1999).
39. Matyjas E., K., Blus, E., Rybicki (2003) *Autex Research Journal*, 3 (2).
40. Torrades F., J., García-Montaña, J.A., García-Hortal, L., Núñez, X., Doménech and J., Peral. (2004), *Coloration Technology*, 120; Society of Dyes and Colourists.
41. López-Grimau V., Gutiérrez M.C. (2006) "Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light". *Chemosphere*, 62, 106-112.

42. Cegarra J., Puente P., Valdeperas J. (1981) Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles. Cátedra de Tintoreria y Estampación de ETSIIT, Barcelona , Spain
43. Martin M.J., A. Artola, M.D. Balaguer and M. Rigola, (2003) “Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions”, Chemical Engineering Journal 94, 231-239
44. Sarasa J., M.P., Roche, M.P., Ormad, E., Gimeno and A., Puig, J.L., Ovellerio, (1998) “Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation” Wat. Res. 32, 2721-7
45. Παπαχρήστου, Ελ., (1996) «Επεξεργασία και Διάθεση υγρών Βιομηχανικών αποβλήτων», Εισήγηση , Σεμινάριο, 21 και 22 Νοεμβρίου, Πανεπιστημιούπολη Ρίου, Πάτρα.
46. Menzel U., u. Rott U., (1992) “Einsatz von Aktivkohle in der weitergehenden Abwasserreinigung“ Entsorgungspraxis, 9 (92), 588-599.
47. Menzel U., u. Rott U., (1994) “Unntersuchungen zur Behandlung von Färbereiabwässern mit verschiedenen chemisch-Physikalischen Verfahren“ Wasser and Boden, 4, 20-29.
48. Menzel U., u. Rott U., (1995) “Verfahren der innenbetrieblichen Behandlung von Abwässern aus der Textilveredelungsindustrie“ Abwassertechnik, Abfalltechnik and Receycling, 4,15-20.
49. Minke R., Rott U., Bremer Colloquium Produktionsintergrierte Wasser/Abwasser technik, (Bremen 15-17 September 1997) “ Innenbetriebliche anaerobe Behandlung

organisch hochbelasteter und starkfarbiger Teilstromabwässer der Textilverederungsindustrie“.

50. Chun H., Yizhong, W., (1999) “Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater” *Chemosphere* 39 (12), 2107–2115.
51. Fung P.C, Huang Q., Tsui S.M., Poon C.S., (1999) “Treatability study of organic and colour removal in desizing/ dyeing wastewater by UV/US system combined with hydrogen peroxide” *Water Sci. Technol.* 40 (1), 153–160.
52. Stock et. Al., N.L., Peller, J., Vinodgopal, K., Kamat, P.V. (2000) “Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation” *Environ. Sci. Technol.* 34, 1747–1750.
53. Μαρκαντωνάτος Γ. (1990) “Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων” Β’ Έκδοση, Αθήνα.
54. Kim K, Lee Y, Yang J, Lee B, Park C, Kim S (2004) “Decolorization of dye solutions by a membrane bioreactor (MBR) using *Whiterot* fungi” *Desalination* 168, 287–293
55. Legrini O, Oliveros E, Braun AM. (1993) “Photochemical processes” *Chemical Reviews* 93, 671–98.
56. Σεμινάριο κατάρτησης 10, (9-20 Φεβρουαρίου 2004, Θεσ/νίκη), “Προχωρημένες Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και αερίων ρύπων”
57. Reibig H., Jentsch, T., Fischer, R., (1991) “Untersuchungen zu Abbau von Farbstoffen der Textilveredelnden Industrie mittels UV-Strahlung und ozon bzw“ Wasserstoffperoxid. *Gewässerschutz Wasser , Abwasser* 125, 275-304,.

58. Von Sonntag C., Mark, C., Mertens, R., Schuchmann, M., Schuchmann, -P. (1993) “Chemical Principles behind the UV- radiation and /or oxidants (ozone and hydrogen Peroxide) in Water pollution control. In: Vogelpohl, A. (Hrsg) Nassoxidative Abwasser – behandlung Forschung- Entwicklung- Stand der Technik. CUTEC-Schriftenreihe Nr. 8., Clausthal- Zellerfeld.
59. Beltrán F.J., (1994) “Advanced oxidation of atrazine in water – II: Ozonation combined with ultraviolet radiation Wat. Res” 28,2165-2172
60. Φιλίππακοπούλου Θ., Λουκάκης Χ., Ζορπάς Α. & Βλυσίδης Α. (1999), “Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων Βιομηχανιών Επεξεργασίας Βρωσίμων Ελαίων Με Αντιδράσεις Fenton”, Πρακτικά 2ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Θεσ/νίκη, 109-112.
61. Elkanzi E. & Kheng Goh Bee M. (2000), “H₂O₂ /UV Degradation Kinetics of Isoprene In Aqueous Solution“, Journal of Hazardous Materials, B73, 55-62.
62. Κομινέλλης Κ. (1994) “Ηλεκτροκατάλυση στην ηλεκτροχημική μετατροπή οργανικών αποβλήτων σε επεξεργασία υγρών αποβλήτων”, Electrochimica Acta, 39, 1857.
63. Götzelmann G., Hartinger , L., (1991) “Strahlen und Radikale reinigen Abwässer” Metalloberfläche 45, 63-68
64. Malaiyandi M., Rescudo, F., (1980) “Removal of organics in water using hydrogen peroxide in presence of ultraviolet light” Wat. Res. 14, 1131-1135.
65. Scheck Ch.K., Frimmel, F.H. (1995) “Degradation of Phenol and Salicylic Acid by Ultraviolet Radiation/Hydrogen Peroxide/oxygen” Water research, 29 (10), 2346-2352 .

66. Bachmann I., Fischwasser , K., Reichert, J.K., (1997) “Untersuchungen zur Schnittstelle zwischen UV/Oxidationsmittelbehandlung und biologischer Abwasserbehandlung beim Abbau chlorierter organischer Verbindungen“ Vom Wasser 89, 1-11.
67. Asim K. De, Chaudhuri Basab, Bhattacharjee Sekhar, Binary K. Dutta, (1999) “ Estimation of OH radical reaction rate constants for Phenol and Chlorinated phenols using UV/H₂O₂ Photooxidation” , Journal of Hazardous Materials, B64, 91-104,.
68. Alnaizy R., Akgerman A., (2000) “Advanced oxidation of phenolic compounds“ Advances in Environmental Research, 4, 233-244,
69. Köppke, K.-E., von Hagel, G., (1991) “Überlegungen zur oxidativen Abwasserbehandlung mit Wasserstoffperoxid” Gas Wasserfach, Wasser- Abwasser 132, 313-317.
70. Hoigné J., Bader, H., (1978) “Kinetik und Selektivität der Ozonung organischer Stoffe im Trinkwasser“ DVGW- Schriftenreihe Wasser 17, 261-307
71. Camel V., Bermond, A., (1998) “The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment” Wat. Res 32, 3208- 3222.
72. Bauer Rupert, Hubert Fallmann. (1997) “The Photo- fenton –oxidation –a cheap and efficient waste water treatment method” Research on Chemical Intermediates 23, 341-354
73. Walling, C. (1975) “Fentons’s Reagent revisited”. Accounts of Chemical Research, 8, 125 -131.
74. Pignatello J. (1992) “Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide” Environ. Sci. Technol., 26, 944-951.

75. Carey J.H., Lawrence, J., Tosine, H.M., (1976) "Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions" *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 16, 697-704 .
76. Malato S., Richter, C., Blanco, J., Vincent, M., (1996) "Photocatalytic degradation of industrial residual waters" *Solar Energy* 56, 401-410.
77. Bahnemann (1999) "Photocatalytic detoxification of polluted water. In: Hutzinger, O., *The handbook of environmental chemistry*" Vol. 2. part L. *Environmental Photochemistry* (ed. By Boule, P.)
78. Hager S., R. Bauer. (1999) "Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium Dioxide" *Chemosphere* 38(7), 1549-1559,
79. Tanaka, K., T. Hisanaga, and A. Rivera. (1993) "Effect of Crystal Form of TiO₂ on the Photocatalytic Degradation of Pollutants." *Photocatalytic Treatment of Water and Air*. Edited by D.F. Ollis and H. Al-Ekabi. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, p. 169-178.
80. Rosario Lopez Cisneros et. al. (2002) "photodegradation of an azo dye of the textile industry" *Chemosphere* 48 (4), 393-399
81. Kurbus Tanja, Yness March Slokar, Alenka Majcen Le Marechal, Darinka Brodnjak Voncina, (2003) "The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H₂O₂ /UV treatment of model textile waste water" *Dyes and Pigments* 58, 171-178
82. Sudarjanto, B. Keller-Lehmann and J. Keller, (2005) "Photooxidation of a reactive azo-dye from the textile industry using UV/H₂O₂ technology: process optimization and kinetics" *Journal of Water and Environment Technology* Vol. 3, No. 1 2nd Asia

Conference on UV technologies for Environmental Applications '04 and Original Papers
(No. 1 & 2 combined) pp.1-7 G.

83. Behnajady M.A., N. Modirshahla , M. Shokri , (2004) "Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters" *Chemosphere* 55, 129–134
84. Chug W., C.W.Ma. (1998) "Reaction kinetics of UV – decolourization for dye materials" *Pergamon Chemosphere*, 31, (5), 961-974.
85. Neamtu Mariana, Ilie Siminiceanu, Ayfer Yediler, Antonius Kettrup (2002) "Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azodyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation" *Dyes and Pigments* 53, 93–99
86. Schwarzer, H., (1988) "Oxidative Abwasserreinigung mit Wasserstoff- peroxid", *GwfWasser/Abwasser* 129, 484-491.
87. Sheng H. Lin and Cho C. Lo (1997) "Fenton process for treatment of desizing", *Wat. Res.* 31 (8), 205-206.
88. Zepp, R. G., B. C. Faust, and J. Hoignè (1992) "The Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH=3-8) of Iron (ii) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction". *Environmental Science & Technology*, 26, 313-319.
89. Kang S.F, Chang , H.M., (1997) "Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent" *Water Res.* 33, 1238-1246
90. C. Sattler, K.-H. Funken, N. Monnerie, L. de Oliveira, R. Schaefer, German Aerospace Center DLR, Cologne, Germany; T. Schaefer, S. Schulz, R. Stummer, Enviro Tex GmbH, Augsburg, Germany; H. Mueller, Carl Albani Gardinenfabrik GmbH and

Co., Augsburg; A.E.H. Machado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brazil (2003). IACHEM, Frankfurt am Main, Germany, 19- 24 May.

91. Fongsatitkul P., Elefsiniotis P., Yamasmit A., Yamasmit N. (2004) "Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry" *Biochemical Engineering Journal*, 21, 213-220.
92. Al Momani F., Gonzalez O., Sans C., Esplugas S. (2004) "Combining photo-Fenton process with biological sequencing batch reactor for 2,4-dichlorophenol degradation" *Water Sci. Technol.*, 49, 293-298.
93. Farré M.J., Domènech X., Peral J. (2006) "Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water" *Water Res.*, 40, 2533-2540.
94. Luís Nuñez, José Antonio García-Hortal, Francesc Torrades, (2007) "Procion Red H-E7B (CI Reactive Red 141) and Cibacron Red FN-R (CI=Reactive Red 238), Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes" *Dyes and Pigments* 75 ,647-652
95. Swaminathan K., S. Sandhya, A. Carmalin Sophia, K. Pachhade, Y.V. (2003) "Subrahmanyam Decolorization and degradation of H- acid and other dyes using ferrous – hydrogen peroxide system" *Chemosphere* 50, 619-625
96. Montserrat Perez, Francesc Torrades, Xavier Domenech, Jose Peral (2002) "Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents" *Water Research* 36 2703–2710
97. Arslan I., Balcioglu A. I., Bahnemann D. W., 2001. Photochemical treatment of simulated dye house effluents by novel TiO₂ photocatalyst: Experience with the thin

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Όχι Έντονα, Αγγλικά (H.B.)

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Αγγλικά (H.B.)

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Αγγλικά (H.B.), Όχι Εκθέτης/ Δείκτης

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Αγγλικά (H.B.)

film fixed bed (TFEB) and double Skin sheet (DSS) reactor . *Water Sci. Technol.* 44(5) 171-178.

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Γερμανικά (Γερμανίας)

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Όχι Έντονα, Γερμανικά (Γερμανίας)

98. Fujishima A., K. Hashimoto, and T. Watanabe. (1989) “TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications” Tokyo: BKG,.

99. Augugliaro Vincenzo, Claudio Baiocchi , Alessandra Bianco Prevot ,Elisa Garcia-Lopez , Vittorio Loddo , Sixto Malato , Giuseppe Marci,Leonardo Palmisano , Marco Pazzi , Edmondo Pramauro (2002) “Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation” *Chemosphere* 49, 1223–1230

100. S. Parra, S. Malato, J. Blanco, P. Péringier and C. Pulgarin Concentrating versus non-concentrating reactors for photocatalytic degradation of p-nitrotoluene-o-sulfonic acid. Institute of Environmental Engineering, Laboratory of Environmental Biotechnology, Swiss Federal Institute of Technology (EPFL), CH-1015 Lausanne, Switzerland. (E-mail: cesar.pulgarin@epfl.ch Plataforma Solar de Almeria, CIEMAT, 01400 Tabernas, Spain . *Water Science and Technology*, 44, No – © 2001

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Όχι Έντονα, Χρώμα γραμματοσειράς: Αυτόματο, Αγγλικά (H.B.)

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Χρώμα γραμματοσειράς: Αυτόματο, Αγγλικά (H.B.)

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Χρώμα γραμματοσειράς: Αυτόματο, Αγγλικά (H.B.)

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Χρώμα γραμματοσειράς: Αυτόματο, Σουηδικά (Σουηδίας)

101. Vogelpohl A., S.-U. Geißen, H. Freudenhammer, *Solare Abwasserreinigung: Reaktorentwicklung und Anwendungen* , Forschungsbereich Abwasser.

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Χρώμα γραμματοσειράς: Αυτόματο, Γερμανικά (Γερμανίας)

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Χρώμα γραμματοσειράς: Αυτόματο, Γερμανικά (Γερμανίας)

102. Patricio Peralta –Zamora, et. Al. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation , enzymatic and photochemical processes, *Chemosphere* 38, 835-852.

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Όχι Έντονα, Αγγλικά (H.B.)

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Χρώμα γραμματοσειράς: Αυτόματο, Αγγλικά (H.B.)

103. Amina Amine Khodja , Tahar Sehili, Jean –Francois Pilichowski and Pierre Boule (2001) “Photocatalytic degradation of 2- phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions” *Journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry* 141(2-3), 231-239.

Μορφοποιήθηκε: Γραμματοσειρά: 12 στ., Χρώμα γραμματοσειράς: Αυτόματο, Αγγλικά (H.B.)

104. Ruppert G., R. Bauer, (1994) "UV- O₃ , UV/ H₂O₂ and UV /TiO₂ and the photo-Fenton reaction – comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment", *Chemosphere* 28, 1447-54.
105. Daoxin Y., X. Huasheng, D. Shugui, (1992) *J.Environmental Sciences (China)* 4, 97-105.
106. Tinucci L., E. Borgarello, C. Minero, E. Pelizzetti, (1993) "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air" p. 585-94. D.F.Ollis and H.AI-Ekabi (eds.), Elsevier, Amsterdam.
107. Hoffmann M.R., S.T. Martin, W. Choi, D.Bahnmann, (1995) "Environmental Applications of semiconductor photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95, 69-96.
108. Hachem C., F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy (2001) "Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process", *Dyes and Pigments* 49, 117–125.
109. Daneshvar N., D. Salari , A.R. Khataee (2003) "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157 111–116.
110. Gonqalves Mafia S.T., Ana M.F.Oliveira-Campos, Elisa M.M.S.Pinto, Paula M.S. Plasencia and Maria Joao R.P. Queiroz (1999) "photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂, *Chemosphere*", 39, (5), 781-786.
111. Istvan Ilisz, Katalin Foglein, Andras Dombi (1998) "The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 135, 55–61.

112. So C.M., M.Y. Cheng , J.C. Yu and P.K. Wong (2002) “Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation”, *Chemosphere* 46, (6), 905-912.
113. Akyol A., H.C. Yatmaz , M. Bayramoglu (2004) “Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions” *Applied Catalysis B: Environmental* 54, 19–24.
114. prieto O., J. Feroso , Y. Nuñez (2005) “Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂ “ J.L. del Valle and Irusta *Environmental Applications of Solar Energy*, 79, (4), 376-383.
115. Abdurrahman Akyol , Mahmut Bayramoglu (2007) “The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor” pdf *Chemical Engineering and Processing*, article in press.
116. Arslan I., Isil Akmeahmet Balcioglu, Detlef W. Bahnemann (2002) “Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent : comparison of O₃ , H₂O₂ /UV-C and TiO₂ /UV- A processes”, *Water Research*, 36, 1143 – 1154.
117. Kurbus Tanja, Alenka Majcen Le Marechal, Darinka Brodnjak (2003) “Voncina Comparison of UV/ H₂O₂ , H₂O₂ / O₃ , and H₂O₂ /Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes”, *Dyes and Pigments*, 58, 245-252.
118. Carliell C.M., S.J. Barclay, N. Naidoo, C.A. Buckley, D.A. Mulholland, Senior E. (1994). “Anaerobic decolourisation of reactive dyes in conventional sewage treatment processes” *Water S.A.*, 20, 341-345.
119. Carliell C.M., S.J. Barclay, C.A. Buckley, (1996) “Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion: laboratory and full scale trials” *Water S.A.*, 22, 225-233.

120. Delée W., O' Neil C., Hawkes F.R. Pinheiro H.M. (1998) "Anaerobic treatment of textile effluents" a review, *J. Chem. Technol. Biot.*, 73, 323-335.
121. Thongchai Panswand and Worrawit Luangdilok (2000) "Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions", *Wat. Res.* 34, 4177-4184 .
122. Safarzadehet –Amiri A., J.R. Bolton , S.R. Cater , (1996) "Ferrioxalate –mediated solar degradation of organic contaminants in water", *Solar Energy* 56(5), 439.
123. Karahan O., Dulkadiroglu H., Kabdasli I., Sozen S., Germirli-Babuna F., Orhon D., 2002 "Effect of ozonation on the biological treatability of a textile mill effluent" *Environmental Technology* 23, 1325-1336.
124. Rodriguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C., (2002) "Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution", *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 151, 129-135.
125. Libra J.A., Sosath F., (2003) "Combination of biological and chemical processes for the treatment of textile wastewater containing reactive dyes", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78, 1149-1156.
126. Mantzavinos D., Psillakis E., (2004) "Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79 (5), 431-454.
127. Malato Sixto, Juli´an Blanco, Manuel I. Maldonado, Isabel Oller, Wolfgang Gernjak, Leonidas Pèrez-Estrada (2007) "Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at

- industrial scale: Main results of a demonstration plant” *Journal of Hazardous Materials*, 146, 440–446
128. Kitis M., C.D. Adams, G.T. Daigger, (1999) “The Effects of Fenton’s Reagent Pretreatment on the Biodegradability of Nonionic Surfactants” *Water Resource*, 33 (11), 2561-2568.
129. Kiefer, J. (hrsg.) 1976.. *Ultraviolette Strahlen* . 1. Aufl. E Gruyter, Berlin.
130. Hesse,M., Meier, H., Zeeh, B., 1987. *Spektroskopische Methoden in der organische Chemie* 3. überarb. Aufl. Thieme Verlag , Stuttgart.
131. Buxton G.V. and C.L. Greenstock, (1988) “Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (2), 513-886.
132. Skoog, D.A., Leary, J.J., (1996) “*Instrumentelle Analytik : Grundlagen – Geräte – Anwendungen*” Springer – Verlag , Berlin.
133. *Römpp Chemie Lexikon*, (1995). CD-Rom –Version1.0, Thieme Verlag , Stuttgart.
134. Nowell, L.H., and J. Hoignè. (1992) “Photolysis of Aqueous Chlorine at Sunlight and Ultraviolet Wavelengths-II. Hydroxyl Radical Production.” *Water Research*, 26, (5) 599-605.
135. Paullete B. Chang L., Thomas M. Young (2000) “Kinetics of methyl tert-butyl ether degradation and by-product formation during UV/Hydrogen peroxide water treatment”, *Water Resource*, 34 (8) 2233-2240.

136. Morgan M.S., van Trieste P.F., Garlick St.M., Mahon M.J., Smith A.L., (1988)
 Ultraviolet molar absorptivities of aqueous hydrogen peroxide and hydroperoxyl ion
Analytica Chimica Acta 215, 325-329
137. Dullin, J., (1993) "Kombination von Ultraviolettbestrahlung und Wasserstoffperoxid-Einsatz zur Resources", 34 (2), 463.
138. Benitez F. Javier, Beltran-Heredia Jesus, Acero Juan L., Rubio F. Javier (2000)
 "Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes", *Chemosphere* , 41, 1271-1277.
139. Hörsch Ph., Frimmel, F.H. (2000) "Oxidation eines industriellen Mischabwassers mit ozon und UV/H₂O₂ " *Vom Wasser* 95, 119-130.
140. Peyton G. R., (1988) "Understanding and optimizing ozone/UV-treatment for the destruction of hazardous organic compounds in water" *International Conference on Physiochemical and Biological Detoxification of hazardous wastes*, I, 353-368.
141. Haber F., Weiss J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical sciences*, 147 (861), 332-351.
142. Pignatello J., Liu D., Huston P. (1999) "Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction" *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1832-1839.
143. Pignatello J., Oliveros E., MacKay A. (2006) "Advanced Oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry" *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 36,1-84.

144. Gogate P.R. Pandit A.B. (2004) "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions" *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.
145. Neyens E., Baeyens J. (2003) "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique" *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50.
146. Fenton's Reagent: iron-catalyzed H₂O₂, *Industrial Wastewater, Reference Library Peroxide Applications*, www.H2O2.com/applications/industrial_wastewater/fentonsreagent.
147. Lunar L., D. Sicilia, S. Rubio, D. Perez-Bendito, U. Nickel, (2000) "Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metal oxidation", *Water Resour.*, 34 (6), 1791–1802.
148. Lunar L., D. Sicilia, S. Rubio, D. Perez-Bendito, U. Nickel, (2000) "Identification of metal degradation products under Fenton's reagent treatment using liquid chromatography-mass spectrometry" *Water Resour.* 34 (13), 3400–3412.
149. Andreozzi R., V. Caprio, V. Insola, R. Marotta, (1999) "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery" *Catalysis Today* 53, 51–59.
150. Badara J., C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, (1996) "Degradation/ decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 99, 57–66.
151. Kang Y.W., K.-Y. Hwang, (2000) "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process" *Water Resour.* 34 (10), 2786–2790.

152. Schafer F.Q., G.R. Buettner, (2000) "Acidic pH amplifies iron-mediated lipid peroxidation in cells" *Free Radical Biology & Medicine*, 28 (8), 1175–1181.
153. Solozhenko E.G., N.M. Soboleva, V.V. Goncharuk, (1995) "Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation" *Water Resour.* 29 (9) 2206–2210.
154. Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R., Cater S.R. (1996) "The use of iron in Advanced Oxidation Processes" *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1, 18-26.
155. Bossmann S.H., Oliveros E., Göb S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan L., Straub M., Wörner M., Braun A.M. (1998) "New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions" *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 5542-5550.
156. Pérez M., Torrades F., Domènech X., Peral J. (2002) "Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents" *Water Res.*, 36, 2703-2710.
157. Nesheiwat F.K., Swanson A.G. (2000) "Clean contaminated sites using Fenton's reagent" *Chemical Engineering Progress*, 96, 61-66.
158. Utset B., Garcia J., Casado J., Domènech X., Peral J. (2000) "Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions", *Chemosphere*, 41, 1187-1192.
159. Kunai A., Hata S., Ito S., Sasaki, K. (1986) "The role of oxygen in the hydroxylation reaction of benzene with Fenton reagent" *Oxygen-18 tracer study. Journal of the American Chemical Society*, 108, 6012-6016.
160. Dorfman L.M., Taub I.A., Buehler R.E. (1962) "Pulse radiolysis studies. I. Transient spectra and reaction-rate constants in irradiated aqueous solutions of benzene" *Journal of Chemical Physics*, 36, 3051-3061.

161. Von Sonntag C., Dowideit P., Fang X., Mertens R., Pan X., Schuchmann M.N., Schuchmann H.P. (1997) "The fate of hydroxyl radical in aqueous solution" *Water Sci. Technol.* 35, 9-15.
162. Ruppert, G., R. Bauer, and G. J. Heisler, (1993) "The Photo-Fenton Reaction- an Effective Photochemical Wastewater Treatment Process" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 73,75-78.
163. Kim, S-M., S-U. Geissen, and A. Vogelpohl. (1997) "Landfill Leachate Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction." *Water Science and Technology*, 35, (4) 239- 248.
164. Faust, B.C., and J. Hoigné. (1990) "Photolysis of Fe(III)-Hydroxy Complexes as Sources of ·OH Radicals in Clouds, Fog, and Rain." *Atmospheric Environment*, 24A, 79-89.
165. Balzani V., and V. Carassiti (1970) "Photochemistry of Coordination Compounds". Academic Press London, 145-192.
166. Li Y.-S., (1999) "The use of waste basic oxygen furnace slag and H₂O₂ to degrade 4-chlorophenol" *Waste Management*, 19, 495-502.
167. Gallard H., J. De Laat, (2000) "Kinetic modeling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound" *Water Resource*, 34 (12), 3107-3116.
168. Rivas F.J., F.J. Beltran, J. Frades, P. Buxeda, (2001) "Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent" *Water Resource*, 35 (2), 387-396.
169. Πούλιος, Ι., Α. Γρηγοριάδου, Κ. Δελίδου, Π. Τσουμπάρης (1995) "Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Απολύμανση Επιφανειακών Υδάτων", 4ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Μόλυβος, Λέσβος.

170. Πούλιος Ι., (1993) “Εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας μέσω φωτοηλεκτροχημικών διεργασιών” Τεχνικά χρονικά (5), 13-49.
171. Velegraki T., I. Poullos, M. Charalabaki, N. Kalogerakis, P. Samaras and D. Mantzavinos, (2006) “Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution” Applied Catalysis B: Environmental, 62, 159-168.
172. Muruganandham M and M. Swaminathan, (2006) “Photocatalytic decolorization and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process” Dyes and Pigments, 68, 133-142.
173. Ioannis K., Konstantinou, Triantafyllos A. Albanis. (2004) “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations” A review. Appl. Catal. B: Environ., 49, 1-14.
174. Herrmann J.M. (2005) “Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications” Topics in Catalysis, 34, 49-65.
175. Memming R., (1994) “Photoinduced charge transfer processes at semiconductor electrodes and particles” Topics in Current Chemistry, 169, 106-181
176. Handbook, Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R98/004, December 1998, (United States; Environmental Protection Agency).
177. Bockelmann, D., (1993) “Solare Reinigung verschmutzter Wässer mittels Photokatalyse” Dissertation, Universität Clausthal-Zellerfeld
178. “Photoinduced charge transfer processes at semiconductor electrodes and particles” Topics Current Chem. 169, 106-181

179. Kari Pirkanniemi., Mika Sillanää “ Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application” : a review.
180. Ollis, D.F., (1987) In: M. Schiavello (Ed.) Photocatalysis and environment “Trends and applications” Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Niederlande)
181. Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Itaya, A., (1985) “Kinetics of heterogenous photocatalytic decomposition of Phenol over anatase TiO₂ Powder”, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 58, 2023-2028
182. Wang Z. and C.S. Hong., (1999) “ Photocatalytic Detoxification of water and air”, Water. Res. 33, p. 2031.
183. Galindo C., P. Jacques and A. Kalt, (2000) “Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂. Comparative mechanistic and kinetic investigations” J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 130 35-47.
184. Tang W.Z. and H. An, (1995) “Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution” Chemosphere, 31 (9), 4171-4183.
185. Bizani E., K. Fytianos, I. Poullos, V. Tsiroidis, (2006) “Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide” J. Haz. Mat., 136, 85–94.
186. Matthews R.W., (1987) "Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide" J. Phys. Chem., 91, 3328-3333
187. Cay Ahmet, Riza Atav, Kerim Duran; Ege University, Department of Textile Engineering, Izmir,Turkey, “Effects of Warp-Weft Density Variation and Fabric Porosity of the Cotton Fabrics on their Colour in Reactive Dyeing”

188. Senthilkumar M. (2007) "Modelling of CIELAB values in vinyl sulphone dye application using feed-forward neural networks", *Dyes and Pigments* 75, 356-361
189. Gürses Ahmet, Mehmetyağın and Cetin Dogar (2003) "removal of remazol red rb by using al (iii) as coagulant-flocculant: effect of some variables on settling velocity" *Water, air, and soil pollution*, 146, 297–318.
190. Ganesh R., Boardman, G. D. and Michelsen D. (1994) "A commercial reactive textile dye prevalently used at various concentrations as simulated wastewater" *Wat. Res.* 28(6), 1367–1376.
191. Dafale Nishant, SatishWatea, Sudhir Meshramb, Tapas Nandya (2008) "Kinetic study approach of remazol black-B use for the development of two-stage anoxic–oxic reactor for decolorization/biodegradation of azo dyes by activated bacterial consortium" Article in Press *Journal of Hazardous Materials*
192. Georgiou D.et al. (2002) "Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide" *Dyes and Pigments* 52, 69–78
193. Patent No.: US 6,350,862 B1, Date of Patent: Feb. 26, 2002, (clariant, Safety data sheet in accordance with 93/112/EC),
194. Alinsafi A., F. Evenou, E.M. Abdulkarim, M.N. Pons , O. Zahraa, A. Benhammou , A. Yaacoubi, A. Nejmeddine (2007) "Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis" *Dyes and Pigments* 74, 439-445.
195. Colonna GM, Caronna T, Marcandalli B. (1999) "Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide", *Dyes and Pigments*, 41, 211–220.

196. Galindo C, Kalt A. (1999) "UV/H₂O₂ oxidation of azodyes in aqueous media: evidence of a structure–degradability relationship", *Dyes and Pigments* 42, 199–207.
197. H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, and R. Schmidt 2004 IUPAC, *Pure and Applied Chemistry*, 76, 2105–2146
198. Verhoeven J. W. *Pure Appl. Chem.* 68, 2223–2286 (1996); available at <http://www.unibas.ch/epa/>. A new version is in preparation.
199. Tang W.Z., Huang C.P. (1996). "2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent" *Environ. Technol.*, 17, 1371-1378.
200. Sun Y., Pignatello J. (1993) "Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV" *Environ. Sci. Technol.*, 27, 304-310.
201. De Heredia J.B., Torregrosa J., Domínguez J.R., Peres J.A. (2001) "Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent", *Chemosphere*, 45, 85-90.
202. Tang W.Z., R.Z. Chen, (1996) "Decolorization Kinetics and Mechanisms of Commercial Dyes by H₂O₂/Iron Powder System", *Chemosphere* 32 (5), 947–958.
203. Kang S.F., C.H. Liao, H.P. Hung, (1999) "Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions" *J. Hazardous Materials*, B 65, 317-333.
204. Centi G., S. Perathoner, T. Torre, M.G. Verduna, (2000) "Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts" *Catal. Today*, 55, 61–67.

205. Ghaly M. Y., Hartel G., Mayer R. and Haseneder R.,(2001),”Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process”. A comparative study”, *Wat. Management*, 21, 41-47)
206. Meriç S., H. Selcuk, M. Gallo and V. Belgiorno, (2005) “Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent”, *Desalination* 173 (3), 239-248.
207. Guillard C., H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J-M. Herrmann, (2003) “Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂. Comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂”. *J. Photochem. Photobiol.*, 158, 27-26.
208. Abu Tariq M., M. Faisal, M. Saquib and M. Muneer, (2008) “Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor”, *Dyes Pigments*, 76 (2), 358-365.
209. Tanaka K., K. Padermpole, T. Hisanaga, (2000) “Photocatalytic degradation of commercial azo dyes” *Wat. Res.*, 34 (1) 327-333.
210. Muruganandham M.and M. Swaminathan, (2004) “Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension”, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 81 439-457.
211. K. Soutsas, V. Karayannis, I. Poulis, A. Riga, K. Ntampeglitis, X. Spiliotis, G. Papapolymerou (2008) “Decolorization and Degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes”, *DES2008_20*.
212. Riga A., K. Soutsas, K. Ntampeglitis, V. Karayannis, G. Papapolymerou (2007) “Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and

- degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes”, *Desalination* 211, 72–86
213. Arslan I., I.A Balcioglu and D.W. Bahnemann, (2000) “Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes”, *Dyes Pigments*, 47 207-218.
214. Tang W.Z. and H. An, (1995) “UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions”, *Chemosphere*, 31 (9) 4157-4170.
215. Bauer C., P. Jacques and A. Kalt, (1999) “Investigation of the interaction between a sulfonated azo dye (AO7) and a TiO₂ surface”, *Chemical Physics Letters*, 307, 397-406.
216. Habibi M.H., A. Hassanzadeh and S. Mahdavi, (2005) “The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions”, *J. Photoch. Photobio. A*, 172 (1), 89-96.
217. Kwon B.G., D.S. Lee, N. Kang, J. Yoon, (1999) “Characteristics of Pchlorophenol oxidation by Fenton’s reagent” *Water Resour.* 33 (9), 2110–2118.
218. Ntampeglitis K., A. Riga, V. Karayannis, V. Bontozoglou and G. Papapolymerou, (2006) “Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions”, *J. Haz. Mat.*, 136, 75-84.
219. Karadimas V., D. Spiliotis, V. Bontozoglou, G. Papapolymerou, (1999) “Decolorization of Direct Blue and TRE Blue dyes” 2nd Panhellenic Scientific Conference in Chemical Engineering, Thessaloniki, Greece, May 27-29 Conference Proceedings, 85-89.
220. Wu K., Y. Xie, J. Zhao, H. Hidaka, (1999) “Photo-Fenton Degradation of a Dye under visible light irradiation”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 144, 77-84.

221. Truong G.L., J. De Joseph De Laat and B. Legube, (2004) "Effects of chloride and sulphate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂", *Wat. Res.*, 38, 2384-2394.
222. Blake Daniel M. Bibliography of work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from water and Air. November 2001 – NREL/TP-510-31319; Update Number 41 to October 2001.
223. Bahnemann D.W., J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzeti, P. Pichat, N. Serpone, (1994) "Aquatic Surface Photochemistry", Lewis Publishers, Boca Raton, .261
224. Katsumura Y., (1991) *J. Phys. Chem.* 95, 4435
225. Hu C., J.C. Yu, Z. Hao and P.K. Wong, (2003) "Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes", *Appl. Catal. B:Environmental*, 46, 35-47
226. Lu M.C., J.N. Chen, C.P. Chang, (1997) "Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent", *Chemosphere*, 35, 10 2285-2293.
227. Liao C. H., S.F. Kang and F.A. Wu, (2001) "Hydroxyl radicals scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process", *Chemosphere*, 40,1193-1200 .