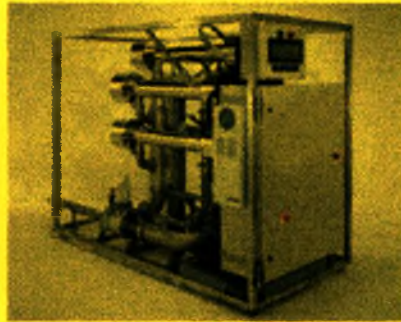


**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΘΕΜΑ : 'ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ
ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ –
ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ
BLUE ΤΗΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑΣ TRE'.**

ΦΟΙΤΗΤΗΣ : ΣΠΗΛΙΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ : Δρ. Γ. ΠΑΠΑΠΟΛΥΜΕΡΟΥ

ΒΟΛΟΣ 26 – 2 - 1998

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 1012/1

Ημερ. Εισ.: 12-03-1998

Δωρεά: _____

Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ ΜΜΒ

1998

ΣΠΗ

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΘΕΜΑ : 'ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ
ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ –
ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ
DIRECT BLUE**

ΦΟΙΤΗΤΗΣ : ΣΠΗΛΙΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ : Δρ. Γ. ΠΑΠΑΠΟΛΥΜΕΡΟΥ

ΒΟΛΟΣ 26 – 2 - 1998

αρ. εισ. 91 / Π.Α.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000055202

-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ-

Η εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας ήταν ένα αρκετά δύσκολο έργο. Ευτυχώς, στην προσπάθεια αυτή, είχα την αμέριστη συμπαράσταση κάποιων ανθρώπων, τους οποίους θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω.

Στον επιβλέποντα της εργασίας Δρ. Γεώργιο Παπαπολυμέρου, διδάσκων του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, αξίζει ένα θερμό ευχαριστώ. Η καθοδήγηση, η συμπαράσταση, το ενδιαφέρον και η διάθεσή του, καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης, συνέβαλαν στην επιτυχή ολοκλήρωσή της.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στα μέλη της επιτροπής αξιολόγησης και διδάσκοντες του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας Δρ. Βασίλειο Μποντόζογλου, Αναπληρωτή Καθηγητή και Δρ. Παναγιώτη Τσιακάρα, Λέκτορα.

Τέλος, στο συμφοιτητή και φίλο μου Βασίλη Καραδήμα και στον υποψήφιο Διδάκτορα Μιχάλη Βλαχογιάννη, ένα μεγάλο ευχαριστώ για την άψογη συνεργασία, την οποία είχαμε κατά τη διάρκεια εκτέλεσης της μελέτης.

Ως είθισται, έτσι κι εγώ θέλω να αφιερώσω τη διπλωματική μου εργασία σε μερικά άτομα, τα οποία στάθηκαν πλάι μου στην προσπάθεια αυτή.

Αφιερωμένη εξαιρετικά στους **γονείς** μου,

στους **φίλους** μου,

στη **Σοφία**.

-ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ-

Σελίδα

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

5

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

7

2.1 Εισαγωγή.....	7
2.2 Η χημική οξείδωση ως τεχνολογία επεξεργασίας αποβλήτων που περιέχουν μη βιοδιασπάσιμα οργανικά συστατικά.....	13
2.3 Φωτοχημικές αντιδράσεις.....	17

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ

25

3.1 Στόχος της παρούσας μελέτης.....	25
3.2 Όργανα πειραματικής διάταξης.....	26
3.2.1 Χρησιμοποιούμενοι αντιδραστήρες, βοηθητικά όργανα της πειραματικής διαδικασίας και της ανάλυσης των αποτελεσμάτων.....	26
3.2.2 Λειτουργία του φασματοφωτομέτρου.....	27
3.3 Διεξαγωγή των πειραμάτων, συλλογή των μετρήσεων.....	31
3.3.1 Πειράματα χωρίς τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών.	31
3.3.2 Πειράματα με τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών.....	37

4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ - ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

40

4.1 Ανάλυση των αντιδράσεων που διεξήχθησαν χωρίς την επίδραση των υπεριωδών ακτινοβολιών.....	41
4.1.1 Επίδραση του pH.....	41
4.1.2 Εξάρτηση από τη συγκέντρωση του H ₂ O ₂	51
4.1.3 Εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση του χρώματος.....	58
4.1.4 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	65
4.1.5 Υπολογισμός των ενεργειών ενεργοποίησης και των ρυθμών της ομογενούς χημικής οξείδωσης.....	71
4.2 Ανάλυση των στοιχείων που προέκυψαν από τα πειράματα τα	

οποία έγιναν με τη χρήση UV ακτινοβολιών.....	72
4.2.1 Εξάρτηση της ημίσειας ζωής του χρώματος από τη συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου (H ₂ O ₂).....	74
A) Χαμηλές και υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.....	75
B) Ενδιάμεσες τιμές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου.....	76
4.3 Εξάρτηση του χρόνου ημιζωής του χρώματος από το ΡΗ του διαλύματος.....	84
4.3.1 Η επίδραση του ΡΗ, σε υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.....	84
4.3.2 Εξάρτηση από το ρΗ σε χαμηλές τιμές της συγκέντρωσης του H ₂ O ₂	85
4.4 Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του χρώματος στο χρόνο ημίσειας ζωής αυτού.....	87
4.5 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των μεθόδων της χημικής και φωτοχημικής οξειδωσης.....	92
<u>5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	96
<u>6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	99
<u>7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ</u>	102
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α : Κατασκευαστικά δεδομένα και λειτουργικά στοιχεία του φασματοφωτομέτρου.	103
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β : Πίνακες στοιχείων πειραματικών μετρήσεων και φασματοφωτομετρικής ανάλυσης.	115

-ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ-

Σχήμα 2.1 - (α) : Αρχή λειτουργίας τυπικού φωτοηλεκτρικού στοιχείου :

(vb) ζώνη σθένους, (cb) ζώνη αγωγιμότητας, (Eg)ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, (red. ox) οξειδοαναγωγικό σύστημα.

Σχήμα 2.1 - (β) : Προσομείωση κόκκου ημιαγωγίμης κόνεως TiO_2 με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο, υπό την επίδραση του φωτός.

Σχήμα 2.2 : Ο παραπάνω πίνακας περιέχει τα στοιχεία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης ορισμένων οργανικών ρύπων.

Σχήμα 2.3 : Στον πίνακα αυτό περιέχονται στοιχεία όπως η φαινόμενη σταθερά ,k'.της ταχύτητας φωτοδιάσπασης του Triclorpyr, καθώς και ο χρόνος υποδιπλασιασμού ($t_{1/2}$) της αρχικής συγκέντρωσης , κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης.

Σχήμα 2.4 : Αποχρωματισμός του Acid Orange 7 και ελάττωση του COD σαν συνάρτηση του χρόνου ακτινοβολήσης ($pH = 12$, $C_{TiO_2} = 0,72$ g/lit, $C_0 = 330$ mg/lit).

Σχήμα 2.5 : Ικανότητα διαφόρων οργανικών ενώσεων προς οξειδωση.

Σχήμα 2.6 : Αποτελεσματικότητα της χημικής οξειδωσης στα εξεταζόμενα συστήματα ρυπογόνων ουσιών.Τα Α, Π, Μ αντιπροσωπεύουν αποδεδειγμένα, πιθανή και μη αναμενόμενη αποτελεσματικότητα αντίστοιχα της χημικής οξειδωσης στα συγκεκριμένα συστήματα.

Σχήμα 2.7 : Σχηματική παράσταση διαγράμματος ροής διεργασιών για τυπικό σύστημα οξειδωσης.

Σχήμα 2.8 : Η διεργασία απορρόφησης.

Σχήμα 2.9 - (α), (β) : Η γραφική παράσταση του νόμου του Beer (α) και ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης και διαπερατότητας.

Σχήμα 2.10 : Μη γραμμική καμπύλη αναφοράς της απορρόφησης ως προς τη συγκέντρωση σε ένα μέγιστο απορρόφησης.

Σχήμα 2.11 : Τα αποτελέσματα των πειραμάτων του Froelich στο σύστημα “perox-pure™”.

Σχήμα 3.1 : Σχηματική παράσταση φασματοφωτόμετρου.

Σχήμα 3.2 : Η καμπύλη απορρόφησης του χρώματος, η αναφερόμενη στις διάφορες συγκεντρώσεις αυτού.

Σχήμα 3.3 : Πίνακας στοιχείων πειραματικών μετρήσεων και αποτελεσμάτων φασματοφωτομετρικής ανάλυσης.

Σχήμα 3.4 : Οι καμπύλες απορρόφησης του χρώματος, για ένα πείραμα που διεξήχθη υπό συγκεκριμένες συνθήκες, χωρίς τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών.

Σχήμα 3.5 : Πίνακας πειραματικών μετρήσεων και στοιχείων φασματοφωτομετρικής ανάλυσης, για πειράματα που διεξήχθησαν με τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών.

Σχήμα 3.6 : Οι καμπύλες απορρόφησης της χρωστικής ουσίας, για ένα πείραμα που διεξήχθη με τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών.

-ΠΙΝΑΚΑΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ-

Γράφημα 4.1 : Γραφική παράσταση του $-\ln(C/C_0)$, σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης για διάφορες τιμές του pH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (21 βαθμοί C) με συγκεντρώσεις οξειδωτικού και χρώματος 2% κ.ο. διαλύματος και 200 mg/l αντίστοιχα.

Γράφημα 4.2 : Γραφική παράσταση του αρνητικού νεπερίου λογάριθμου του λόγου C/C_0 , συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για τα διάφορα αλκαλικά και όξινα περιβάλλοντα ($T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, 2% κ.ο. H_2O_2). Η αρχική συγκέντρωση του χρώματος ήταν 200 mg/l.

Γράφημα 4.3 : Γραφική απεικόνιση του $-\ln(C/C_0)$, σαν συνάρτηση του χρόνου της αντίδρασης για διάφορες τιμές του pH στη συγκεκριμένη θερμοκρασία των 45 βαθμών C και συγκεντρώσεις οξειδωτικού και χρώματος 2% κ.ο. και 200 mg/l.

Γράφημα 4.4 : Γραφική παράσταση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για τις εξεταζόμενες τιμές του pH, σε θερμοκρασία 60 βαθμών C (2% H_2O_2 , κ.ο. διαλύματος). Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα ήταν 200 mg/l.

Γράφημα 4.5 : Απεικόνιση του $-\ln(C/C_0)$, για διάφορα αλκαλικά και όξινα περιβάλλοντα σε θερμοκρασία 75 βαθμών C και συγκεκριμένη συγκέντρωση υπεροξειδίου (2% κ.ο. διαλύματος). Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα ήταν 200 mg/l.

Γράφημα 4.6 : Απεικόνιση των κλίσεων K, σε συνάρτηση με το pH για τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες ($C_0 = 200\text{ mg/l}$, 2% H_2O_2 κ.ο. διαλύματος).

Γράφημα 4.7 : Η απεικόνιση της μεταβολής του $-\ln(C/C_0)$, σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης, για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για $\text{pH} = 7$. Η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας ήταν 200 mg/l.

Γράφημα 4.8 : Στην γραφική αυτή παράσταση παρατηρείται η μεταβολή του $-\ln(C/C_0)$, σε συνάρτηση με τη διάρκεια της αντίδρασης για διάφορες συγκεντρώσεις του οξειδωτικού σε θερμοκρασία 30 βαθμών C και $\text{pH} = 5$ ($C_0 = 200\text{ mg/l}$).

Γράφημα 4.9 : Παρατηρείται γραφικά η μεταβολή του λόγου $-\ln(C/C_0)$ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, για διάφορες συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου, με τιμή του $pH = 5$ ($T = 45$ βαθμοί C, $C_0 = 200$ mg/l).

Γράφημα 4.10 : Στο σχήμα αυτό απεικονίζεται η εξάρτηση του λόγου $-\ln(C/C_0)$ από το χρόνο της αντίδρασης, σε θερμοκρασία 60 βαθμών C και τιμή του $pH = 5$ ($C_0 = 200$ mg/l).

Γράφημα 4.11 : Απεικόνιση του $-\ln(C/C_0)$, σαν συνάρτηση του χρόνου της αντίδρασης για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου ($pH = 5$, $T = 75$ βαθμοί C, $C_0 = 200$ mg/l).

Γράφημα 4.12 : Η γραφική παράσταση του λόγου C/C_0 , σαν συνάρτηση του χρόνου της αντίδρασης για τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις της βαφής στην εν λόγω θερμοκρασία (45 °C) και για όξινο περιβάλλον ($pH = 5$, 2% H_2O_2 κ.ο. διαλύματος).

Γράφημα 4.13 : Παρατηρείται η μεταβολή του λόγου C/C_0 με το χρόνο της αντίδρασης για διαλύματα της ουσίας με διαφορετική αρχική συγκέντρωση ($pH = 5$, $T = 60$ βαθμοί C, 2% H_2O_2).

Γράφημα 4.14 : Η χρονική μεταβολή του λόγου C/C_0 για τις εξετασθείσες τιμές της συγκέντρωσης του χρώματος, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία (75 βαθμοί C), για $pH = 5$ και 2% κ.ο. διαλύματος υπεροξειδίου.

Γράφημα 4.15 : Γραφική απεικόνιση της μεταβολής του λόγου C/C_0 , συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης στη θερμοκρασία των 45 βαθμών C, για διάφορες συγκεντρώσεις του χρώματος με $pH = 9$ και 2% κ.ο. H_2O_2 .

Γράφημα 4.16 : Γραφική απεικόνιση του λόγου C/C_0 , σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του χρώματος στην θερμοκρασία των 75 βαθμών C, για αλκαλικό $pH = 9$ με συγκέντρωση οξειδωτικού μέσου 2% κ.ο. διαλύματος.

Γράφημα 4.17 : Στη γραφική αυτή παράσταση απεικονίζεται η μεταβολή του χρόνου της αντίδρασης για $pH = 3$, σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν (2% H_2O_2 κ.ο. διαλύματος, $C_0 = 200$ mg/l).

Γράφημα 4.18 : Απεικόνιση της γραφικής μεταβολής του αρνητικού νεπέριου λογάριθμου του λόγου C/C_0 , για θερμοκρασίες 30, 45, 60, 75 βαθμών C ($pH = 5$, 2% H_2O_2 , $C_0 = 200$ mg/l).

Γράφημα 4.19 : Απεικόνιση του αρνητικού νεπέριου λογάριθμου του λόγου C/C_0 , για $pH = 9$ σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης ($C_0 = 200 \text{ mg/lit}$, 2% H_2O_2).

Γράφημα 4.20 : Απεικόνιση της χρονικής μεταβολής του λόγου C/C_0 , για διαλύματα με αρχική συγκέντρωση χρώματος ίση με 50 mg/lit , σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και όξινο pH ίσο με 5. Η συγκέντρωση του οξειδωτικού είναι 2% κ.ο. διαλύματος.

Γράφημα 4.21 : Απεικόνιση του αρνητικού νεπέριου λογάριθμου των κλίσεων K , για πολύ μικρούς χρόνους αντίδρασης και τιμές του pH 3, 5, 9, συναρτήσει του αντιστρόφου των θερμοκρασιών που εξετάστηκαν ($C_0 = 200 \text{ mg/lit}$, 2% H_2O_2 κ.ο. διαλύματος).

Γράφημα 4.22 : Γραφική παράσταση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για μικρές τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου και $pH = 3$ ($C_0 = 200 \text{ mg/lit}$).

Γράφημα 4.23 : Γραφική απεικόνιση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για μικρές τιμές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού και $pH = 7$ ($C_0 = 200 \text{ mg/lit}$).

Γράφημα 4.24 : Γραφική απεικόνιση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης, για μικρές τιμές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού και για $pH = 9$, $C_0 = 200 \text{ mg/lit}$.

Γράφημα 4.25 : Γραφική παράσταση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου και $pH = 3$ ($C_0 = 200 \text{ mg/lit}$).

Γράφημα 4.26 : Γραφική παράσταση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης για μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου και για $pH = 7$ ($C_0 = 200 \text{ mg/lit}$).

Γράφημα 4.27 : Γραφική παράσταση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης, για μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου και για $pH = 9$ ($C_0 = 200 \text{ mg/lit}$).

Γράφημα 4.28 : Γραφική απεικόνιση των χρόνων ημίσειας ζωής του χρώματος, συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου, για τρεις διαφορετικές τιμές του pH ($pH = 3, 7, 9$), με $C_0 = 200 \text{ mg/lit}$.

Γράφημα 4.29 : Πρόκειται για την γραφική παράσταση την αντίστοιχη του γραφήματος 4.28, η οποία δημιουργήθηκε από τα αποτελέσματα ανάλογων πειραμάτων που διεξήχθησαν στο μπλε της ανιλίνης.

Γράφημα 4.30 : Απεικόνιση του λόγου C/C_0 , σε συνάρτηση με τη διάρκεια της αντίδρασης σε όξινο περιβάλλον ($pH = 5$), για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του χρώματος και 1% κ.ο. διαλύματος οξειδωτικό μέσο.

Γράφημα 4.31 : Γραφική παράσταση του λόγου C/C_0 , συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης της βαφής για αλκαλικό περιβάλλον ($pH = 9$, $C_0 = 200 \text{ mg/l}$, 1% H_2O_2 κ.ο. διαλύματος).

Γράφημα 4.32 : Απεικόνιση του χρόνου ημίσειας ζωής της ουσίας, σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση αυτής, για $pH = 5, 9$. Η συγκέντρωση του υπεροξειδίου ήταν για όλα τα πειράματα ίδια (1% κ.ο. διαλύματος).

Γράφημα 4.33 : Απεικόνιση του λόγου C/C_0 , σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις ($pH = 9$, 1% H_2O_2 κ.ο. διαλύματος, $C_0 = 200 \text{ mg/l}$).

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εξέταση των αρχικών βημάτων οξειδωσης του χρωστικής ουσίας, μπλε χρώματος, της κατηγορίας TRE. Τα βήματα αυτά εξετάστηκαν με τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών, αλλά και χωρίς τη χρήση αυτών, για να καθοριστεί η επιρροή τους στο μηχανισμό και το ρυθμό της εν λόγω αντίδρασης. Παράλληλα μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής των τιμών διαφόρων παραμέτρων της αντίδρασης, όπως είναι η συγκέντρωση του χρώματος και του χρησιμοποιούμενου οξειδωτικού (υπεροξειδίου του υδρογόνου - H_2O_2), η θερμοκρασία και το pH της αντίδρασης. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου και η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε φασματοφωτομετρικά.

Βρέθηκε ότι στα πειράματα που διεξήχθησαν χωρίς τη χρήση ακτινοβολιών η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη σε υψηλές θερμοκρασίες. Πάντως και σε χαμηλές τιμές της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με άλλα συστήματα, παρατηρήθηκε σαφής αποχρωματισμός των διαλυμάτων. Ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($21^\circ C$), για μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού, είναι εμφανές ότι υφίσταται οξείδωση της ουσίας. Ήταν φανερό η εύνοια της αντίδρασης σε περιβάλλοντα αλκαλικά, ειδικότερα για τιμή του pH ίση με 9, σε όλες τις εξετασθείσες τιμές της θερμοκρασίας.

Η περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η κινητική του συστήματος στους αρχικούς χρόνους αντίδρασης μπορεί να μοντελοποιηθεί με τη χρήση ενός μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης. Για τους χρόνους αυτούς, οι ενέργειες ενεργοποίησης σε όξινο ($pH = 3$) και σε αλκαλικό ($pH = 9$) περιβάλλον υπολογίστηκαν ίσες με 17,85 και 14,85 Kcal/mol, αντίστοιχα.

Δεν ισχύει το ίδιο όμως για συνολικούς χρόνους αντίδρασης, δηλαδή για τελική διάσπαση της ουσίας μεγαλύτερη του 90% της αρχικής τιμής της στο διάλυμα, αφού με την πάροδο του χρόνου παρατηρούνται αποκλίσεις από την κινητική πρώτης τάξης. Ο λόγος στον οποίο οφείλεται η παρατηρηθείσα συμπεριφορά δεν είναι

γνωστός. Πιθανολογείται η δημιουργία θραυσμάτων - παραπροϊόντων τα οποία, ανάλογα με τις συνθήκες κάτω από τις οποίες εξελίσσεται η κάθε αντίδραση, οδηγούν σε μεταβολές στο ρυθμό της αντίδρασης, καθώς αυτή προωθείται.

Η συμπεριφορά του συστήματος στα πειράματα που έγιναν με τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών, επιτρέπει τη μοντελοποίηση αυτού με τη χρήση μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του χρώματος, καθ' όλη τη διάρκεια των αντιδράσεων. Βρέθηκε ότι ο ρυθμός των συγκεκριμένων αντιδράσεων είναι μεγαλύτερος σε αλκαλικά περιβάλλοντα. Μία ακόμη σημαντική παρατήρηση που προέκυψε από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, είναι ότι οι ρυθμοί των φωτοχημικών αντιδράσεων διέρχονται από ένα μέγιστο, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου.

Ωστόσο, για πολύ μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης του H_2O_2 , πέραν τις επίδρασης των υπεριωδών ακτινοβολιών, είναι σημαντική και η επίδραση της χημικής οξειδωσης στο ρυθμό των συγκεκριμένων αντιδράσεων, Για το λόγο αυτό, παρόλο που λόγω του μηχανισμού απορρόφησης θα έπρεπε να παρατηρούνται μεγάλοι χρόνοι ημίσειας ζωής, οι αντιδράσεις εμφανίζονται γρήγορες στις συγκεκριμένες συνθήκες.

Πάντως οι φωτοχημικές αντιδράσεις είναι γρηγορότερες από αυτές που έγιναν στην ίδια θερμοκρασία, χωρίς τη χρήση UV ακτινοβολιών. Αυξανόμενης όμως της θερμοκρασίας, οι διαφορές στους ρυθμούς των αντιδράσεων για τις δύο αυτές μεθόδους αμβλύνονται. Για τιμές της θερμοκρασίας μεγαλύτερες των $40\text{ }^\circ\text{C}$, οι αντιδράσεις χωρίς τη χρήση ακτινοβολίας, καθίστανται πλέον αποτελεσματικότερες για την αντιμετώπιση της συγκεκριμένης ουσίας. Οι ρυθμοί των ομογενών αυτών αντιδράσεων, είναι σαφώς μεγαλύτεροι των αντίστοιχων με τη χρήση των υπεριωδών ακτινοβολιών.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Εισαγωγή

Η διαχείριση και η διάθεση των υγρών αποβλήτων, τα οποία προκύπτουν από τη λειτουργία διαφόρων βιομηχανικών μονάδων, αποτελούν ένα σημαντικό πονοκέφαλο για τους μηχανικούς οι οποίοι θα κληθούν να μελετήσουν τη δημιουργία των μονάδων αυτών. Ο κίνδυνος μόλυνσης των υδάτινων πόρων, του εδάφους αλλά και του υπεδάφους από ενδεχόμενη απλή απόρριψη των λυμάτων αυτών στο περιβάλλον, είναι μεγάλος. Φυσικό επακόλουθο της μόλυνσης είναι η απειλή της υγείας των κατοίκων, όχι μόνο της περιοχής στην οποία λειτουργεί η κάθε μονάδα αλλά και της ευρύτερης γεωγραφικής περιοχής. Το γεγονός δεν είναι υπερβολικό αν αναλογιστεί κανείς την εύκολη μεταφορά των ρύπων μέσω των υδάτινων πόρων, επιφανειακών ή υπόγειων. Είναι φανερό λοιπόν, πως η ανάγκη ικανοποιητικής αντιμετώπισης των υγρών αποβλήτων γίνεται πλέον επιτακτική.

Τα υγρά αυτά απόβλητα, είναι δυνατόν να περιέχουν βιοαποικοδομήσιμα, αλλά και μη βιοαποικοδομήσιμα συστατικά (biodegradable or non-biodegradable contaminants). Χαρακτηρίζουμε ως βιοαποικοδομήσιμες (ή βιοδιασπάσιμες), τις οργανικές εκείνες ουσίες, που μπορούν να αντιμετωπισθούν με βιολογικές επεξεργασίες. Σήμερα, υπάρχουν βιολογικές μέθοδοι (βιολογικά φίλτρα, δεξαμενές δευτεροβάθμιας καθίζησης, λίμνες και αρκετές άλλες) που αντιμετωπίζουν ικανοποιητικά λύματα της αυτής σύστασης. Με τη χρήση των μεθόδων αυτών επιτυγχάνεται ελάττωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων, σε ποσότητες (μετρούμενες σε mg ανά lit διαλύματος) που δεν υπερβαίνουν τα διεθνώς επιβαλλόμενα όρια. Εφόσον αυτό, μετά την επεξεργασία των αποβλήτων, περιορισθεί σε ελεγχόμενα επίπεδα, η διάθεσή των αποβλήτων στο περιβάλλον μπορεί να πραγματοποιηθεί άφοβα, χωρίς περαιτέρω προβληματισμούς για ενδεχόμενη ρύπανση.

Υπάρχουν όμως και λύματα, τα οποία περιέχουν μη βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις. Αυτές δε δύναται να υποστούν βιολογική επεξεργασία. Αναφερόμαστε σε ουσίες όπως βαφές, εντομοκτόνα, φαινόλες, χλωροφαινόλες, αλκοόλες, αμίνες, αλογονούχες αλιφατικές ενώσεις, μερκαπτάνια, χλωριωμένους και μη χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, καθώς και πολλές άλλες.

Απόβλητα που περιέχουν τέτοιες ουσίες, ακόμη και μετά την επεξεργασία τους με κάποια από τις παραπάνω αναφερθείσες βιολογικές μεθόδους, διατηρούν υψηλό οργανικό φορτίο. Η διάθεσή τους στο περιβάλλον καθίσταται πλέον ανέφικτη. Ο φόβος της μόλυνσης είναι, υπό αυτές τις συνθήκες, απόλυτα δικαιολογημένος και βάσιμος. Στην περίπτωση αυτή, είναι απαραίτητη η χρήση εναλλακτικών μεθόδων, οι οποίες ή θα ελαττώνουν το οργανικό φορτίο σε επιτρεπτές τιμές, είτε θα μετατρέπουν τους ρύπους σε άλλες μορφές, για τις οποίες θα είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν κλασικές μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας.

Για την οξειδωση μη βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων στα απόβλητα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι μέθοδοι της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, της οξειδωσης σε συνθήκες πέραν του κρίσιμου σημείου του νερού (κατάλληλη για εφαρμογή σε πολύ αραιά, $COD > 100 \text{ mg/lit}$ και σε πολύ πυκνά διαλύματα, $COD > 10000 \text{ mg/lit}$), οι μέθοδοι της χημικής και φωτοχημικής οξειδωσης (κατάλληλες για την επεξεργασία αραιών διαλυμάτων, $COD < 1000 \text{ mg/lit}$), η μέθοδος της οξειδωσης με υγρό αέρα καθώς και η μέθοδος της θερμικής οξειδωσης.

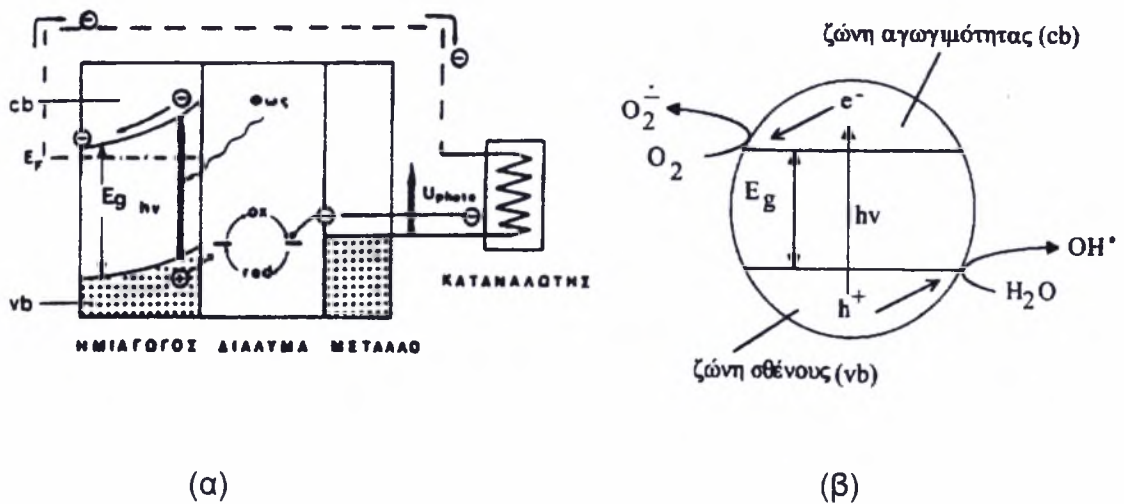
Όσον αφορά την οξειδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες [4], αυτή μπορεί να προσφέρει πάρα πολλά στο μέλλον, στην αντιμετώπιση πολλών ρύπων οι οποίοι βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα. Σε συνθήκες πέραν του κρίσιμου σημείου του νερού, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες αυτού αλλάζουν δραστικά. Αποτέλεσμα είναι η αύξηση του ρυθμού των οξειδωτικών αντιδράσεων κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Οι δεσμοί του υδρογόνου του νερού εξαφανίζονται και το νερό συμπεριφέρεται πλέον όπως ένας πολικός διαλύτης. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής αποτελεί η απεριόριστη αύξηση, σε αυτές τις συνθήκες, της διαλυτότητας του οξυγόνου, καθώς και των περισσότερων οργανικών ενώσεων. Ανάλογη είναι και η αύξηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας. Μοναδικό μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η ελάττωση της διαλυτότητας των ανοργάνων αλάτων, τα οποία και καθιζάνουν στους αντιδραστήρες επεξεργασίας των αποβλήτων. Για το λόγο αυτό, απαιτείται η κατάλληλη πρόβλεψη

στο στάδιο του σχεδιασμού, ώστε να επιτυγχάνεται η συνεχής απομάκρυνση αυτών από τον αντιδραστήρα.

Στη μέθοδο της οξειδωσης με χρήση θερμού αέρα λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα θερμική διάσπαση, υδρόλυση και οξειδωση σε θερμοκρασίες από 150 έως 300 °C και πιέσεις έως 150 atm. Η μέθοδος αυτή μειονεκτεί συγκρινόμενη με την οξειδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες, αφού προσφέρει μικρότερους ρυθμούς αντίδρασης και βαθμούς απόδοσης. Σε σύγκριση με τη μέθοδο της θερμικής οξειδωσης η οξειδωση σε συνθήκες πέραν του κρισίμου σημείου του νερού πλεονεκτεί, αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαλύματα με COD μέχρι και 100 mg/l (η θερμική οξειδωση απαιτεί ένα ελάχιστο COD 300.000 mg/l). Ένα ακόμη μειονέκτημα της θερμικής οξειδωσης είναι η παραγωγή, λόγω ανάπτυξης πολύ υψηλών θερμοκρασιών, πολλών οξειδίων και επικίνδυνων ενώσεων, γνωστών ως διοξίνες.

Η κινητική της οξειδωσης σε συνθήκες πέραν του κρισίμου σημείου του νερού, είναι πολύ ταχύτερη της αντίστοιχης της φωτοχημικής οξειδωσης. Μια ακόμη διαφορά μεταξύ των διαφόρων μεθόδων αντιμετώπισης μη βιοαποικοδομήσιμων ουσιών είναι αυτή μεταξύ της ετερογενούς φωτοκατάλυσης και της ομογενούς οξειδωσης. Στην ετερογενή φωτοκατάλυση (σχήμα 2.1), οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια μεταξύ του νερού και του μορίου του στερεού ημιαγωγίμου καταλύτη (στην οποία γίνεται και η απορρόφηση φωτονίων που οδηγεί στην δημιουργία οξειδωτικών μορίων), ενώ στην περίπτωση ομογενούς οξειδωσης οι αντιδράσεις συμβαίνουν σ' ολόκληρο το διάλυμα, γι' αυτό και η προσθήκη οξειδωτικού μέσου είναι απαραίτητη. Παρά τη διαφορά αυτή, ο βασικός μηχανισμός μπορεί να είναι παρόμοιος και στις δύο αυτές περιπτώσεις.

Τα δύο σχήματα που βρίσκονται στην αρχή της επόμενης σελίδας, αναφέρονται στη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Στο πρώτο από αυτά παριστάνεται σχηματικά η αρχή λειτουργίας ενός φωτοηλεκτρικού στοιχείου και στο άλλο η επίδραση του φωτός σε ένα κόκκο ημιαγωγίμης κόνεως διοξειδίου του πυριτίου.



Σχήμα 2.1 - (α) : Αρχή λειτουργίας τυπικού φωτοηλεκτρικού στοιχείου :

(vb) ζώνη σθένους, (cb) ζώνη αγωγιμότητας, (E_g) ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, (red. ox) οξειδοαναγωγικό σύστημα.

Σχήμα 2.1 - (β) : Προσομείωση κόκκου ημιαγωγικής κόνεως TiO_2 με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο, υπό την επίδραση του φωτός.

Αρκετοί ερευνητές ασχολήθηκαν με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Οι Crittenden, Liu, Hand, Perram [2], Suri [27], Mullins (1993), μελέτησαν την οξειδωση χλωριωμένων υδρογονανθράκων στο νερό. Άλλοι, επεκτείνοντας την παραπάνω έρευνα, εξέτασαν την οξειδωση μη χλωριωμένων υδρογονανθράκων αλλά και κάποιων χρωστικών οργανικών ουσιών όπως οι Ollis (1984) [18], Matthews (1986) [15] - (1991) [16], Al-Ekabi, Seprone (1988) [1]. και άλλοι προσφέροντας χρήσιμα αποτελέσματα στην προσπάθεια αντιμετώπισης των συγκεκριμένων ουσιών.

Ανάλογες μελέτες γίνονται τα τελευταία χρόνια και στην Ελλάδα. Στις δημοσιεύσεις «ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ : μία νέα μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων» [22] (Πούλιος - Πάτρα 1997) και «Φωτοκαταλυτική διάσπαση του ζιζανιοκτόνου TRICHLOPYR παρουσία TiO_2 » [23] (Πούλιος, Κούρας, Κοσιτζή - Πάτρα 1997), έγινε μία προσπάθεια κατανόησης του μηχανισμού της συγκεκριμένης τεχνολογίας και εφαρμογής της σε διάφορα συστήματα. Στα σχήματα που ακολουθούν (σχήμα 2.2 και 2.3) παραδίδονται ενδεικτικά μερικά από τα

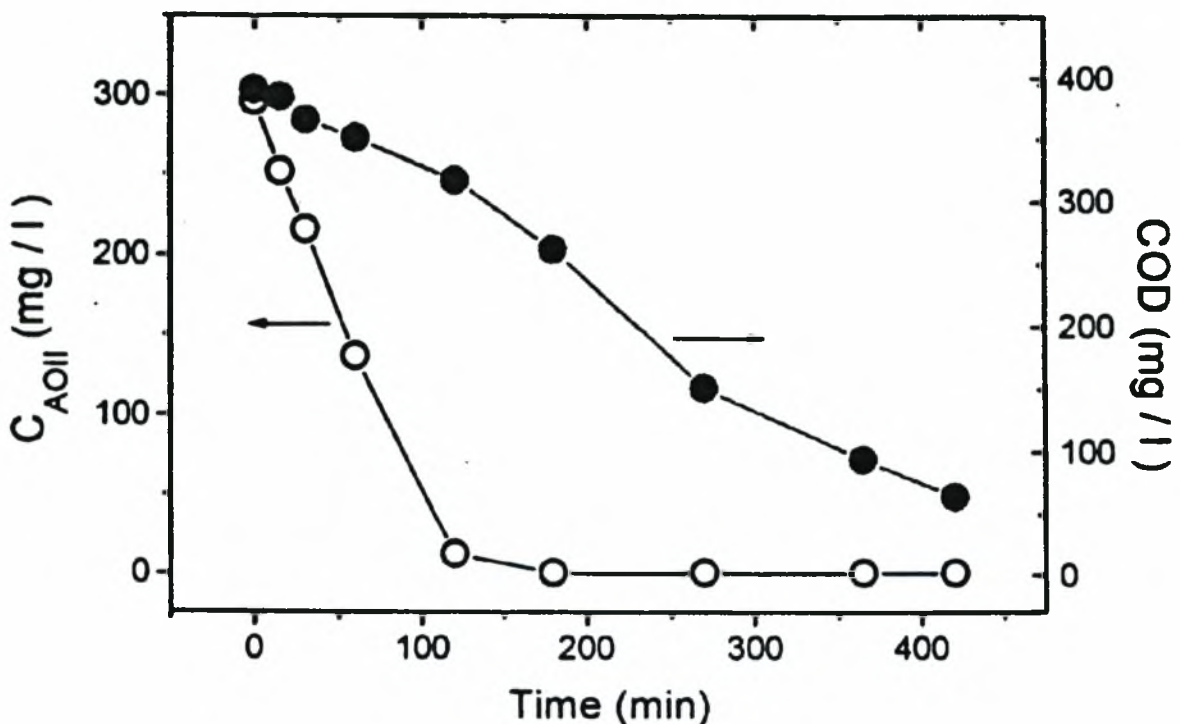
αποτελέσματα των μελετών αυτών. Χρήσιμα ήταν και τα αποτελέσματα της μελέτης «Φωτοκαταλυτική διάσπαση του μη βιοαποικοδομήσιμου χρώματος ACID ORANGE 7» από τους Κυριακίδου, Κονταρίδη και Βερούκιο [11] (Πάτρα, 1997). Στο σχήμα 2.4 παρουσιάζεται ένα από τα σημαντικότερα συμπεράσματα της μελέτης αυτής. Πέραν της εύρεσης χρήσιμων στοιχείων για την εξάρτηση της αντίδρασης από διάφορες παραμέτρους (pH, αρχική συγκέντρωση ουσίας στο διάλυμα, περιεκτικότητα σε TiO_2), παρατηρήθηκε ότι ο αποχρωματισμός της ρυπογόνου ουσίας στο διάλυμα πραγματοποιείται με ρυθμό μεγαλύτερο από τον ρυθμό ελάττωσης του οργανικού φορτίου του εν λόγω διαλύματος. Επομένως, οποιαδήποτε μέθοδος και αν χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση κάποιας χρωστικής ουσίας, οι χρόνοι της αντίδρασης επιβάλλεται να είναι αρκετά μεγάλοι, ώστε να εξασφαλίζεται, πέραν του αποχρωματισμού της ουσίας αυτής, η σαφής ελάττωση του οργανικού φορτίου, σε τιμές μικρότερες από τα διεθνώς επιβαλλόμενα όρια.

Χημική Ένωση	Καταλύτης	C	$t_{1/2}$ (min)
Χλωροφόρμιο	TiO_2	50 ppm	5
Τριχλωροαιθυλένιο	TiO_2	45 ppm	2
Φαινόλη	TiO_2	10^{-5} M	8
Χλωροφαινόλες	TiO_2 , ZnO, SiO_2	10^{-5} M	8
Λιγνίνη	TiO_2	100 ppm	30
Dichloronos	TiO_2	10^{-4} M	11
PCB	TiO_2 , ZnO	10^{-4} M	40
Διοξίνες	TiO_2 , ZnO	20 ppm	10 min - 1 h
Ερυθρό του μεθυλίου	TiO_2 , ZnO	10 ppm	40
Κυανούν του μεθυλενίου	TiO_2	10^{-5} M	26
Βενζόλιο	TiO_2	2×10^{-4} M	18
Σαλικιλικό Οξύ	TiO_2	10^{-5} M	14

Σχήμα 2.2 : Ο παραπάνω πίνακας περιέχει τα στοιχεία της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης ορισμένων οργανικών ρύπων.

ημιαγωγός	k' (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
TiO ₂ P-25	0.170	4.08
ZnO	0.410	1.69
TiO ₂ -Hombikat	0.025	27.72
TiO ₂ /WO ₃	0.010	69.30
TiO ₂ /ηλιακός φωτισμός (9.7 mW/cm ²)	0.074	9.37
TiO ₂ /ηλιακός φωτισμός (2.7 mW/cm ²)	0.014	49.51

Σχήμα 2.3 : Στον πίνακα αυτό περιέχονται στοιχεία όπως η φαινόμενη σταθερά k' της ταχύτητας φωτοδιάσπασης του Trichloroyr, καθώς και ο χρόνος υποδιπλασιασμού ($t_{1/2}$) της αρχικής συγκέντρωσης, κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης.



Σχήμα 2.4 : Αποχρωματισμός του Acid Orange 7 και ελάττωση του COD σαν συνάρτηση του χρόνου ακτινοβολήσης (pH = 12, C_{TiO_2} = 0,72 g/lit, C_0 = 330mg/lit).

Μια άλλη χρήσιμη μέθοδος χημικής αντιμετώπισης και εξουδετέρωσης οργανικών ουσιών, είναι αυτή της ηλεκτρόλυσης. Σ' αυτή, οι βαφές και άλλες χημικές ουσίες που τυχόν περιέχονται στα υγρά απόβλητα, οξειδώνονται από ιόντα που παράγονται με ηλεκτρόλυση. Και αυτός ο τρόπος επεξεργασίας των μη βιοαποικοδομήσιμων μολυντών, θεωρείται ικανός να δώσει λύση στο πρόβλημα της διαχείρισης των εν λόγω λυμάτων. Στα πλαίσια της τεχνολογίας αυτής οι Murphy [17], Lin και Peng [14], Κομνινέλλης [10], διεξήγαγαν πειράματα σε συγκεκριμένα συστήματα και κατέληξαν σε χρήσιμα συμπεράσματα για την απόδοση της μεθόδου και τη γενίκευση της χρήσης της σε μεγαλύτερο φάσμα συστημάτων. Περαιτέρω αναφορά λεπτομερειών στις παραπάνω μεθόδους, πέρα της χημικής οξείδωσης, θεωρείται άσκοπη στο παρόν σημείο.

2.2 Η χημική οξείδωση ως τεχνολογία επεξεργασίας αποβλήτων που περιέχουν μη βιοδιασπάσιμα οργανικά συστατικά.

Η χημική οξείδωση θεωρείται μια αξιόπιστη μέθοδος στην αντιμετώπιση των επικίνδυνων συστατικών, μετατρέποντάς τα σε μορφές λιγότερο επικίνδυνες για το περιβάλλον. Πρόκειται για μία τεχνολογία ευρέως χρησιμοποιούμενη στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων τα οποία περιέχουν οξειδώσιμα συστατικά όπως αμίνες, χλωροφαινόλες, κυανίδια, αλογονούχες αλιφατικές ενώσεις, μερκαπτάνια, φαινόλες και ορισμένα εντομοκτόνα. Έχει παρατηρηθεί πως η χρήση της είναι αποτελεσματική ακόμη και στη διαχείριση ορισμένων συστημάτων ιλύος. Σε μία τέτοια περίπτωση πάντως, είναι ευνόητη η προϋπόθεση της πλήρους ανάμιξης του οξειδωτικού με τα προς οξείδωση απόβλητα.

Όπως έχει παρατηρηθεί στις μελέτες που έχουν γίνει κατά καιρούς, πρόκειται για μία μη επιλεκτική επεξεργασία. Έτσι η παρουσία στην αντίδραση αγνώστων ουσιών, μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία επικίνδυνων παραπροϊόντων. Τίθεται επομένως ο περιορισμός της χρήσης της εν λόγω μεθόδου σε συστήματα γνωστής σύστασης.

Η αποτελεσματικότητα της οξειδωσης εξαρτάται τόσο από το οξειδωτικό μέσο, όσο και από το προς οξείδωση σύστημα. Στοιχεία για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής καθώς και για την οξειδωσιμότητα διαφόρων συστημάτων, δίδονται στα σχήματα 2.5 [] και 2.6 []. Έτσι, παράγοντες όπως οι συγκεντρώσεις των συμμετεχόντων στην αντίδραση, το ΡΗ και η θερμοκρασία του διαλύματος, θα πρέπει να ελέγχονται, για τη βελτιστοποίηση της αντίδρασης. Για τον ίδιο λόγο επιβάλλεται η ελαχιστοποίηση της παρουσίας λαδιού ή γράσσου στην αντίδραση.

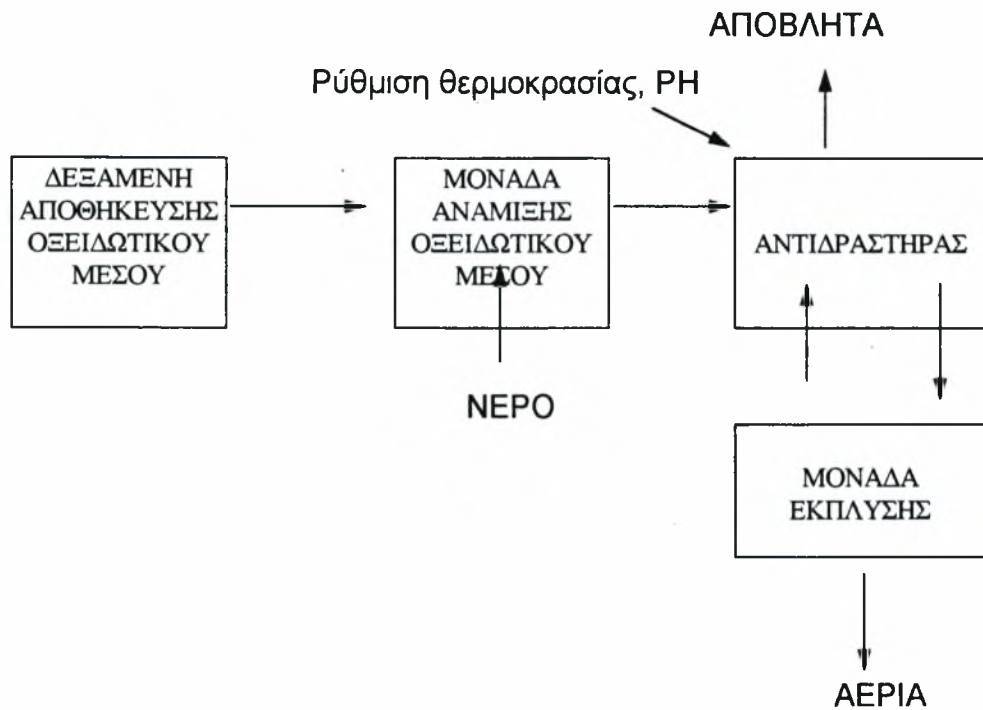
ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ
Μεγάλη	Φαινόλες, αλδεΐδες, αμίνες
Μέτρια	θειούχες ενώσεις Αλκοόλες, κετόνες, οργανικά οξέα
Μικρή	διαφορές αρωματικές ενώσεις εστέρες Αλογονούχοι υδρογονάνθρακες, κορεσμένα αλιφατικά, βενζολιο

Σχήμα 2.5 : Ικανότητα διαφόρων οργανικών ενώσεων προς οξείδωση.

Ομάδες συστατικών	Υγρά	Συστήματα ιλύος
ΟΡΓΑΝΙΚΑ		
Αλογονούχα πτητικά	A	Π
Αλογονούχα ημιπτητικά	A	Π
Μη αλογονούχα πτητικά	A	Π
Μη αλογονούχα ημιπτητικά	A	Π
PCB 's	A	M
Εντομοκτόνα	A	Π
Διοξίνες / Φουράνια	Π	M
Οργανικά κυανίδια	A	A
Οργανικά διαβρωτικά	Π	Π
ΑΝΟΡΓΑΝΑ		
Πτητικά μέταλλα	A	Π
Μη πτητικά μέταλλα	A	Π
Αμίαντος	M	M
Ραδιενεργά υλικά	M	M
Ανόργανα διαβρωτικά	M	M
Ανόργανα κυανίδια	A	A
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ		
Οξειδωτικά μέσα	M	A
Αναγωγικά μέσα	A	Π

Σχήμα 2.6 : Αποτελεσματικότητα της χημικής οξείδωσης στα εξεταζόμενα συστήματα ρυπογόνων ουσιών. Τα Α, Π, Μ αντιπροσωπεύουν αποδεδειγμένη, πιθανή και μη αναμενόμενη αποτελεσματικότητα αντίστοιχα της χημικής οξείδωσης στα συγκεκριμένα συστήματα.

Αν επιχειρούνταν η σχηματική παράσταση της ροής διεργασιών σε ένα τυπικό σύστημα οξείδωσης, αυτή θα είχε την ακόλουθη μορφή :



Σχήμα 2.7 : Σχηματική παράσταση διαγράμματος ροής διεργασιών για τυπικό σύστημα οξείδωσης.

Η αντίδραση που γίνεται μέσα στον αντιδραστήρα είναι η εξής (σχηματικά):



όπου A_1, A_2, \dots, A_n τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης.

Ο αντιδραστήρας αποτελεί το λειτουργικό μέρος του συστήματος. Μέσα σ' αυτόν λαμβάνει χώρα η οξείδωση. Το οξειδωτικό μέσο οδηγείται σ' αυτόν από τη δεξαμενή στην οποία φυλάσσεται, αφού πρώτα αναμιχθεί με την απαιτούμενη ποσότητα νερού στη μονάδα ανάμιξης. Στην μονάδα έκπλυσης, τα αέρια

καθαρίζονται, ούτως ώστε η περίσσεια του οξειδωτικού και τα προϊόντα της αντίδρασης να μην διαρρεύσουν στο περιβάλλον. Τα απόβλητα που φεύγουν από τον αντιδραστήρα, δεν περιέχουν πλέον επικίνδυνα συστατικά.

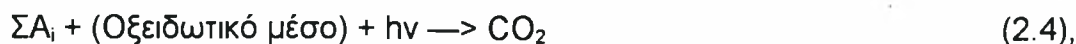
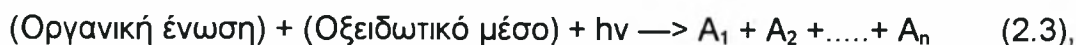
Τα ευρέως χρησιμοποιούμενα οξειδωτικά μέσα είναι το όζον, το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2), το χλώριο, μερικοί υποχλωρίτες καθώς και το διοξειδίο του χλωρίου. Από αυτά, το όζον και το H_2O_2 πλεονεκτούν των υπολοίπων, αφού από τη συμμετοχή τους στην αντίδραση δεν προκύπτουν ανεπιθύμητα χλωριωμένα συστατικά.

Όσον αφορά το όζον, ίσως είναι το πιο ακριβό από τα διάφορα οξειδωτικά. Έχει χρόνο ημιζωής περί τα 30 λεπτά, γι' αυτό και απαιτείται η επί τόπου παραγωγή του με τη χρήση οζονιστήρα, αυξάνοντας το κόστος χρήσης του. Με αυτόν τον τρόπο βέβαια, ελαχιστοποιούνται τα έξοδα αποθήκευσης και διαχείρισής του. Το υπεροξειδίο από την άλλη πλευρά, θεωρείται φθηνότερο σε σύγκριση με το όζον, αλλά η διαφορά αυτή αμβλύνεται λόγω του ειδικού κόστους διαχείρισης και αποθήκευσης του H_2O_2 .

Ολοκληρώνοντας την αναφορά στη χημική οξείδωση αναφέρεται ότι από τις εκτεταμένες μελέτες που έγιναν στο αντικείμενο αυτό, προέκυψε πως ο συνδυασμός οξειδωτικού μέσου και ακτινοβολιών, ορατών ή UV (ultraviolet radiation), προσδίδει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στη μέθοδο αυτή.

2.3 Φωτοχημικές αντιδράσεις.

Στο τέλος της προηγούμενης παραγράφου, έγινε αναφορά στη συνδυασμένη χρήση οξειδωτικών και ορατών ή υπεριώδων ακτινοβολιών. Αυτή ήταν η απαρχή της εφαρμογής της φωτοχημικής οξείδωσης σε μεγάλο αριθμό συστημάτων. Σε αντίθεση με τις απλές χημικές αντιδράσεις όπου η ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy), η απαιτούμενη για την έναρξη της αντίδρασης, προσδίδεται με τη μορφή θερμικής ενέργειας, στις φωτοχημικές αντιδράσεις η ενέργεια αυτή αποκτάται από την απορρόφηση ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας από τα στοιχειώδη σωματίδια των ουσιών που συμμετέχουν σ' αυτές. Μια σχηματική παράσταση τυπικής φωτοχημικής οξείδωσης είναι αυτή που δίδεται στην αρχή της επόμενης σελίδας (αντιδράσεις 2.3, 2.4).



όπου A_1, A_2, \dots, A_n τα ενδιάμεσα προϊόντα.

Το γινόμενο $h\nu$ (νόμος του Planck) συμβολίζει την στοιχειώδη ενέργεια $\Delta\epsilon$ ενός φωτονίου. Στον τύπο αυτό, ν είναι η συχνότητα του φωτός ($\nu = c/\lambda$) και h η σταθερά του νόμου του Planck με τιμή $h = 0,66262 \cdot 10^{-33} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$. Σύμφωνα με το φωτοχημικό νόμο του Einstein, κάθε μόριο ενεργοποιείται με την απορρόφηση ενέργειας ίση με αυτή του φωτονίου.

Στην φωτοχημική οξείδωση και γενικότερα σε οποιαδήποτε φωτοχημική αντίδραση, η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι το βήμα που ονομάζεται πρωτεύουσα διαδικασία (primary process). Αυτή, αναφερόμενη σε συστήματα ατόμων, οδηγεί στη δημιουργία διεγερμένων ατόμων ή ιόντων.

Όταν όμως αναφέρεται σε συστήματα μορίων, μπορεί να οδηγήσει σε δύο διαφορετικές συμπεριφορές. Στην πρώτη απ' αυτές, παρατηρείται η δημιουργία μορίων στα οποία σταδιακά ο δεσμός των ατόμων που συγκρατούν το μόριο εξασθενεί, οδηγώντας στην τελική αποσύνθεση του μορίου. Αποτέλεσμα της συμπεριφοράς αυτής είναι η δημιουργία ελευθέρων ριζών, η οποία μπορεί να οδηγήσει στην έναρξη χημικής αντίδρασης. Στην άλλη περίπτωση, η απορρόφηση ακτινοβολίας μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία μιας διεγερμένης μεν, σταθερής δε κατάστασης. Μόρια που εμφανίζουν τέτοια συμπεριφορά, έχουν την απαραίτητη ενέργεια ενεργοποίησης για να συμμετάσχουν σε πολλές χημικές αντιδράσεις.

Για να είναι σίγουρο ότι το μόριο θα διατηρήσει μία από τις παραπάνω συμπεριφορές, ενδείκνυται η χρήση της δευτερεύουσας διαδικασίας (secondary process) του φωσφορισμού (phosphorescence). Στην περίπτωση αυτή, ο «βομβαρδισμός» των μορίων με ακτινοβολία συνεχίζεται για μεγάλα χρονικά διαστήματα, εξασφαλίζοντας με τον τρόπο αυτό την συνεχή διέγερση τους και την περαιτέρω δημιουργία ελευθέρων ριζών ή τη διατήρηση της ενέργειας ενεργοποίησης

στα απαραίτητα επίπεδα, ώστε να σιγουρευτεί σε τελική ανάλυση η συνέχιση των χημικών αντιδράσεων.

Τα αποτελέσματα της χημικής οξειδωσης (μεταβολές συγκέντρωσης - διάσπαση ρυπογόνων ουσιών) η οποία εξελίσσεται στα πλαίσια ενός φωτοχημικού πειράματος συνδέονται με την απορρόφηση της ακτινοβολίας των μορίων της ουσίας που συμμετέχει στο πείραμα αυτό. Η ποσοτική συσχέτιση των δύο προαναφερθέντων παραγόντων γίνεται με τη χρήση του κανόνα του Beer (ή Lambert - Beer ή Bouguer - Beer). Πρόκειται για τον βασικό νόμο της φασματοφωτομετρίας, ο οποίος εκφράζει τη γραμμική εξάρτηση της απορροφούμενης από μία ουσία ακτινοβολίας από τη συγκέντρωση αυτής στο διάλυμα. Σε μορφή εξίσωσης, ο κανόνας αυτός δίδεται από τον εξής τύπο:

$$A = a \cdot L \cdot C \quad \{ = - \ln(I/I_0) \} \quad (2.5),$$

όπου,

A: η απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα (absorbance),

L: το πάχος του δείγματος του διαλύματος μέσω του οποίου διέρχεται η ακτινοβολία,

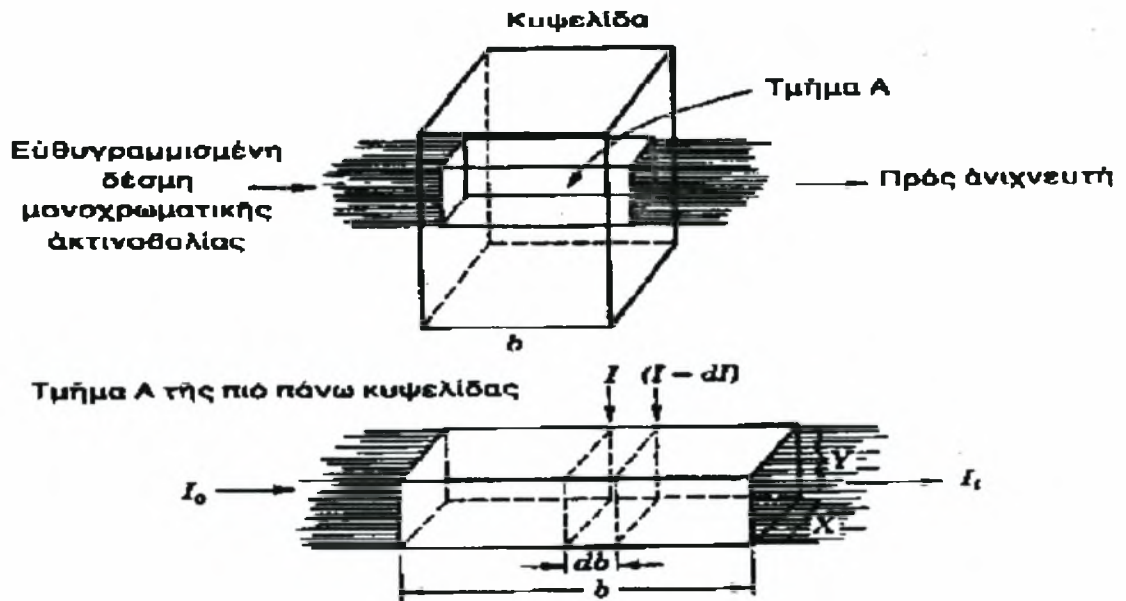
I_0, I : η αρχική ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο διάλυμα και η τιμή της έντασης της ακτινοβολίας εξόδου από το διάλυμα, αντίστοιχα,

I/I_0 : η διαπερατότητα T (transmittance). Είναι το κλάσμα της προσπίπτουσας έντασης η οποία εξέρχεται του δείγματος,

C: η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (μετρούμενη σε mg/l),

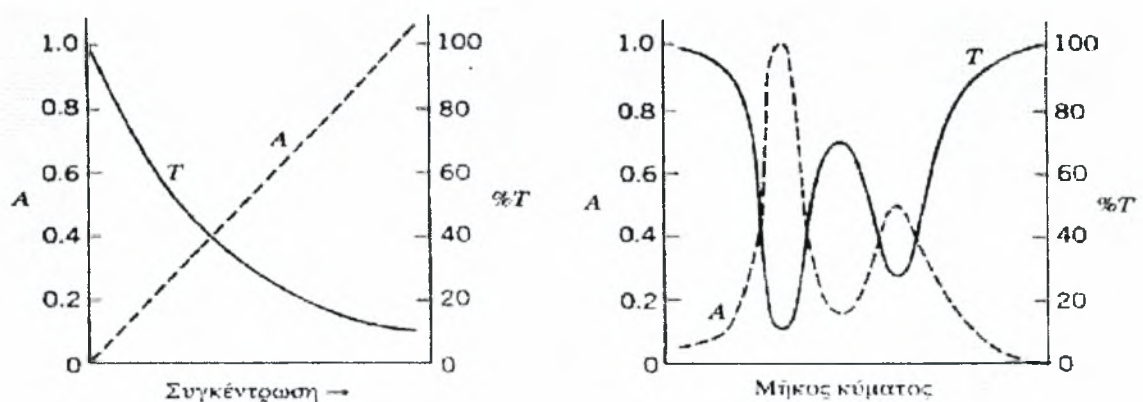
a: η ειδική απορροφητικότητα. Πρόκειται για μία σταθερά η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από το απορροφόν μόριο, για ορισμένο διαλύτη και μήκος κύματος.

Για να γίνουν περισσότερο κατανοητά τα μεγέθη που περιγράφονται παραπάνω, παρατίθεται το ακόλουθο σχήμα, στο οποίο περιγράφεται η διαδικασία απορρόφησης.



Σχήμα 2.8 : Η διεργασία απορρόφησης.

Μία γραφική απεικόνιση του νόμου του Beer φαίνεται στο σχήμα 2.9 - (α), για δεδομένη τιμή του μήκους κύματος, ενώ στο σχήμα 2.9 - (β) παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης και διαπερατότητας.



Σχήμα 2.9 - (α), (β) : Η γραφική παράσταση του νόμου του Beer (α) και ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης και διαπερατότητας.

Για να γίνει χρήση του κανόνα αυτού, για οποιαδήποτε ουσία, πρέπει πρώτα να ελέγχονται οι τυχόν αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά. Αυτές ενδεχομένως να οφείλονται στην ανάπτυξη ισχυρών ενδομοριακών ή ενδοατομικών δυνάμεων, λόγω μικρής απόστασης των μορίων ή ατόμων, τα οποία μπορεί να είναι όμοια ή διαφορετικά, συγγενούς όμως δομής. Τέτοια συμπεριφορά, συχνά παρατηρείται σε διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων. Για οποιονδήποτε λόγο και να εμφανίζονται, η ύπαρξή τους καθιστά ανέφικτη τη χρήση του κανόνα του Beer.

Πρέπει, επομένως, πριν από κάθε φασματοφωτομετρική επεξεργασία κάποιας ουσίας, να δημιουργείται μία καμπύλη αναφοράς για τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις της ουσίας αυτής. Αν και εφόσον η μορφή της καμπύλης αυτής προσεγγίζει την ιδανική συμπεριφορά, η περαιτέρω εφαρμογή των αρχών της φασματοφωτομετρίας σε διαλύματα της ουσίας αυτής, είναι δυνατή. Στο σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζονται μία καμπύλη αναφοράς στην οποία παρατηρούνται αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά των διαλυμάτων όπως αυτή ορίζεται από τον νόμο του Beer {σχήμα 2.9 - (α),(β)}.



Σχήμα 2.10 : Μη γραμμική καμπύλη αναφοράς της απορρόφησης ως προς τη συγκέντρωση σε ένα μέγιστο απορρόφησης.

Η εφαρμογή της προαναφερθείσας θεωρίας στην πράξη, έδειξε ότι με την ταυτόχρονη χρήση οξειδωτικών μέσων και, υπεριώδων κατά κύριο λόγο, ακτινοβολιών, επιτυγχάνεται αύξηση του ρυθμού διάσπασης οργανικών ουσιών. Η

τεχνολογία αυτή αποτέλεσε αντικείμενο πολλών μελετών τα τελευταία δέκα χρόνια, για αρκετούς ερευνητές. Δε μπορούμε βέβαια να ισχυριστούμε ότι εξετάστηκε μέσα στο διάστημα αυτό, ένας μεγάλος αριθμός συστημάτων. Ο Kearney (1987) [9] χρησιμοποίησε ένα συνδυασμό όζοντος και υπεριωδών (UV) ακτινοβολιών, για να εξουδετερώσει διάφορα εντομοκτόνα. Ο Glaze (1987) [7], με τον ίδιο συνδυασμό, εξέτασε την εξουδετέρωση διαφόρων οργανικών ουσιών στο πόσιμο νερό. Οι Ku και Ho (1990) [12], μελέτησαν τα αποτελέσματα της ταυτόχρονης δράσης οξειδωτικών μέσων και υπεριωδών ακτινοβολιών για την καταστροφή των χλωροφαινολών. Με το πόσιμο νερό ασχολήθηκε και ο Roy (1990) [24] που χρησιμοποίησε υπεριώδεις ακτίνες για την αντιμετώπιση του VOC₅, ενώ ο Froelich (1990) [6] παρουσίασε πλήρη πίνακα με δεδομένα και συγκριτικά αποτελέσματα για το σύστημα "perox-pure™". Στα συστήματα τα οποία εξέτασε, χρησιμοποίησε ως μολυντές διάφορες τοξικοχημικές οργανικές ενώσεις. Λόγω της σημαντικότητας των αποτελεσμάτων αυτών, παραδίδεται ο παρακάτω πίνακας (σχήμα 2.11) στον οποίο περιέχονται τα αποτελέσματα αυτά.

Ειδική αναφορά γίνεται για τις μελέτες που έγιναν στον χώρο του πανεπιστημίου Θεσσαλίας οι οποίες δημοσιεύτηκαν και παρουσιάστηκαν σε πανελλήνια συνέδρια. Έτσι, οι Γ. Παπαπολυμέρου και Β. Μποντόζογλου μελέτησαν την φωτοχημική οξείδωση του ερυθρού του μεθυλίου (1997) [19], χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο υπεροξειδίο του υδρογόνου. Οι Γ. Παπαπολυμέρου, Ε. Χαριτίδου και Β. Μποντόζογλου (1998) [20], μελέτησαν τη συμπεριφορά του χρώματος της ανιλίνης # 44 blue, με την χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών και υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, το πλέον χρησιμοποιούμενο οξειδωτικό είναι το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H₂O₂), ενώ λιγότερο διαδεδομένη είναι η χρήση του όζοντος το οποίο πάντως χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία αποβλήτων από βιομηχανικές μονάδες που επεξεργάζονται υφάσματα ή δέρματα.

Θα πρέπει να αναφερθεί βέβαια ότι η οξειδωσιμότητα καθώς και η επίδραση των ακτινοβολιών στα αποτελέσματα της χημικής οξείδωσης, εξαρτώνται από την εκάστοτε εξεταζόμενη ουσία. Έτσι τα αποτελέσματα κάθε μελέτης, δε δύναται να γενικευθούν. Αναφέρονται αποκλειστικά στο υπό εξέταση σύστημα και οποιαδήποτε παραδοχή περί κοινής συμπεριφοράς ουσιών οι οποίες ανήκουν, με οποιοδήποτε κριτήριο, σε κοινές ομάδες δε στέκει. Αν και μόνο αν μια τέτοια συμπεριφορά αποδεικτεί εργαστηριακά, τότε γίνεται αποδεκτή.

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ	ΡΥΠΟΣ	ΕΙΣΡΟΗ (mg/lt)	ΕΚΡΟΗ (mg/lt)
Δεν αναφέρεται η πηγή προέλευσης	MeCl	30	1,5
	1,1 - DCA	42	BDL
	1,2 - DCE	2466	BDL
	1,1,1 - TCA	1606	1218
	TCE	1060	BDL
	PCE	3160	BDL
	Συγκεντρωμένα υγρά απόβλητα	Hydrazine	1.200.000
Μονομεθυλική hydrazine		100.000	<10
Μη συμμετρική διμεθυλική hydrazine		1.500.000	<10
nitrosodimethylamine		1.500	<0,02
Χλωριωμένα οργανικά		75.000	<1
Εντομοκτόνα		500	<1
Μολυσμένοι υδάτινοι πόροι		1,2 - DCE	6,2
	TCE	66,3	BDL
	Χλωροφώρμιο	2,1	BDL
Δεν αναφέρεται η πηγή προέλευσης	MeCl	600 - 800	33
	1,1,1 - TCA	200 - 400	26
	1,2 - DCE	50 - 250	<1
Μολυσμένοι υδάτινοι πόροι	Βενζόλιο	7.600	ND
	Τολουόλιο	24.000	ND
	Χλωροβενζόλιο	8.800	ND
	Εθυλοβενζόλιο	3.300	ND
	Ξυλένια	46.000	ND

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ	ΡΥΠΟΣ	ΕΙΣΡΟΗ (mg/l)	ΕΚΡΟΗ (mg/l)
Μολυσμένοι υδάτινοι πόροι	Βενζόλιο	7.600	ND
	Τολουόλιο	24.000	ND
	Χλωροβενζόλιο	8.800	ND
	Εθυλοβενζόλιο	3.300	ND
	Ξυλένια	46.000	ND
Μολυσμένοι υδάτινοι πόροι	MeCl	903	11
	1,1,1 - TCA	60	6

Σχήμα 2.11 : Τα αποτελέσματα των πειραμάτων του Froelich στο σύστημα "perox-pure™".

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, όπως θα αναλυθεί στην αρχή του επόμενου κεφαλαίου, έγινε χρήση της φωτοχημικής μεθόδου για την οξείδωση της βαφής μπλε χρώματος, που ανήκει στην κατηγορία TRE. Προέκυψαν αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα για το ρυθμό της αντίδρασης, καθώς και για την επίδραση σ' αυτόν των διαφόρων παραμέτρων της αντίδρασης.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ

3.1 Στόχος της παρούσας μελέτης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε χρήση της φωτοχημικής μεθόδου για την οξειδωση της βαφής μπλε χρώματος, που ανήκει στην κατηγορία TRE. Πρόκειται για μία βαφή, ευρέως χρησιμοποιούμενη σε βαφεία και βυρσοδεψεία. Εξετάστηκαν τα ομογενή αρχικά βήματα της αντίδρασης που οδηγούν τελικά στον αποχρωματισμό του διαλύματος. Τα βήματα αυτά έχουν μεγάλη επίδραση στο συνολικό ρυθμό της αντίδρασης. Σκοπός της συγκεκριμένης μελέτης ήταν να εξεταστούν οι διάφοροι παράμετροι και η επιρροή των, στην αρχική αποσύνθεση της βαφής.

Ένας σχηματικός συμβολισμός της αντίδρασης αυτής είναι ο εξής:



όπου H_2O_2 , το υπεροξειδίο του υδρογόνου το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό μέσο.

Ουσιαστικά, την παρούσα έρευνα απασχόλησε το βήμα (3.1) της αντίδρασης αυτής, τόσο με τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών, όσο και χωρίς τη χρήση αυτών. Εξήχθησαν αρκετά και χρήσιμα συμπεράσματα για την επίδραση της χρήσης των στο ρυθμό της οξειδωσης. Οι υπόλοιποι παράγοντες που απασχόλησαν την μελέτη αυτή ήταν η θερμοκρασία της αντίδρασης, το pH του διαλύματος καθώς και οι συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου και του χρώματος. Προέκυψαν αρκετές συσχετίσεις

των παραμέτρων αυτών με την ταχύτητα της αντίδρασης και κατ' επέκταση με το χρόνο ημίσειας ζωής της βαφής στο διάλυμα.

Για τη συλλογή των πειραματικών αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η φασματοφωτομετρική μέθοδος και ο νόμος του Beer, όπως αυτός αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (παράγραφος 2.3). Ειδικότερα, ο ρυθμός εξαφάνισης του χρώματος μετρήθηκε με βάση τη μεταβολή της απορρόφησής του, στην χαρακτηριστική περιοχή του μήκους κύματος όπου αυτό απορροφά (780 - 400 nm). Το μέγιστο απορρόφησης του χρώματος παρουσιάστηκε στα 615 nm περίπου.

3.2 Όργανα πειραματικής διάταξης.

3.2.1 Χρησιμοποιούμενοι αντιδραστήρες, βοηθητικά όργανα της πειραματικής διαδικασίας και της ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν χωρίς την επίδραση υπεριώδων ακτινοβολιών, έγιναν σε έναν αντιδραστήρα (pyrex) διαλείποντος έργου (batch reactor) 400 cm³, ο οποίος ήταν βυθισμένος σε ένα ανοξείδωτο υδατόλουτρο με αδιάβροχη επένδυση (Techne - Templette TE 8A). Η θερμοκρασία (ανώτατη τιμή 90 °C) ελεγχόταν αυτόματα ενώ, με τη συνεχή ανάδευση, η οποία επιτυγχάνεται με τη λειτουργία της αντλίας πίεσης, η τιμή της θερμοκρασίας ήταν ομοιόμορφη σε ολόκληρο τον όγκο του υδατόλουτρου. Με τη χρήση της κατάλληλης πολυμετρικής συσκευής (Consort C832, multi channel analyzer), κατέστη δυνατή η διόρθωση της τιμής του PH ανάλογα με την εκάστοτε εξεταζόμενη θερμοκρασία.

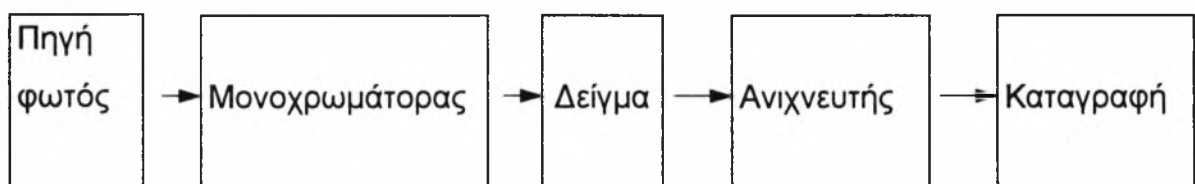
Για την διεξαγωγή των πειραμάτων με υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας (10 cm³) διαλείποντος έργου από χαλαζία (quartz). Η λάμπα (Fisher, μοντέλο UVG - 54) που επιλέχθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων, εκπέμπει σε μήκος κύματος 254 nm με ισχύ στη μέση του αντιδραστήρα ίση με 2.000 μW/cm².

Η ανάλυση των συγκεντρώσεων του χρώματος έγινε με τη βοήθεια ενός αυτόματου φασματοφωτόμετρου (Shimadzu UV-2401 PC). Αυτό, είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος είναι εφοδιασμένος με ανάλογο πρόγραμμα για την αυτόματη λειτουργία του οργάνου καθώς και την αυτόματη ανάκτηση και

επεξεργασία των δεδομένων. Χρησιμοποιεί διπλή δέσμη ακτινοβολίας υπεριώδους - ορατού. Στο παράρτημα Α δίδονται σχήματα και πίνακες αναφερόμενοι σε κατασκευαστικά δεδομένα και λειτουργικά στοιχεία του φασματοφωτομέτρου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Θεωρείται στο σημείο αυτό αναγκαία η κάπως εκτενέστερη αναφορά στο φασματοφωτόμετρο, λόγω της σημαντικότητάς του στην εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας.

3.2.2 Λειτουργία του φασματοφωτομέτρου.

Το φασματοφωτόμετρο είναι μία συσκευή η οποία αναλύει το πολυχρωματικό φως σε μονοχρωματικό, διαφόρων μηκών κύματος. Κατόπιν, μετρά την απορρόφηση του φωτός από το δείγμα σαν συνάρτηση του μήκους κύματος. Στο ακόλουθο σχήμα δίδεται ένα σχηματικό διάγραμμα ενός φασματοφωτομέτρου:



Σχήμα 3.1 : Σχηματική παράσταση φασματοφωτομέτρου.

Η πηγή είναι μία λάμπα που εκπέμπει ακτινοβολία συνεχούς μήκους κύματος. Ο μονοχρωμάτορας επιτρέπει την πρόσπτωση επί του δείγματος ακτινοβολίας μόνο ενός μήκους κύματος. Η υπόλοιπη, εκτρέπεται προς άλλη κατεύθυνση. Η μέτρηση της ενέργειας ή της έντασης του εξερχόμενου φωτός γίνεται με τον ανιχνευτή, ο οποίος μετατρέπει την ενέργεια αυτή σε ηλεκτρική ή θερμική ενέργεια.

Ας αναφερθούμε διεξοδικότερα σε κάθε επιμέρους στοιχείο του φασματοφωτομέτρου, ξεκινώντας από την πηγή. Τα υλικά από τα οποία αυτή συνήθως αποτελείται, εβρισκόμενα σε ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης ή με ηλεκτρική θέρμανση, διεγείρονται σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις.

Επακόλουθο της επιστροφής των υλικών αυτών στα θεμελιώδη ενεργειακά επίπεδα, είναι η εκπομπή φωτονίων που μεταφέρουν ενέργεια ίση με τη διαφορά των δύο ενεργειακών καταστάσεων (της διεγερμένης και της θεμελιώδους).

Για να θεωρηθεί μία πηγή ακτινοβολίας ιδανική, πρέπει να εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα υψηλής και ομοιόμορφης σε όλη την εξεταζόμενη περιοχή του μήκους κύματος. Είναι αρκετά τα υλικά που έχουν πολλές ενεργειακές στάθμες, κοντινές μεταξύ τους, τα οποία μπορούν να επιτύχουν τέτοια εκπομπή ακτινοβολίας για μετρήσεις απορρόφησης. Για να αποφεύγονται αντίθετες συμπεριφορές, δηλαδή μεταβαλλόμενη τιμή της έντασης I_0 του φωτός και αναμενόμενο σφάλμα μετρήσεων, απαιτείται στα όργανα απλής δέσμης μία σταθερή τροφοδότηση. Τα όργανα διπλής δέσμης είναι σχεδιασμένα με τέτοιο τρόπο ώστε να μην απαιτείται πηγή μεγάλης σταθερότητας.

Οι διάφορες πηγές δύναται να ομαδοποιηθούν, ανάλογα με το είδος της ακτινοβολίας που εκπέμπουν. Συναντώνται λοιπόν πηγές υπεριώδους, ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας. Στις πρώτες συγκαταλέγονται οι λυχνίες υδρογόνου, δευτερίου και η λυχνία κενού με ξένο. Οι δύο πρώτες από αυτές, αποτελούνται από ένα ζεύγος ηλεκτροδίων μέσα σε ένα γυάλινο σωλήνα εφοδιασμένο με παράθυρο από χαλαζία. Ο σωλήνας είναι γεμάτος με υδρογόνο ή δευτέριο χαμηλής πίεσεως. Ενδεχόμενη διέγερση του συστήματος, με τον τρόπο που αυτή αναλύθηκε σε παραπάνω παράγραφο, προκαλεί εκπομπή συνεχούς και σταθερής ακτινοβολίας στην περιοχή μεταξύ 180 και 350 nm. Με τη χρήση λυχνίας ξένου, επιτυγχάνεται υψηλότερη ένταση ακτινοβολίας μικρότερης όμως σταθερότητας από αυτή της λυχνίας υδρογόνου. Το δεύτερο μειονέκτημα της εν λόγω λυχνίας είναι η εκπομπή παρασιτικής, για εφαρμογές στο υπεριώδες, ορατής ακτινοβολίας. Σε συστήματα φασματοφωτομετρικής ανάλυσης ατομικής απορρόφησης ενδείκνυται η χρήση λυχνιών κοίλης καθόδου.

Η ευρέως χρησιμοποιούμενη πηγή ορατής ακτινοβολίας είναι η λυχνία με νήμα από βολφράμιο (εκπέμπει συνεχή ακτινοβολία στην περιοχή μεταξύ 350 και 2.500 nm). Λιγότερο διαδεδομένη είναι η χρήση της λυχνίας με τόξο άνθρακα. Οι κύριες πηγές υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι οι λυχνίες Globar και Nernst. Η πρώτη αποτελείται από ράβδο ανθρακοπυριτίου και εκπέμπει συνεχή ακτινοβολία στην περιοχή μεταξύ 1 και 40 nm. Η λυχνία Nernst είναι μία κοίλη ράβδος από οξειδία Zr

και Υ και εκπέμπει στην περιοχή μεταξύ 0,4 και 20 nm. Δεν είναι όμως ικανοποιητικά σταθερή και εκτός αυτού έχει το επιπλέον μειονέκτημα ότι χρειάζεται ψύξη.

Οι μονοχρωμάτορες χρησιμοποιούνται συνήθως σε συνδυασμό με φίλτρα. Πρόκειται για δύο διαφορετικές διατάξεις. Τα φίλτρα επιτρέπουν, λόγω των υλικών κατασκευής των, τη μετάδοση ορισμένης περιοχής μήκους κύματος η οποία έχει πλάτος ζώνης από 20 μέχρι 50 nm. Οι μονοχρωμάτορες είναι οι συσκευές που διαχωρίζουν, όπως προαναφέρθηκε, την πολυχρωματική ακτινοβολία σε επιμέρους μήκη κύματος. Ακολουθεί η απομόνωση αυτών σε πολύ στενές ζώνες. Τα στοιχεία που αποτελούν έναν μονοχρωμάτορα είναι η σχισμή εισόδου, η διάταξη ευθυγράμμισης (φακός ή καθρέφτης), η διάταξη διασποράς (πρίσμα ή φράγμα), ο φακός ή καθρέφτης εστίασης και η σχισμή εξόδου.

Από αυτά τα στοιχεία, τα σημαντικότερα είναι η διάταξη ευθυγράμμισης και η διάταξη διασποράς. Στην πρώτη από αυτές γίνεται χρήση φακών ή καθρεφτών. Τα υλικά κατασκευής των φακών πρέπει να είναι διαπερατά από τη χρησιμοποιούμενη ακτινοβολία. Οι καθρέφτες χρησιμοποιούνται σε περιοχές όπως η υπέρυθρη, η οποία δε διαπερνά αρκετά υλικά προκαλώντας έτσι απώλειες ενέργειας.

Στη διάταξη διασποράς γίνεται χρήση των αρχών της διάθλασης. Με την χρήση πρισμάτων επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των διαφόρων μηκών κύματος. Μειονέκτημα των πρισμάτων είναι η εξάρτηση της διαχωριστικής τους ικανότητας από το μήκος κύματος. Για την επίτευξη μεγαλύτερης διασποράς πρέπει να συνδυάζεται η ικανότητα του πρίσματος με το κατάλληλο πλάτος σχισμής του μονοχρωμάτορα. Ανάλογα με τις εκάστοτε εφαρμογές συναντώνται πρίσματα από χαλαζία, λιωμένο πυρίτιο, φθορίτη (στην υπεριώδη περιοχή), ιονικά κρυσταλλικά υλικά (στην υπέρυθρη περιοχή) και μολυβδύαλο (στην ορατή περιοχή). Η τελευταία έχει εξαιρετική μεταδοτικότητα και διασπορά και στην ορατή περιοχή.

Η χρήση φραγμάτων πλεονεκτεί αυτής των πρισμάτων αφού παρουσιάζει σταθερή γωνιακή διασπορά σε ολόκληρη την περιοχή της διασπειρόμενης ακτινοβολίας. Ένα ακόμη πλεονέκτημα των φραγμάτων είναι η μικρότερη επιρροή των υδρατμών στην αποτελεσματικότητά τους. Με τα φράγματα ανάκλασης επιτυγχάνεται η ταυτόχρονη μείωση των απωλειών έντασης, η οποία οφείλεται σε απορρόφηση από οπτικά υλικά.

Το προς εξέταση δείγμα, τοποθετείται στις κυψελίδες απορρόφησης. Στα φασματοφωτόμετρα υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας η κυψελίδα τοποθετείται μετά τον μονοχρωμάτορα, ενώ σ' αυτά της υπέρυθρης περιοχής τοποθετούνται πριν τον μονοχρωμάτορα. Και στις δύο περιπτώσεις πάντως, για την αποφυγή απωλειών λόγω ανάκλασης ή διάθλασης, η ακτινοβολία πρέπει να πέφτει κάθετα στο παράθυρο της κυψελίδας.

Οι ανιχνευτές που λαμβάνουν την εξερχόμενη από την κυψελίδα ακτινοβολία, πρέπει να διαθέτουν μεγάλη ευαισθησία και χαμηλό θόρυβο, για την ανίχνευση και ακτινοβολίας μικρής έντασης, μικρή χρονική απόκριση, μεγάλη χρονική σταθερότητα ώστε να εξασφαλίζει ποσοτική απόκριση και ένα εύκολα ενισχύσιμο από τις συνήθως χρησιμοποιούμενες συσκευές ηλεκτρονικό σήμα. Και οι ανιχνευτές διαχωρίζονται ανάλογα με την περιοχή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που εξετάζεται. Έτσι, υπάρχουν ανιχνευτές της υπεριώδους και ορατής (φωτολυχνίες, φωτοβολταϊκά στοιχεία, φωτοπολλαπλασιαστές) και της υπέρυθρης ακτινοβολίας (φωτοαγώγιμο κύτταρο — ημιαγωγός θειούχου μολύβδου ή τελλουρικού μολύβδου ή γερμανίου με χαμηλή πρόσμιξη, θερμοζεύγη, θερμομέτρα αντίστασης, αέρια θερμομέτρα).

Πριν το ηλεκτρονικό σήμα φτάσει στον καταγραφέα, αναγκαστεί η ενίσχυσή του και η μετατροπή του σε μία μορφή εύκολα ερμηνεύσιμη. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ενισχυτές. Το ενισχυμένο πλέον σήμα οδηγείται στα λεγόμενα όργανα ανάγνωσης όπου και γίνεται η καταγραφή και μέτρηση αυτού. Σαν όργανα ανάγνωσης χρησιμοποιούνται διάφορα αμπερόμετρα, ποτενσιόμετρα και καταγραφικά ποτενσιόμετρα.

Τα φασματοφωτόμετρα ακολουθούν δύο βασικούς σχεδιασμούς. Στον πρώτο από αυτούς χρησιμοποιείται απλή δέσμη ακτινοβολίας. Τα όργανα της κατηγορίας αυτής είναι απλά και φθηνά, αλλά είναι αξιόπιστα μόνο σε εφαρμογές όπου δεν απαιτείται μεγάλη ακρίβεια αποτελεσμάτων. Η άλλη κατηγορία οργάνων χρησιμοποιεί διπλή δέσμη ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή, διαχωρίζεται, κατά τη διάρκεια του πειράματος, σε δύο δέσμες ίσης έντασης ή ενέργειας. Η πρώτη από αυτές διέρχεται μέσω του προς ανάλυση δείγματος, ενώ η δεύτερη μέσω ενός δευτέρου δείγματος, το οποίο αποτελείται μόνο από διαλύτη. Αυτόματα εκτελείται η αφαίρεση των δύο αυτών εντάσεων, ούτως ώστε να

καταγράφονται μόνο οι αλλαγές στην ένταση, που οφείλονται στην προς ανάλυση ουσία.

Εφόσον ολοκληρωθεί η καταγραφή των αλλαγών αυτών, οι οποίες αποτελούν το συνολικό ποσό της απορροφούμενης από το διάλυμα ακτινοβολίας, για ένα συνεχές φάσμα μήκους κύματος (200-900 nm), έχει πλέον δημιουργηθεί η καμπύλη απορρόφησης της εξεταζόμενης ουσίας. Η χρησιμότητα της καμπύλης αυτής είναι μεγάλη, αφού στη μέτρηση του εμβαδού της βασίζεται η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη χρήση των αρχών της φασματοφωτομετρίας.

3.3 Διεξαγωγή των πειραμάτων, συλλογή των μετρήσεων.

Γενικά .

Στην παράγραφο αυτή καθώς και στις επόμενες παρουσιάζεται η ανάλυση της πειραματικής διαδικασίας. Διεξήχθη ένας μεγάλος αριθμός πειραμάτων, για να σχηματιστεί μια ολοκληρωμένη εικόνα γύρω από τη συμπεριφορά του συγκεκριμένου χρώματος. Οι παράμετροι οι οποίοι επηρεάζουν το εξεταζόμενο σύστημά είναι οι υπεριώδεις ακτινοβολίες, η συγκέντρωση του οξειδωτικού και του χρώματος στο διάλυμα, η θερμοκρασία καθώς και το pH. Σε μια προσπάθεια να διευκολυνθεί η ανάλυση των αποτελεσμάτων, έγινε η ταξινόμηση των πειραμάτων σε δύο κύριες κατηγορίες με βάση τη χρήση ή όχι υπεριωδών ακτινοβολιών. Στο πρώτο από τα συστήματα αυτά μελετήθηκε η επιρροή των υπολοίπων παραγόντων (μεταβολές θερμοκρασίας, pH, συγκεντρώσεων χρώματος και οξειδωτικού). Στη δεύτερη κατηγορία, εξετάστηκε η παράλληλη επιρροή όλων των βαραινουσών παραμέτρων. Στις ακόλουθες παραγράφους γίνεται μια εκτενέστερη αναφορά στην πειραματική διαδικασία.

3.3.1 Πειράματα χωρίς τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών.

Στο στάδιο αυτό, μέσω των πειραμάτων που διεξήχθησαν, μελετήθηκε η επίδραση των μεταβολών της θερμοκρασίας, του pH και των συγκεντρώσεων των

αντιδρώντων (του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του χρώματος), στο ρυθμό της αντίδρασης οξειδωσης του συγκεκριμένου χρώματος (Blue - TRE).

Παρ'όλο που πρόκειται για μία υποκατηγορία πειραμάτων, ο αριθμός των περιπτώσεων που εξετάστηκαν ήταν αρκετά μεγάλος. Για την ευκολότερη παρακολούθηση της ροής των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε η ομαδοποίηση των πειραμάτων σε διάφορα υποσυστήματα. Κριτήριο για την ομαδοποίηση αυτή θεωρήθηκε η θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε η κάθε περίπτωση. Επιλέχθηκε αυτή από όλες τις παραμέτρους, γιατί αποδείχθηκε καταλυτικής σημασίας στην εξέλιξη της αντίδρασης. Δημιουργήθηκαν έτσι πέντε υποσυστήματα, όσες ακριβώς ήταν και οι τιμές της θερμοκρασίας που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα, ελήφθησαν δεδομένα για θερμοκρασία περιβάλλοντος ($21 \pm 0,5$ °C) καθώς και για τιμές 30, 45, 60 και 75 °C.

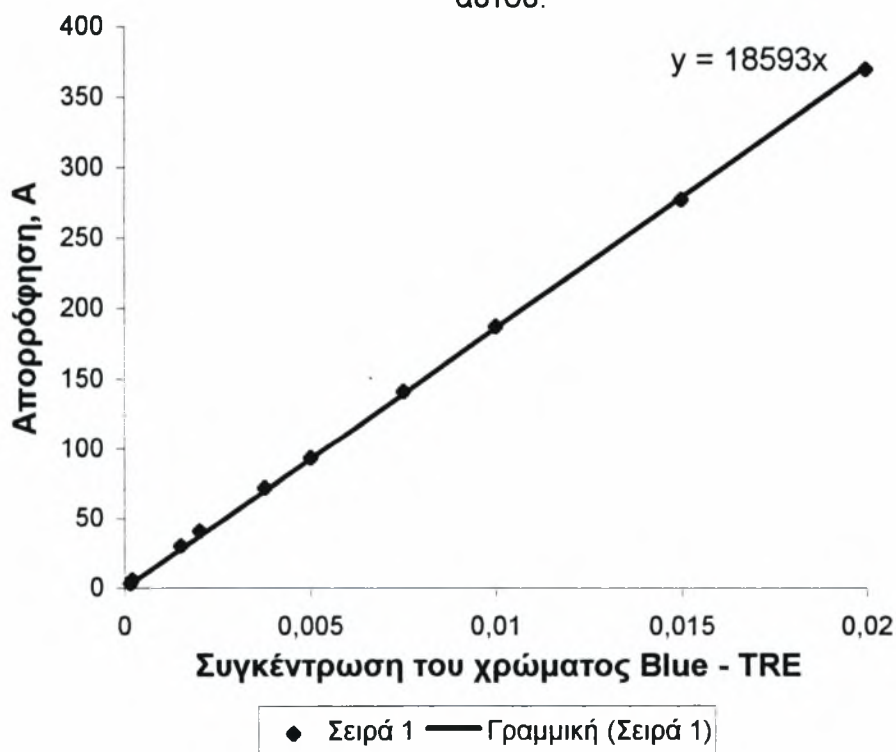
Σε κάθε μία από αυτές τις κατηγορίες ερευνήθηκε η επιρροή του pH και των συγκεντρώσεων του οξειδωτικού μέσου και του χρώματος. Όσον αφορά το pH, χρησιμοποιήθηκαν τυπικά όξινα (3, 5) και αλκαλικά (9, 11) περιβάλλοντα. Παρατηρήσεις έγιναν και σε ουδέτερο pH. Οι συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) που απασχόλησαν την παρούσα έρευνα ήταν 0,05% - 1% - 2,5% - 5% - 12,5% - 25% - 45% κατ' όγκο, ενώ οι αντίστοιχες της ουσίας ήταν 200, 100, 50 και 20 mg/lit.

Κατά την παρασκευή των διαλυμάτων δεν παρουσιάστηκε κανένα πρόβλημα. Ακόμη και τα έντονα φαινόμενα αφρισμού που παρατηρήθηκαν κατά τη δημιουργία διαλυμάτων υψηλής συγκέντρωσης σε οξειδωτικό μέσο και σε ιδιαίτερα αλκαλικό περιβάλλον, δε στάθηκαν ικανά να αποτρέψουν την παρασκευή των διαλυμάτων αυτών. Στον αντιδραστήρα όπου βρισκόταν το διάλυμα με την προεπιλεγμένη συγκέντρωση ουσίας, γινόταν η προσθήκη του H_2O_2 . Το διάλυμα προέκυπτε από τη διάλυση της ουσίας σε απεσταγμένο νερό, ανάλογα με τις διάφορες απαιτήσεις σε συγκέντρωση χρώματος. Το υπεροξείδιο βρισκόταν σε μορφή διαλύματος, σε συγκέντρωση 50% κατ' όγκο (Peridrol) και αραιωνόταν κατάλληλα ανάλογα με τις συνθήκες του εκάστοτε πειράματος. Αφού επιτυχανόταν η επιθυμητή κατ' όγκο συγκέντρωση, επόμενο βήμα ήταν ο έλεγχος και η πιθανή διόρθωση των τιμών της θερμοκρασίας και του pH, ούτως ώστε το πείραμα να εξελιχθεί υπό τις απαιτούμενες αρχικές συνθήκες.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν απλή και κοινή για όλα τα πειράματα. Το διάλυμα της ουσίας βρισκόταν συνεχώς στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, υπό τις συγκεκριμένες κάθε φορά συνθήκες. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβανόταν δείγμα από το διάλυμα, το οποίο και εισαγόταν στην κυψελίδα του φασματοφωτόμετρου. Από τη φασματοφωτομετρική του ανάλυση, προέκυπτε η καμπύλη απορρόφησης του στη δεδομένη χρονική στιγμή. Με τη βοήθεια του κανόνα του Beer, έγινε η αναγωγή όλων των μεταβολών της απορρόφησης σε μεταβολές της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα.

Εννοείται βέβαια πως, η έναρξη της εργασίας αυτής στηρίχτηκε στο γεγονός ότι αποδείχτηκε πως η εξεταζόμενη ουσία ακολουθεί τον κανόνα αυτό. Απόδειξη αυτού αποτελεί το παρακάτω σχήμα, που απεικονίζει την απορρόφηση των διαλυμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις της βαφής. Η συμφωνία της καμπύλης αυτής με την αντίστοιχη του σχήματος 2.9 - (α) , είναι εμφανής.

Σχήμα 3.2 : Η καμπύλη αναφοράς της απορρόφησης του χρώματος, η αναφερόμενη στις διάφορες συγκεντρώσεις αυτού.



Στον παρακάτω πίνακα περιέχονται τα στοιχεία που καταγράφηκαν για ένα συγκεκριμένο πείραμα. Αυτό διεξήχθη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για pH=5, με συγκεντρώσεις οξειδωτικού και χρώματος 1% κατ' όγκο και 200 mg/lit επί του διαλύματος, αντίστοιχα.

Στην πρώτη στήλη του πίνακα καταγράφονται οι κωδικοί των μετρήσεων. Στη δεύτερη παρουσιάζονται οι συνολικοί χρόνοι της αντίδρασης, μέχρι τη χρονική στιγμή που ελήφθη το δείγμα. Οι τρεις τελευταίες στήλες περιέχουν στοιχεία που σχετίζονται με τα αποτελέσματα της φασματοφωτομετρικής ανάλυσης. Έτσι, παρουσιάζονται τα εμβαδά των καμπυλών απορρόφησης, οι λόγοι των εν λόγω εμβαδών προς τον αντίστοιχο αρχικό καθώς και οι αρνητικοί νεπερίοι λογάριθμοι των λόγων αυτών, στην τρίτη, τέταρτη και πέμπτη στήλη αντίστοιχα. Ανάλογοι πίνακες συντάχθηκαν για κάθε ένα από τα πειράματα ξεχωριστά.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	-ln(A/A ₀)
1	2	324,5	0,998462	0,001539646
2	64	290,1	0,892615	0,113599491
3	104	280,9	0,864308	0,145826448
4	134	273	0,84	0,174353387
5	189	263,7	0,811385	0,209013089
6	249	256	0,787692	0,238647738
7	361	241	0,741538	0,299028249

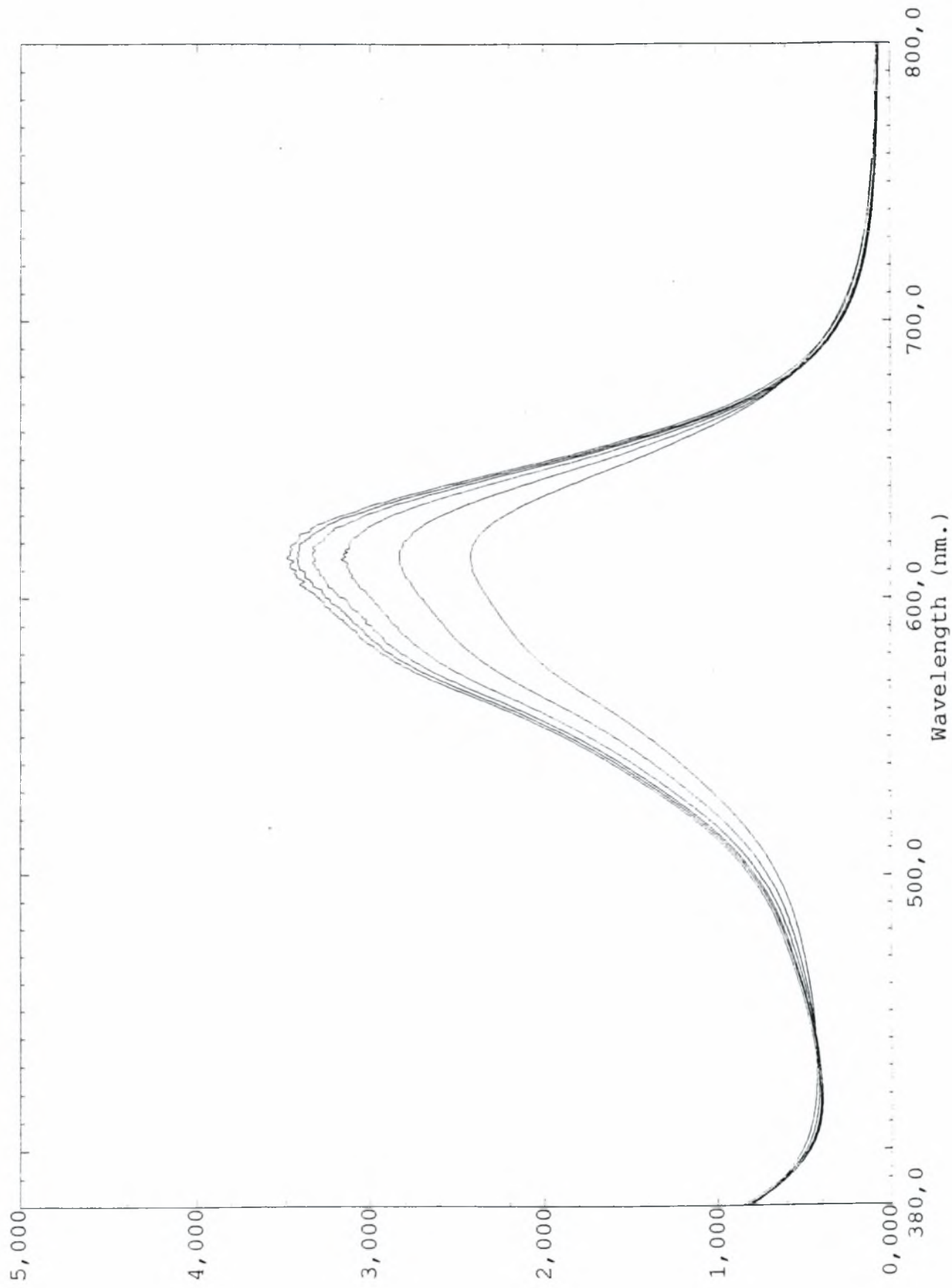
Σχήμα 3.3 : Πίνακας στοιχείων πειραματικών μετρήσεων και αποτελεσμάτων φασματοφωτομετρικής ανάλυσης.

Επειδή η έννοια του εμβαδού απορρόφησης είναι λίγο δύσκολο να γίνει κατανοητή, παρατίθεται το σχήμα 3.4, που δείχνει τη χρονική μεταβολή του εμβαδού

απορρόφησης για ένα συγκεκριμένο πείραμα. Σ' αυτό το πείραμα που διεξήχθη σε θερμοκρασία 30 °C, η αρχική συγκέντρωση του χρώματος ήταν 200 mg/lit, η αντίστοιχη του οξειδωτικού μέσου 1% κατ' όγκο διαλύματος και η τιμή του pH ίση με 7. Κάθε μία από αυτές τις καμπύλες είναι η καμπύλη απορρόφησης της ουσίας, συναρτήσει του μήκους κύματος. Το εμβαδό που περικλείεται από τις καμπύλες αυτές και τον άξονα του μήκους κύματος, είναι το εμβαδό απορρόφησης της ουσίας στη δεδομένη χρονική στιγμή.

Το κάθε πείραμα τερματιζόταν τυπικά όταν η συγκέντρωση προσέγγιζε τη μισή της αρχικής της τιμής. Στην περίπτωση όπου η διάρκεια κάποιων πειραμάτων ήταν αρκετά μεγάλη (>500 min), ο τερματισμός των γινόταν νωρίτερα. Αυτό γινόταν βέβαια, εφόσον είχαν συγκεντρωθεί τα απαραίτητα στοιχεία για τις συγκεκριμένες αντιδράσεις. Τα συνολικά στοιχεία που συγκεντρώθηκαν, συνέβαλαν στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για το χρόνο ημίσειας ζωής και για τη μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει των διαφόρων παραμέτρων.

Σχήμα 3.4 : Οι καμπύλες απορρόφησης του χρώματος, για ένα πείραμα που διεξήχθη υπό συγκεκριμένες συνθήκες, χωρίς τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών.



3.3.2 Πειράματα με τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών.

Η διαδικασία διεξαγωγής των πειραμάτων με τη χρήση υπεριώδων ακτινοβολιών, ήταν ανάλογη με την αντίστοιχη αυτών που διεξήχθησαν χωρίς τη χρήση UV, όπως αυτή αναπτύχθηκε στις προηγούμενες παραγράφους. Και σε αυτή την περίπτωση, η ομαδοποίηση των πειραμάτων κρίθηκε αναγκαία. Έτσι, έγινε η ταξινόμηση σε υποκατηγορίες, με κριτήριο αυτή τη φορά όχι τη θερμοκρασία, αλλά το pH του εκάστοτε διαλύματος. Συγκεκριμένα, δημιουργήθηκαν τρεις υποομάδες, μία για κάθε διαφορετική τιμή του pH που εξετάστηκε.

Σε κάθε μία από αυτές, όπου το pH είχε τιμή ίση με 3, 7 και 9 αντίστοιχα, μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου στο σύστημα, καθώς και αυτή της συγκέντρωσης του χρώματος στο διάλυμα, για τιμή της θερμοκρασίας ίση με αυτή του περιβάλλοντος ($21 \pm 0,5$ °C). Έγινε προσπάθεια να καλυφθεί ένα μεγάλο εύρος τιμών της συγκέντρωσης του H₂O₂. Για την επίτευξη του στόχου αυτού, εξετάστηκαν εννέα διαφορετικές τιμές της συγκεκριμένης μεταβλητής (0,001% - 0,004% - 0,4% - 0,1% - 1% - 4% - 10% - 25% - 45% κατ' όγκο διαλύματος). Έχει αποδειχθεί σε προηγούμενες μελέτες η μικρή εξάρτηση της αντίδρασης από τις μεταβολές της θερμοκρασίας σε συστήματα όπου χρησιμοποιούνται υπεριώδεις ακτινοβολίες, γι' αυτό και στη μελέτη που έγινε στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας δεν εξετάστηκαν περισσότερες τιμές της παραμέτρου αυτής. Οι τιμές της συγκέντρωσης της βαφής που απασχόλησαν την συγκεκριμένη μελέτη ήταν 200, 100, 50, 20 mg/lit, επί του διαλύματος.

Στην περίπτωση αυτή παρουσιάστηκαν κάποια προβλήματα κατά την παρασκευή ορισμένων διαλυμάτων. Συγκεκριμένα, δεν κατέστη δυνατή η δημιουργία των διαλυμάτων με συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit και τιμή του pH = 9 για συγκεντρώσεις οξειδωτικού μεγαλύτερες του 10% κατ' όγκο διαλύματος. Κατά την προσπάθεια δημιουργίας των, για άγνωστο λόγο, παρατηρούνταν αισθητή άνοδος της θερμοκρασίας και αφρισμός, φαινόμενα που οδηγούσαν σε αποχρωματισμό του διαλύματος μέσα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Δεν ήταν δυνατή η παρακολούθηση του ρυθμού των αντιδράσεων αυτών και η παρούσα μελέτη περιορίστηκε σε συγκεντρώσεις του οξειδωτικού μικρότερες του 10%, για το συγκεκριμένο pH. Πιθανότατα, το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αποσύνθεση του

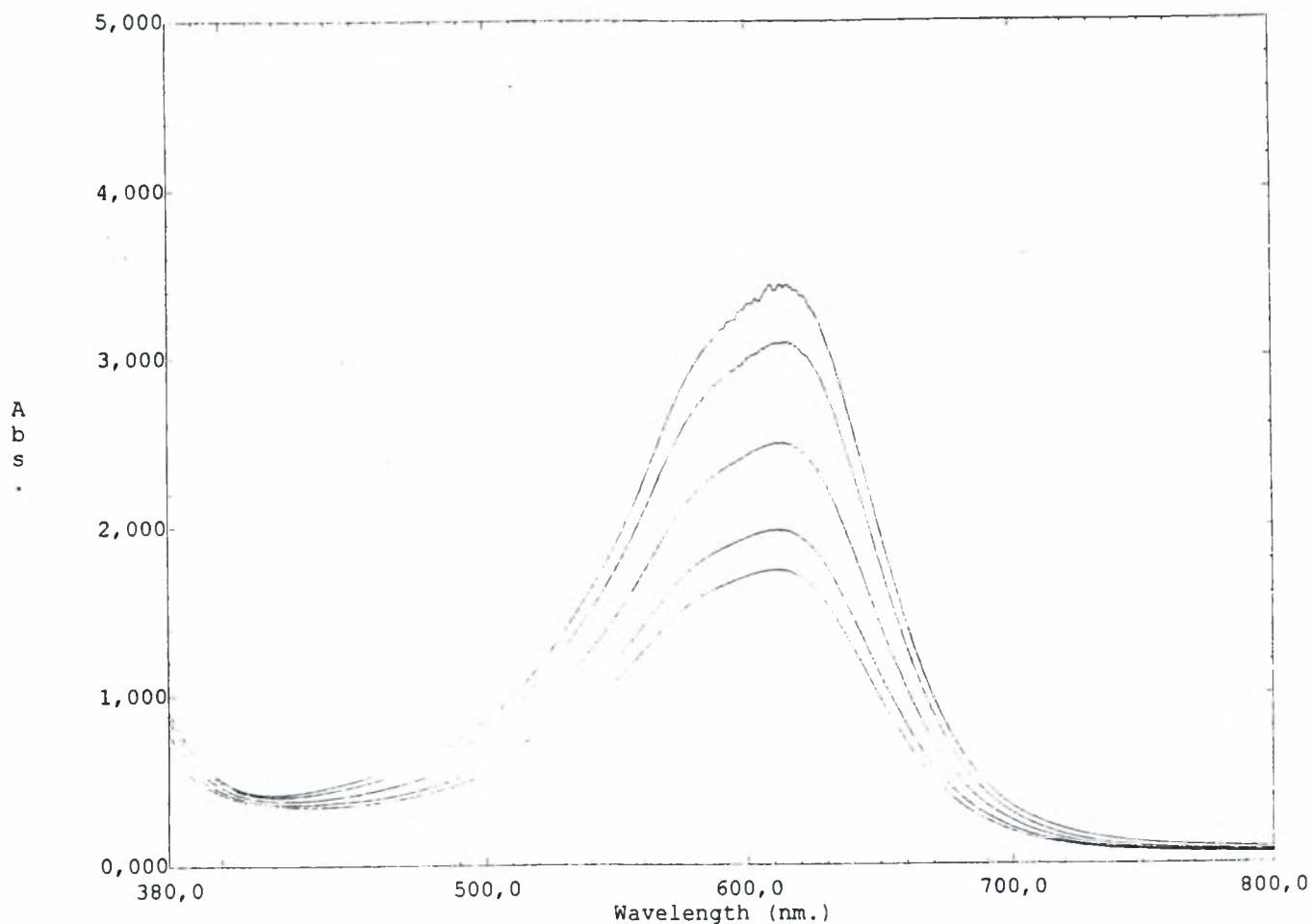
H₂O₂, μία αντίδραση πολύ γρήγορη σε αλκαλικό περιβάλλον η οποία εκλύει τεράστια ποσά θερμότητας. Η παρασκευή διαλυμάτων σε περισσότερο αλκαλικό περιβάλλον κρίθηκε άσκοπη, αφού η παραπάνω αναφερθείσα συμπεριφορά θα παρουσιαζόταν ακόμη πιο έντονη ακόμη και για μικρότερες τιμές της συγκέντρωσης του H₂O₂.

Η περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε και σε αυτή την περίπτωση με τη βοήθεια του φασματοφωτομέτρου και του λογισμικού με το οποίο αυτό είναι εφοδιασμένο. Η συγκέντρωση των αποτελεσμάτων έγινε όπως και στην προηγούμενη περίπτωση με τη σύνταξη πινάκων, ξεχωριστά για το κάθε πείραμα. Παραδίδεται ενδεικτικά ο παρακάτω πίνακας (σχήμα 3.5), στον οποίο έχουν καταγραφεί τα στοιχεία που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένο πείραμα, για το οποίο οι τιμές των εξεταζόμενων παραμέτρων είναι οι ίδιες με αυτές του πειράματος για το οποίο συντάχθηκε ο πίνακας του σχήματος 3.3 (pH = 3, T = 21±0,5 °C, C_{H₂O₂} = 1% κατ' όγκο, C_{DYE} = 200 mg/l). Η μόνη διαφορά βέβαια, είναι η χρήση ή όχι υπεριώδων ακτινοβολιών. Στο σχήμα 3.6, παρατίθενται οι καμπύλες απορρόφησης του χρώματος για ένα συγκεκριμένο πείραμα. Αυτό διεξήχθη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και αλκαλικό περιβάλλον (pH = 9), με συγκέντρωση οξειδωτικού μέσου 4% κατ' όγκο διαλύματος και αρχική συγκέντρωση χρώματος στο διάλυμα 200 mg/l.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	-ln(A/A ₀)
1	2	324,5	0,9833	0,016807118
2	4	317,8	0,963	0,0376704
3	6	310,9	0,9421	0,059621337
4	11	297,6	0,9018	0,103342352
5	21	277,5	0,8409	0,173271721
6	51	223,7	0,6779	0,388786786
7	61	204,9	0,6209	0,476570599

Σχήμα 3.5 : Πίνακας πειραματικών μετρήσεων και στοιχείων φασματοφωτομετρικής ανάλυσης, για πειράματα που διεξήχθησαν με τη χρήση υπεριώδων ακτινοβολιών.

Θεωρήθηκε απαραίτητη η συλλογή πολλών πειραματικών δεδομένων, ούτως ώστε η ανάλυση αυτών η οποία ακολουθεί στο επόμενο κεφάλαιο, να οδηγήσει στην εξαγωγή αρκετών χρήσιμων συμπερασμάτων για το ρυθμό της αντίδρασης και την εξάρτηση αυτού από τις διάφορες παραμέτρους της αντίδρασης.



Σχήμα 3.6 : Οι καμπύλες απορρόφησης της χρωστικής ουσίας, για ένα πείραμα που διεξήχθη με τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών.

4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ - ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Γενικά.

Κατά την ανάλυση της πειραματικής διαδικασίας έγινε κάποια αναφορά σχετικά με τη συλλογή των αποτελεσμάτων. Αυτά καταγράφηκαν σε πίνακες για την ευκολότερη επεξεργασία των. Ενδεικτικά παραδείγματα των πινάκων αυτών εδόθησαν στο ίδιο κεφάλαιο. Οι πίνακες αυτοί ευρίσκονται συγκεντρωμένοι στο τέλος της εργασίας στο αντίστοιχο παράρτημα (παράρτημα Β).

Στόχος της ανάλυσης των αποτελεσμάτων είναι η μοντελοποίηση του πρώτου βήματος της αντίδρασης (2.2), με τη χρήση μοντέλου γνωστής κινητικής δράσης. Συγκεκριμένα, είναι επιθυμητή μια τέτοια συμπεριφορά της χρωστικής ουσίας η οποία θα επέτρεπε την μοντελοποίηση της αντίδρασης με τη βοήθεια του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης, το οποίο περιγράφεται από τις παρακάτω εξισώσεις :

$$r = dC/dt = k'C \quad (4.1),$$

$$k' = k C_2 \quad (4.2),$$

$$k = k_0 \exp(-E_R/RT) \quad (4.3),$$

$$-\ln(C/C_0) = k't \quad (4.4),$$

$$\ln k' = \ln(k_0 C_2) - (E_R/R) 1/T \quad (4.5),$$

όπου,

r , ο αρχικός ρυθμός του πρώτου βήματος της αντίδρασης,

C , C_2 , οι συγκεντρώσεις του χρώματος και του οξειδωτικού μέσου (υπεροξειδίου του υδρογόνου) αντίστοιχα,
 k , η σταθερά της αντίδρασης,
 E_R , η ενέργεια ενεργοποίησης και
 T , η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η κινητική της εξεταζόμενης αντίδρασης δεν είναι πρώτου βαθμού καθόλη τη διάρκειά της (>90% διάσπαση της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής), αλλά μόνο στα πρώτα λίγα λεπτά αυτής. Επομένως, ο ποσοτικός προσδιορισμός των διαφόρων στοιχείων, όπως αυτά περιγράφονται στις προηγούμενες εξισώσεις, περιορίστηκε στους χρόνους αυτούς.

Παρόλα αυτά, από την περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων, προέκυψαν χρήσιμες παρατηρήσεις για την ποιοτική εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης και του χρόνου ημίσειας ζωής της εξεταζόμενης χρωστικής ουσίας από τις διάφορες παραμέτρους.

4.1 Ανάλυση των αντιδράσεων που διεξήχθησαν χωρίς την επίδραση των υπεριωδών ακτινοβολιών.

4.1.1 Επίδραση του pH

Στα γραφήματα 4.1 έως 4.6, φαίνεται για κάθε μία από τις εξετασθείσες θερμοκρασίες η επίδραση του pH στη χρονική μεταβολή του αρνητικού νεπέριου λογάριθμου του λόγου C/C_0 , όπου C η συγκέντρωση του χρώματος τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή t και C_0 η αρχική συγκέντρωση αυτού. Ο λογάριθμος αυτός χρησιμοποιήθηκε για την καλύτερη παρουσίαση των γραφημάτων. Πέραν αυτού, αποτελεί ένα στοιχείο που ουσιαστικά εκφράζει το ρυθμό της αντίδρασης. Ομιλώντας απλά, γρήγορη μεταβολή του λογάριθμου αυτού υποδηλώνει ταχύ ρυθμό αντίδρασης. Αντίθετα, αργή μεταβολή του λογάριθμου σημαίνει αργή αντίδραση.

Όλα τα πειράματα εκτελέστηκαν με σταθερή συγκέντρωση υπεροξειδίου ίση με 2% κατ' όγκο διαλύματος. Η παρατηρούμενη στα γραφήματα συμπεριφορά, συμβαδίζει με την εξίσωση 4.4 μόνο για αρχικούς χρόνους αντίδρασης. Στους

χρόνους αυτούς, τα μόνα αντιδρώντα είναι η βαφή και το οξειδωτικό μέσο (δεν έχουν ακόμα δημιουργηθεί θραύσματα ή ενδιάμεσα παραπροϊόντα). Πάντως, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η εξίσωση 4.4 μπορεί προσεγγιστικά να περιγράψει τη συμπεριφορά του συστήματος καθόλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Για τιμές της θερμοκρασίας τόσο μικρές, η αντίδραση είναι πολύ αργή και συνεπώς πρώτου βαθμού για αρκετό χρόνο.

Σε περιβάλλον πολύ όξινο ($\text{pH} = 3$) ή πολύ αλκαλικό ($\text{pH} = 11$), η μεταβολή του όρου $-\ln(C/C_0)$ παρουσιάζεται γρήγορη κατά την έναρξη της αντίδρασης. Αυτό σημαίνει πως ο ρυθμός της οξείδωσης της βαφής σ' αυτές τις συνθήκες είναι γρήγορος. Με την πάροδο του χρόνου όμως παρατηρείται σαφής ελάττωση του ρυθμού αυτού. Σε περιβάλλον ελαφρώς όξινο, ουδέτερο και ελαφρώς αλκαλικό ($\text{pH} = 5, 7, 9$), η συμπεριφορά ήταν εντελώς αντίστροφη. Έτσι, λίγο μετά την έναρξη της αντίδρασης ο ρυθμός είναι αργός, αυξάνεται όμως απότομα λίγο αργότερα. Είναι εμφανές ότι η μεταβολή του pH επηρεάζει την ευχέρεια με την οποία τα μόρια της χρωστικής ουσίας συμμετέχουν στην αντίδραση.

Ενδιαφέρουσα είναι η συμπεριφορά του συστήματος σε ουδέτερο pH όπου ο ρυθμός εμφανίζεται γρηγορότερος από τον αντίστοιχο σε όξινο pH τιμής 5. Είναι εμφανές από τις γραφικές παραστάσεις αυτές, ότι η αντίδραση είναι γρηγορότερη σε αλκαλικά περιβάλλοντα. Ένα ακόμη συμπέρασμα που προκύπτει από τα γραφήματα αυτά, είναι ότι ο ρυθμός της αντίδρασης σε ελαφρώς αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} = 9$), για όλες τις θερμοκρασίες, είναι γρηγορότερος από ότι σε εξαιρετικά αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} = 11$).

Όλες αυτές οι παρατηρήσεις γίνονται περισσότερο κατανοητές με το ακόλουθο παράδειγμα (γράφημα 4.3). Για μέση τιμή εξετασθείσας θερμοκρασίας ίση με 45°C και για pH ίσο με 3, χρειάστηκαν 197 λεπτά για μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της χρωστικής ουσίας (200 mg/l) κατά 135 mg/l περίπου. Σε pH ίσο με 5, μετά από χρόνο 317 min η μείωση του οργανικού φορτίου ήταν ίση με τα δύο τρίτα της αρχικής τιμής αυτού, περίπου. Σε ουδέτερο περιβάλλον χρειάστηκαν 197 λεπτά για να ελαττωθεί η αρχική συγκέντρωση περίπου στο ένα τέταρτο της αρχικής της τιμής. Σε αλκαλικό περιβάλλον και για $\text{pH} = 9$ μέσα σε 47 λεπτά από την έναρξη της αντίδρασης παρατηρήθηκε μείωση ίδια με αυτή της αντίδρασης σε $\text{pH} = 3$. Για pH ίσο με 11, η μείωση σε χρόνο 47 λεπτών ήταν από 200 mg/l σε 97 mg/l .

Στο γράφημα 4.6 αποτυπώθηκαν τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων, τα οποία διεξήχθησαν για να καθορίσουν την επίδραση του pH στο ρυθμό της οξειδωσης του συγκεκριμένου χρώματος. Επιχειρήθηκε η απεικόνιση των κλίσεων (K) των καμπυλών των γραφημάτων 4.1 έως 4.5, σε συνάρτηση με το εκάστοτε pH. Για την εξαγωγή των κλίσεων αυτών, ελήφθησαν υπόψιν μόνο οι αρχικοί χρόνοι των αντιδράσεων αυτών, για την όσο το δυνατόν γραμμικότερη εξάρτηση του $-\ln(C/C_0)$ από το χρόνο.

Στο γράφημα αυτό φαίνεται πολύ καλύτερα από ό,τι στα προηγούμενα, ότι ο ρυθμός της αντίδρασης οξειδωσης του χρώματος είναι γρηγορότερος σε $\text{pH} = 9$, για όλες τις θερμοκρασίες. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η καμπύλη που αντιστοιχεί στους $75\text{ }^\circ\text{C}$. Σ' αυτή, είναι εμφανές ότι αντίδραση είναι γρηγορότερη σε εξαιρετικά αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} = 11$), για αρχικούς πάντα χρόνους αντίδρασης. Η σημαντικότερη παρατήρηση που μπορεί να εξαχθεί από το γράφημα αυτό, σχετίζεται με την εμφάνιση ενός ελαχίστου στο ρυθμό της αντίδρασης, καθώς το pH αυξάνεται. Το ελάχιστο αυτό, που είναι αρκετά ευρύ, παρατηρείται ευκολότερα στην καμπύλη που αντιστοιχεί στους $75\text{ }^\circ\text{C}$. Φαίνεται καθαρά ότι ο ρυθμός οξειδωσης της βαφής ελαχιστοποιείται σε ενδιάμεσες τιμές του pH, κυρίως για τιμή αυτού ίση με 5.

Όπως αναφέρθηκε στην περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, ήταν συχνός ο έλεγχος της τιμής του pH για παρατήρηση τυχόν μεταβολών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η μεταβολή του pH ήταν σε μερικές περιπτώσεις εμφανής, ειδικότερα σε υψηλές τιμές της θερμοκρασίας. Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται τα στοιχεία που ελήφθησαν για τη μεταβολή αυτή σε θερμοκρασία $60\text{ }^\circ\text{C}$. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν κατά τη διεξαγωγή συγκεκριμένου πειράματος στο οποίο η συγκέντρωση του χρώματος και του οξειδωτικού ήταν 200 mg/l και 2% κατ' όγκο διαλύματος, αντίστοιχα. Οι πρώτες μετρήσεις ελήφθησαν αμέσως μετά την ανάμειξη των διαλυμάτων της ουσίας με το οξειδωτικό και την πρώτη διόρθωση του pH του διαλύματος στην επιθυμητή τιμή. Στα $\text{pH} = 3, 9, 5$, δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή, αλλά κάποιες μικρές σε γενικές γραμμές διακυμάνσεις. Σε ουδέτερο περιβάλλον η μεταβολή της αρχικής τιμής του pH δικαιολογείται, αφού η κατανάλωση του H_2O_2 με την εξέλιξη της αντίδρασης θεωρείται ικανή να οδηγήσει σε περιβάλλοντα ελαφρώς όξινα. Σε πολύ αλκαλικό περιβάλλον όμως ($\text{pH} = 11$), καταγράφηκε μια συνεχής αύξηση της τιμής του pH κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Αναμένεται

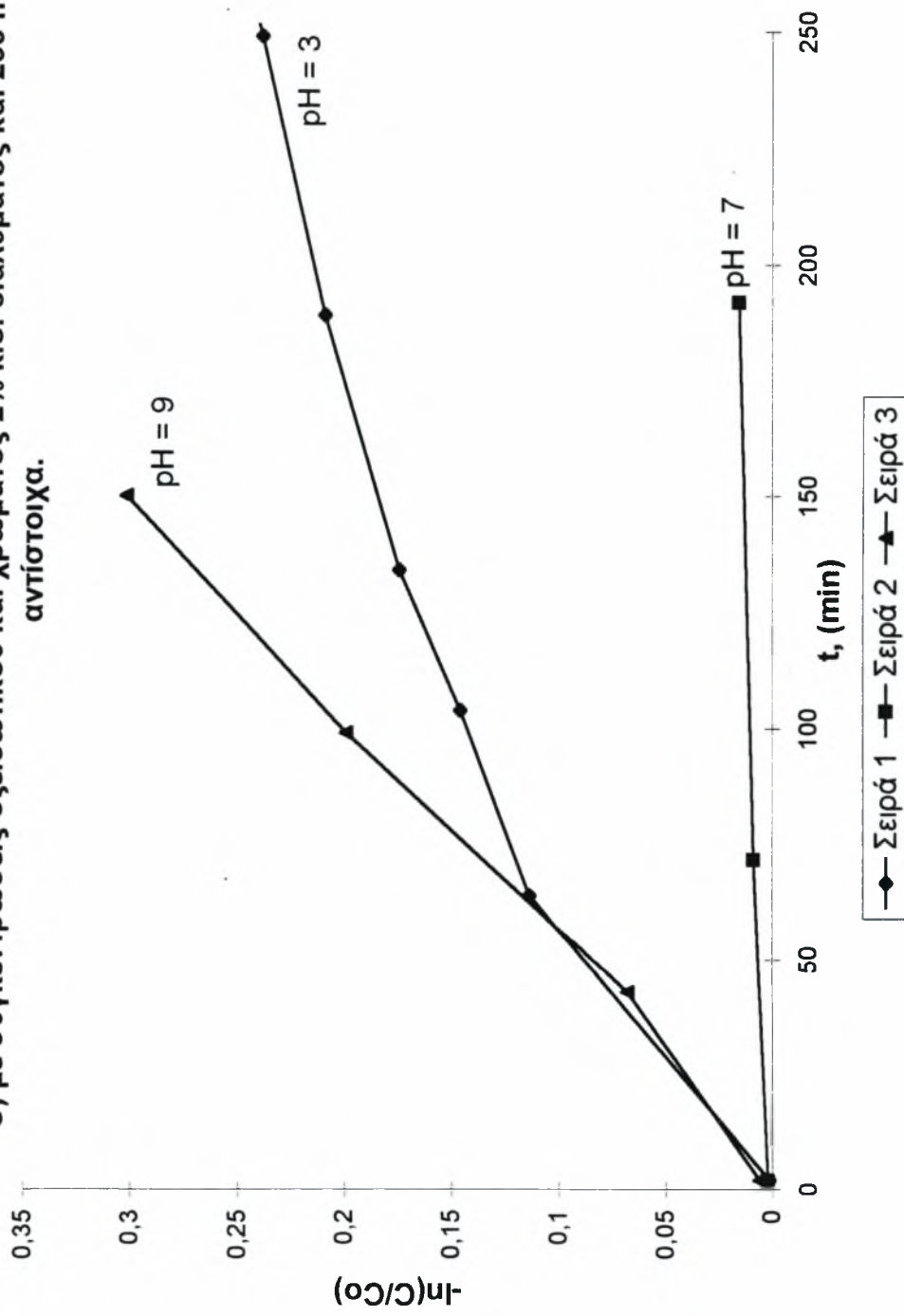
μικρότερη μεταβολή των τιμών του pH κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων σε μικρότερες θερμοκρασίες.

Πάντως οι διακυμάνσεις αυτές στην τιμή του pH, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, δεν ήταν τόσο μεγάλες ώστε να θεωρηθούν υπαίτιες για την παρατηρηθείσα συμπεριφορά. Ο λόγος στον οποίο οφείλονται οι μεταβολές του ρυθμού της αντίδρασης, κατά την εξέλιξη αυτής, είναι άγνωστος. Μία πολύ καλή και λογική επεξήγηση είναι η δημιουργία θραυσμάτων από τη διάσπαση της οργανικής ουσίας. Καθώς ο χρόνος παρέρχεται, δημιουργούνται όλο και περισσότερα θραύσματα τα οποία δεσμεύουν μεγάλο μέρος του οξειδωτικού μέσου για την περαιτέρω οξείδωσή τους. Έτσι, καθώς η αντίδραση προωθείται, ο ρυθμός οξείδωσης της οργανικής ουσίας ελαττώνεται. Δεν αποκλείεται βέβαια και η δημιουργία ενδιάμεσων προϊόντων, τα οποία ευρισκόμενα σε ελαφρώς όξινο, ουδέτερο και ελαφρώς αλκαλικό κατά κύριο λόγο περιβάλλον, δρουν καταλυτικά στο ρυθμό της αντίδρασης. Βέβαια, η πολυπλοκότητα της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι μεγάλη. Έτσι, παρόλο που οι παραπάνω επεξηγήσεις είναι αρκετά λογικές, δεν μπορεί να αποδειχθεί η ισχύς τους. Αποτελούν όμως δύο πολύ πιθανές εκδοχές για την συμπεριφορά του εξεταζόμενου συστήματος.

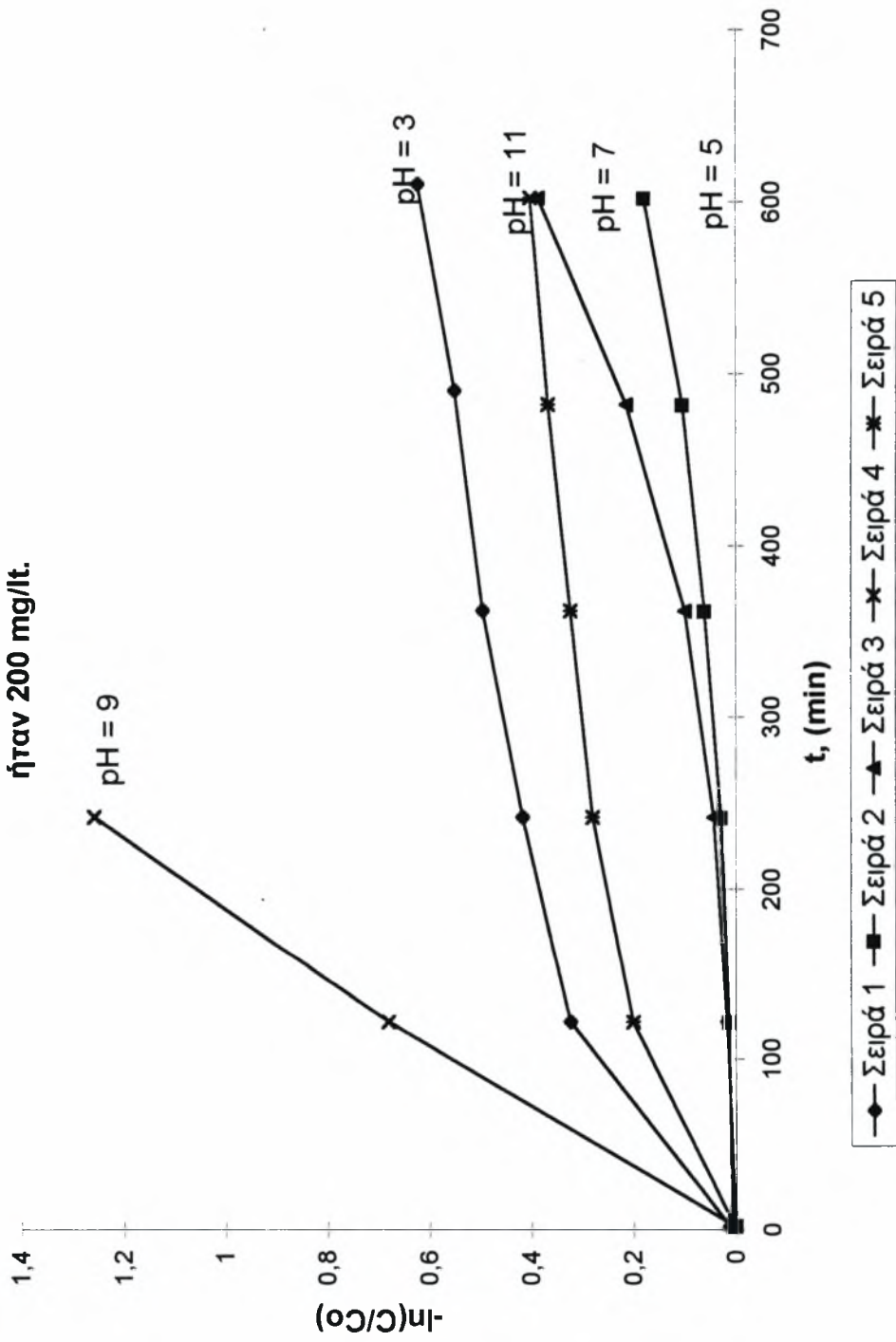
ΧΡΟΝΟΣ (min)	pH = 5	pH = 7	pH = 11	ΧΡΟΝΟΣ (min)	pH = 3	pH = 9
2	5,03	6,92	10,94	2	3,03	9,16
5	5,19	6,93	11,15	4	3,1	9,14
10	5,64	6,77	11,29	6	3,11	9,1
15	5,69	6,55	11,38	8	3,12	9,06
20	5,68	6,23	11,47	10	3,12	9,02
25	5,58	5,74	11,62	12	3,12	8,98
30	5,59	5,44		14	3,12	8,92
35	5,39			16	3,12	
40	5,1			18	2,98	

Σχήμα 4.1 : Η μεταβολή του pH, κατά την εξέλιξη συγκεκριμένης αντίδρασης, σε θερμοκρασία 60 °C.

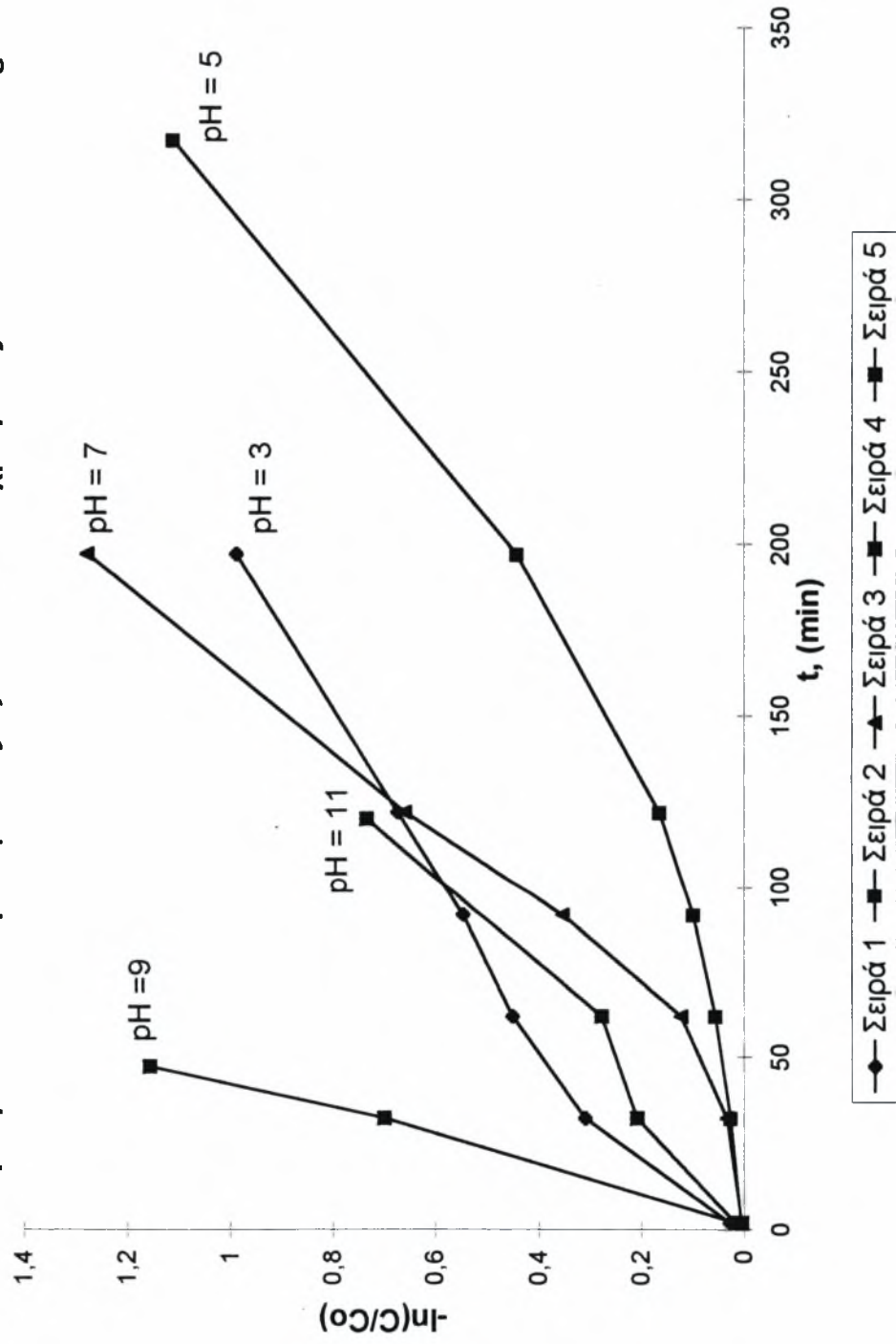
Γράφημα 4.1 : Γραφική παράσταση του $-\ln(C/C_0)$, σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης για διάφορες τιμές του pH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (21 βαθμοί C) με συγκεντρώσεις οξειδωτικού και χρώματος 2% κ.ο. διαλύματος και 200 mg/lit αντιστοιχα.



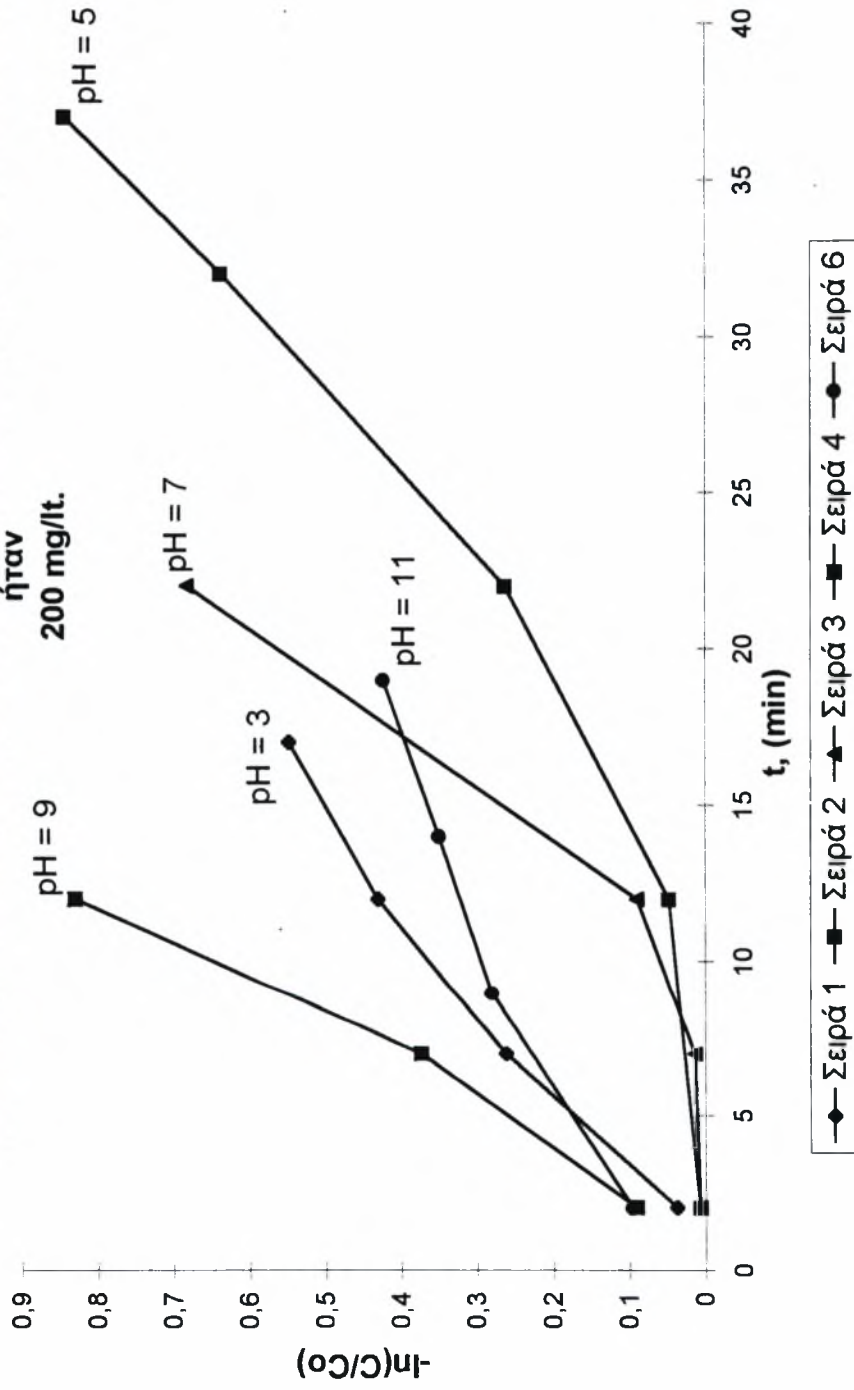
Γράφημα 4.2 : Γραφική παράσταση του αρνητικού νεπέριου λογάριθμου του λόγου C/Co, συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για τα διάφορα αλκαλικά και όξινα περιβάλλοντα (T =30 οC, 2% H2O2). Η αρχική συγκέντρωση του χρώματος ήταν 200 mg/lt.



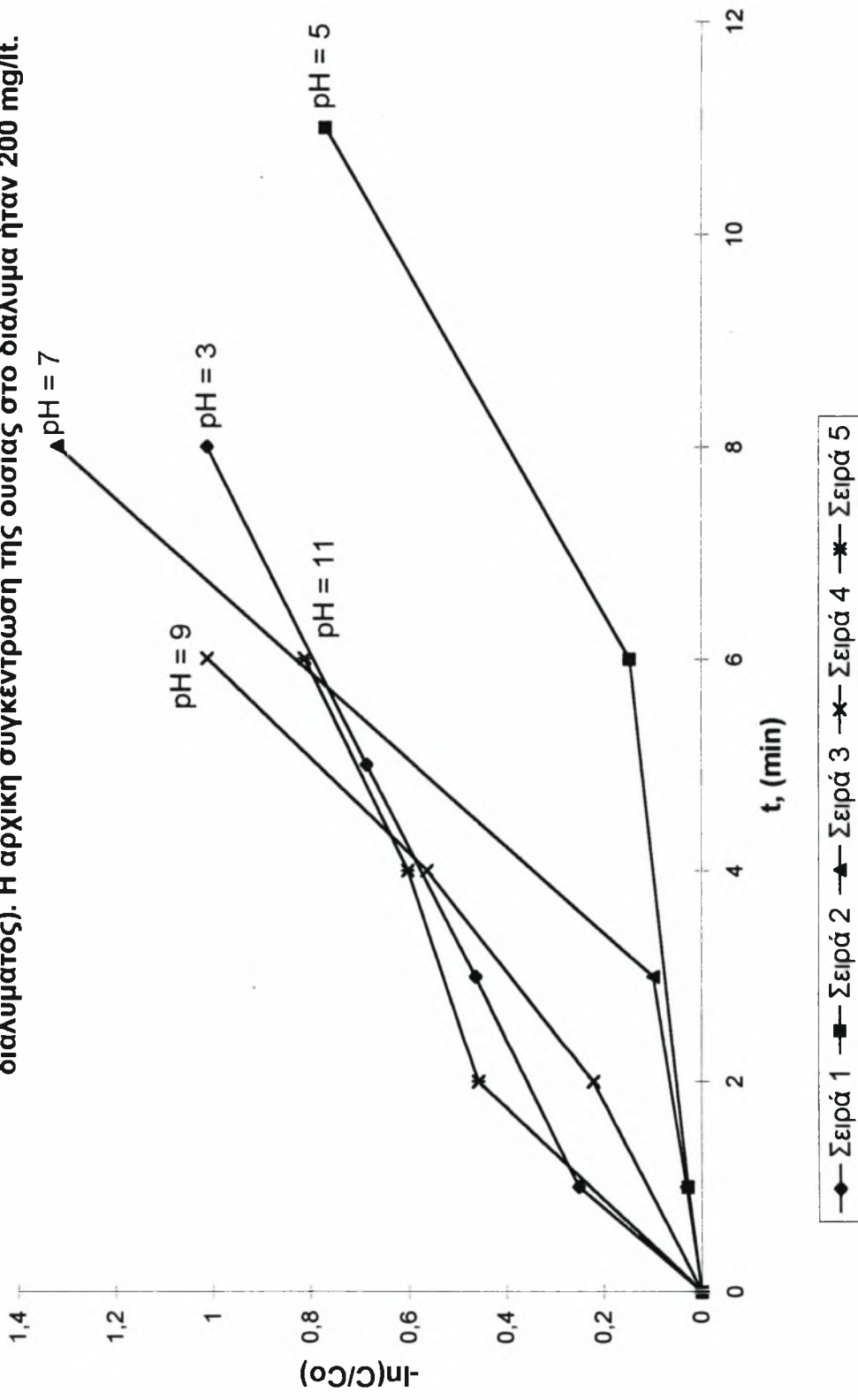
Γράφημα 4.3 : Γραφική απεικόνιση του $-\ln(C/Co)$, σαν συνάρτηση του χρόνου της αντίδρασης για διάφορες τιμές του pH στη συγκεκριμένη θερμοκρασία των 45 βαθμών C και συγκεντρώσεις οξειδωτικού και χρώματος 2% κ.ο. και 200 mg/lit.



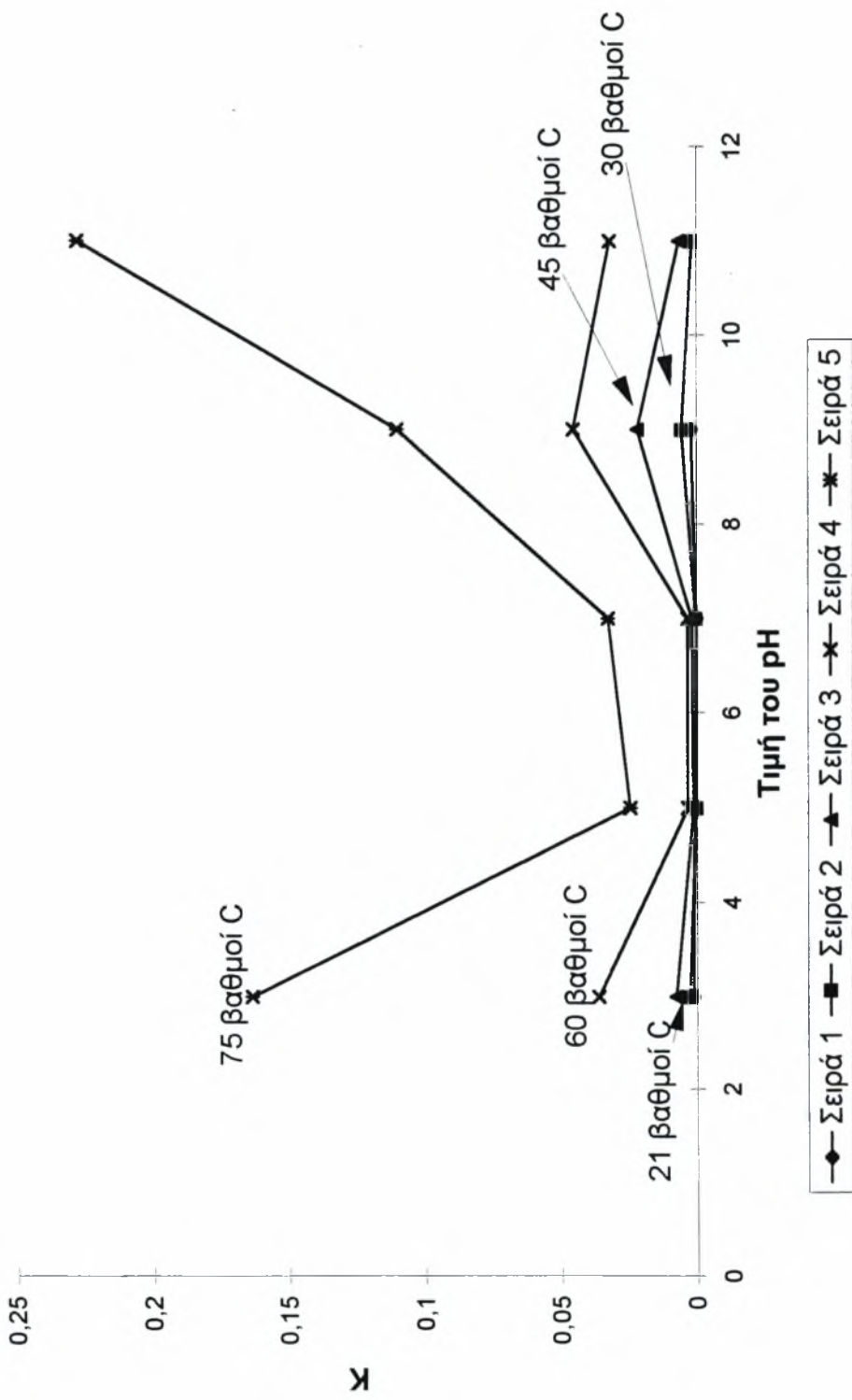
Γράφημα 4.4: Γραφική παράσταση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για τις εξεταζόμενες τιμές του pH, σε θερμοκρασία 60 βαθμών C (2% H₂O₂, κ.ο. διαλύματος). Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα ήταν 200 mg/lit.



Γράφημα 4.5 : Απεικόνιση του $-\ln(C/C_0)$, για διάφορα αλκαλικά και όξινα περιβάλλοντα σε θερμοκρασία 75 βαθμών C και συγκεκριμένη συγκέντρωση υπεροξειδίου (2%κ.ο. διαλύματος). Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα ήταν 200 mg/lit.



Γράφημα 4.6 : Απεικόνιση των κλίσεων Κ, σε συνάρτηση με το pH για τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες (Co = 200 mg/lit, 2% H2O2 κ.ο. διαλύματος).



4.1.2 Εξάρτηση από τη συγκέντρωση του H₂O₂.

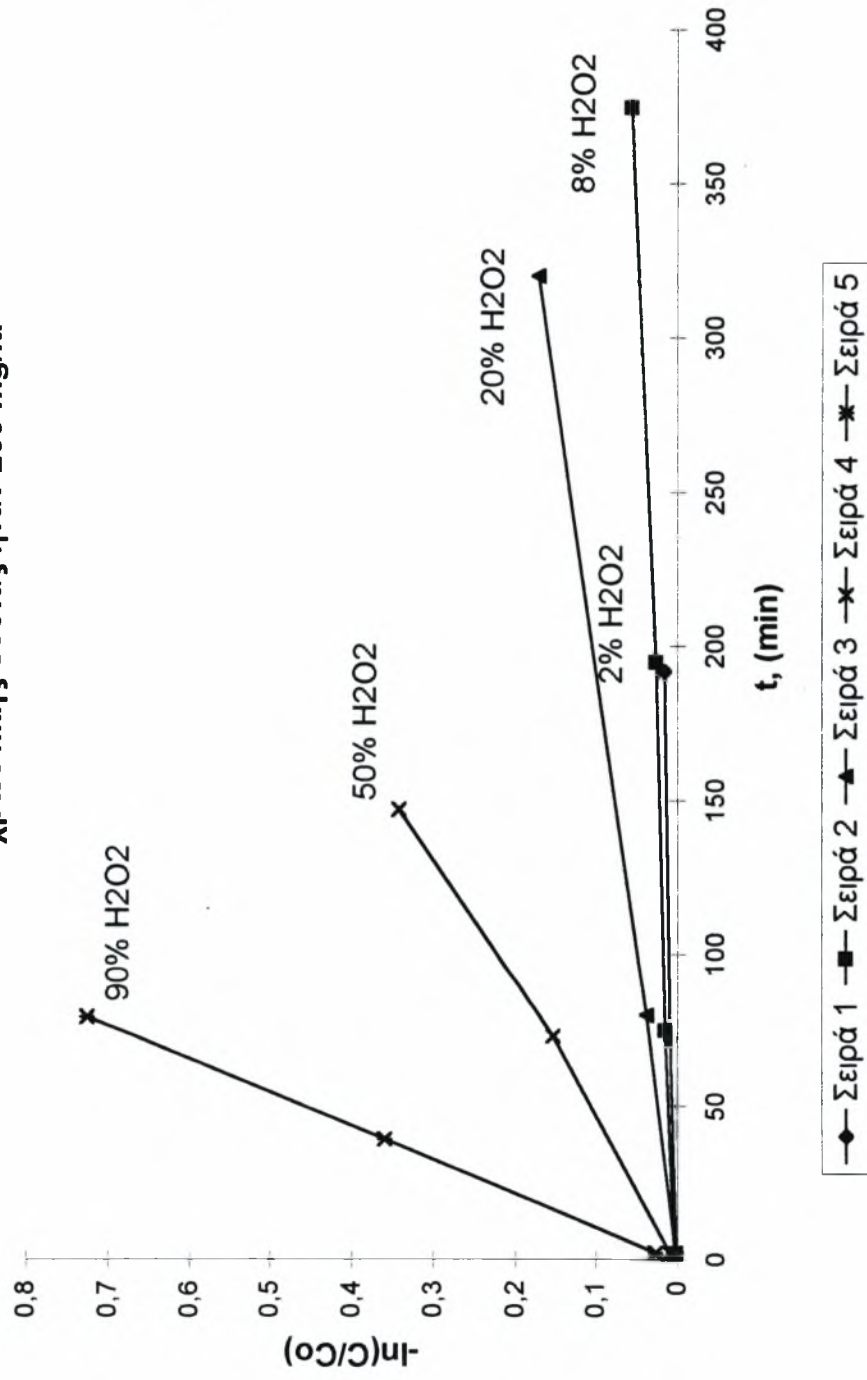
Στα γραφήματα 4.7 έως 4.11 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου (H₂O₂) στη χρονική μεταβολή του αρνητικού νεπέριου λογάριθμου του λόγου C/Co, για τις διάφορες θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα πειράματα διεξήχθησαν σε ουδέτερο pH, ενώ στις υπόλοιπες θερμοκρασίες σε pH ίσο με 5. Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, το διάλυμα του υπεροξειδίου που χρησιμοποιήθηκε (peridrol) ήταν 50% κατ' όγκο. Έτσι, οι πραγματικά χρησιμοποιούμενες ποσότητες οξειδωτικού ήταν οι μισές από αυτές που αναγράφονται σε όλες τις γραφικές παραστάσεις του κεφαλαίου αυτού.

Αξίζει να αναφερθούμε στη γραφική παράσταση που καταγράφει τη συμπεριφορά του συστήματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (γράφημα 4.7). Ο ρυθμός των αντιδράσεων με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις σε οξειδωτικό μέσο ακολουθεί αναμενόμενη μεταβολή. Έτσι, αυξανόμενης της συγκεντρώσεως του H₂O₂, αυξάνεται και ο ρυθμός της αντίδρασης.

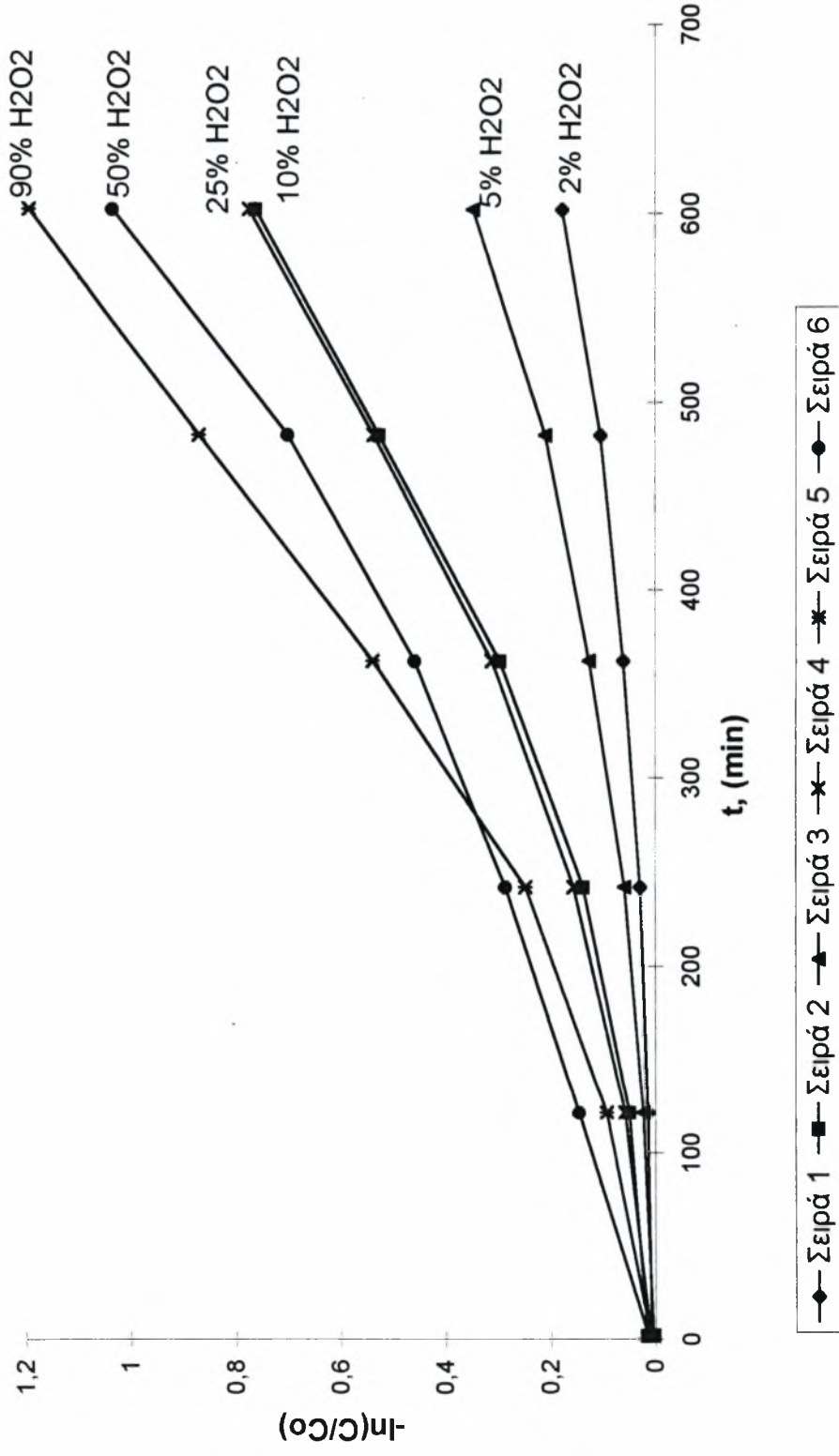
Συγκεκριμένα, για συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 2% κατ' όγκο διαλύματος και pH = 7, η αρχική συγκέντρωση (200 mg/lit διαλύματος) ελαττώνεται κατά 6 mg/lit περίπου, σε χρόνο 192 λεπτών. Για συγκέντρωση 8% H₂O₂ και για χρόνο 375 min (στο ίδιο pH), παρατηρήθηκε μείωση του αρχικού οργανικού φορτίου κατά 12 περίπου mg/lit. Σε χρόνο 320 λεπτών, η μείωση της αρχικής συγκέντρωσης ήταν 37 περίπου mg/lit, για συγκέντρωση υπεροξειδίου 20% κ.ο. διαλύματος. Μεγαλύτερη μείωση, κατά 60 mg/lit περίπου, παρατηρείται για συγκέντρωση 50% κ.ο. διαλύματος σε υπεροξείδιο, σε χρόνο 142 min. Σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις οξειδωτικού (90% κ.ο. διαλύματος) η μείωση είναι ακόμη μεγαλύτερη. Η συγκέντρωση προσεγγίζει περίπου το ένα τέταρτο της αρχικής της τιμής, με την πάροδο μικρού σχετικά χρονικού διαστήματος (79 min). Πέραν των όσων αναφέρθηκαν, αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι, η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι η μοναδική από τις εξεταζόμενες περιπτώσεις όπου προσεγγίζεται η γραμμική μεταβολή του ρυθμού οξείδωσης, καθόλη τη διάρκεια των αντιδράσεων. Στις υπόλοιπες θερμοκρασίες η κινητική πρώτης τάξεως προσεγγίζεται μόνο στους αρχικούς χρόνους της αντίδρασης.

Όσον αφορά τις υπόλοιπες θερμοκρασίες παρατηρείται ότι ακόμη και σε χαμηλές τιμές αυτής, η συμπεριφορά του συστήματος δεν είναι παρόμοια αυτής που λίγο παραπάνω αναλύθηκε. Σε γενικές γραμμές, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του υπεροξειδίου, αυξάνεται και ο ρυθμός της οξειδωσης. Για μεγάλες τιμές όμως της συγκέντρωσης του χρησιμοποιούμενου οξειδωτικού παρατηρείται τάση μείωσης του εν λόγω ρυθμού. Αυτό είναι εμφανές στις γραφικές παραστάσεις που αντιστοιχούν στους 30, 45 και 60 °C όπου και αρχίζουν πλέον οι καμπύλες των αντιδράσεων με συγκέντρωση σε H₂O₂ μεγαλύτερη από 10% κατ' όγκο διαλύματος να παρουσιάζουν την περίεργη αυτή συμπεριφορά. Στην καμπύλη που αντιστοιχεί στους 75 °C (γράφημα 4.11), φαίνεται πλέον καθαρά ότι για συγκέντρωση υπεροξειδίου ίση με 90% κατ' όγκο διαλύματος, ο ρυθμός της αντίδρασης εμφανίζει σημαντική μείωση. Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι βραδύτερη ακόμη και από αυτή όπου η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου είναι 10% κατ' όγκο διαλύματος. Ίσως είναι και αυτή μία ιδιαιτερότητα της χρωστικής αυτής ουσίας που σχετίζεται με τα ενδιάμεσα προϊόντα που προκύπτουν από τα αρχικά βήματα της οξειδωσής της.

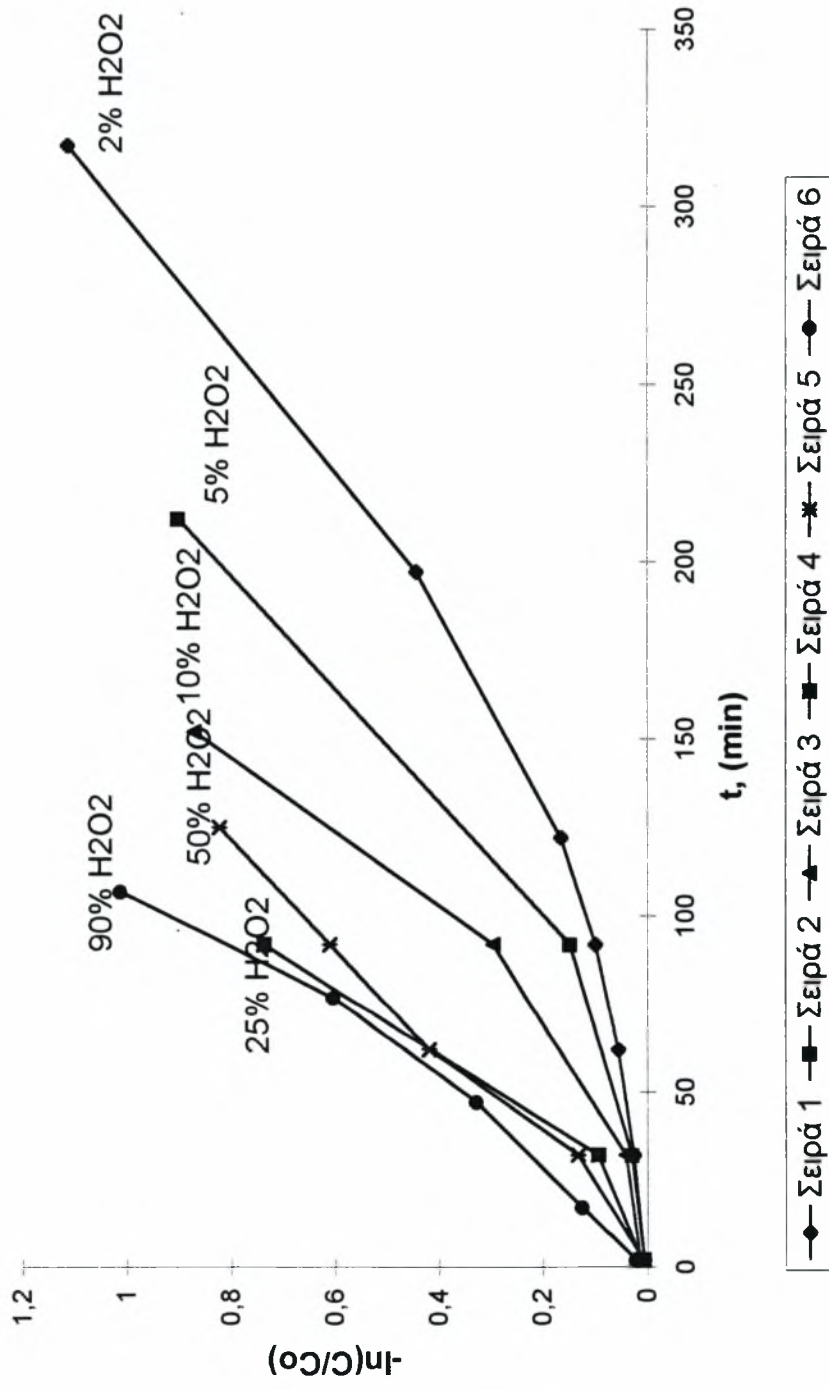
Γράφημα 4.7 : Η απεικόνιση της μεταβολής του $-\ln(C/Co)$, σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης, για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για $pH = 7$. Η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας ήταν 200 mg/l .



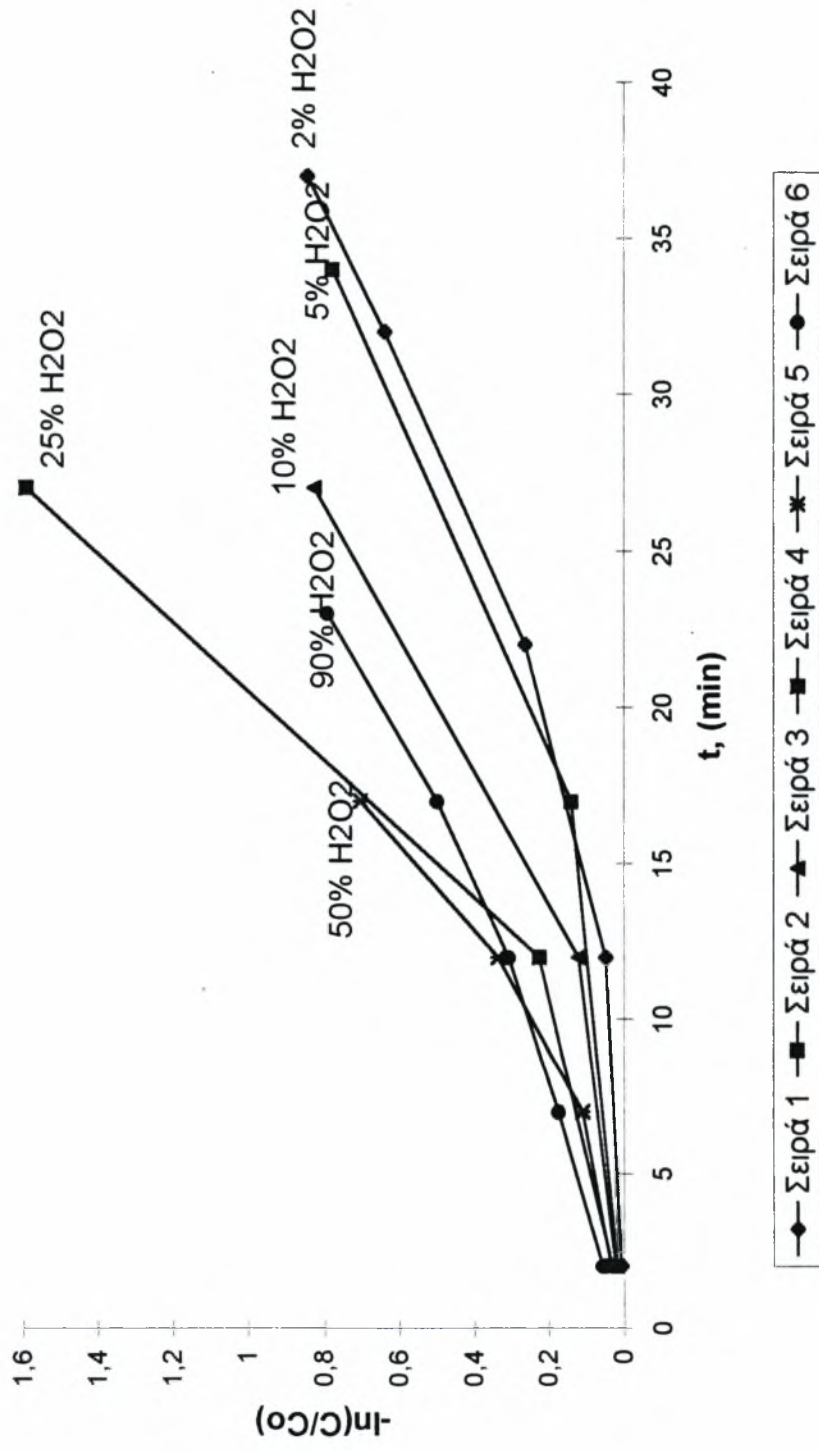
Γράφημα 4.8 : Στην γραφική αυτή παράσταση παρατηρείται η μεταβολή του $-\ln(C/C_0)$, σε συνάρτηση με τη διάρκεια της αντίδρασης για διάφορες συγκεντρώσεις του οξειδωτικού σε θερμοκρασία 30 βαθμών C και pH = 5 ($C_0 = 200 \text{ mg/l}$).



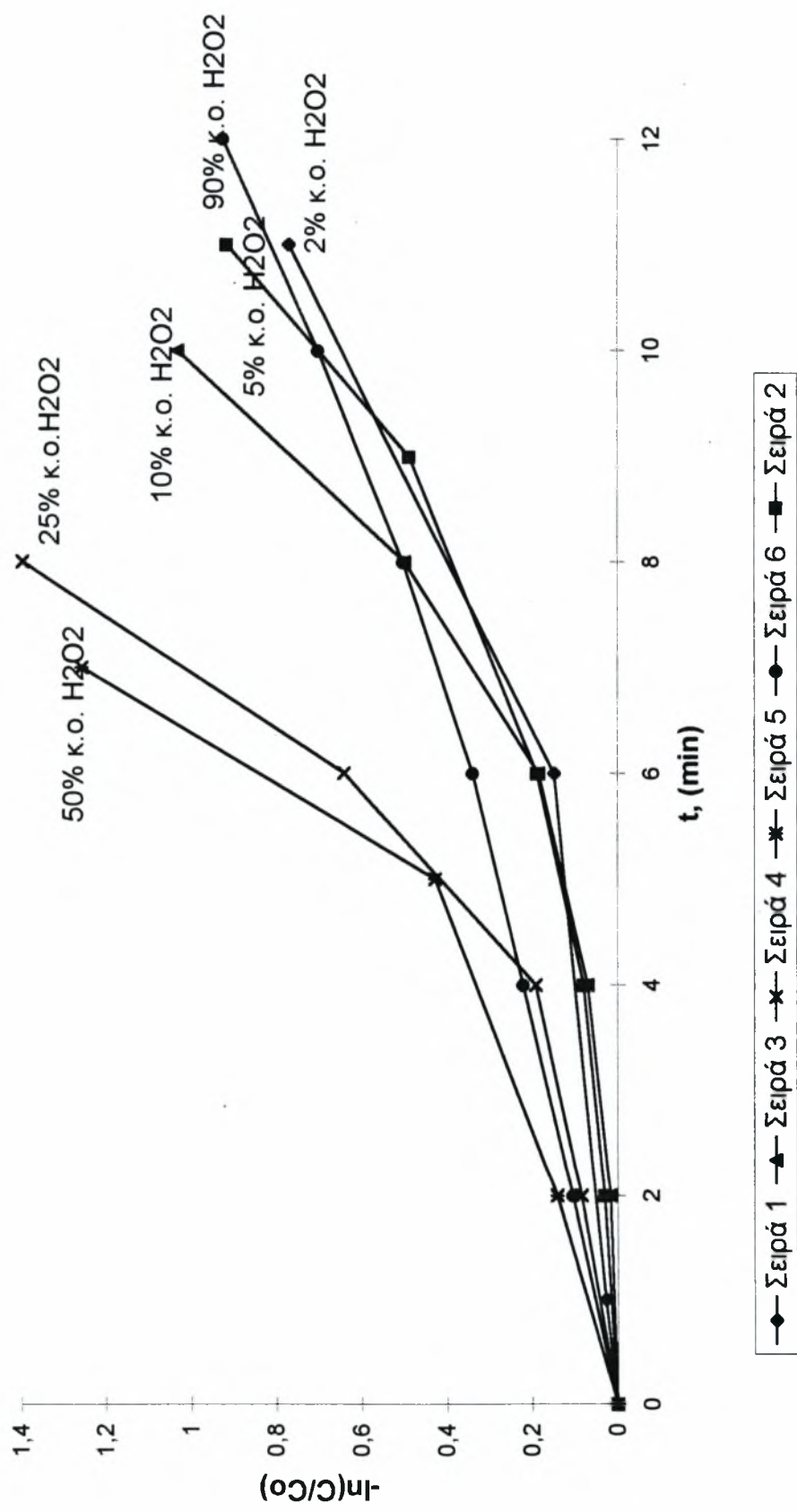
Γράφημα 4.9 : Παρατηρείται γραφικά η μεταβολή του λόγου $-\ln(C/C_0)$ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, για διάφορες συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου, με τιμή του pH = 5 ($T = 45$ βαθμοί C, $C_0 = 200$ mg/l).



Γράφημα 4.10 : Στο σχήμα αυτό απεικονίζεται η εξάρτηση του λόγου $\ln(C/C_0)$ από το χρόνο της αντίδρασης, σε θερμοκρασία 60 βαθμών C και τιμή του $pH = 5$ ($C_0 = 200 \text{ mg/lit}$).



Γράφημα 4.11 : Απεικόνιση του $-\ln(C/C_0)$, σαν συνάρτηση του χρόνου της αντίδρασης για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου (pH = 5, T = 75 οC, C₀ = 200 mg/lit).



4.1.3 Εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση του χρώματος.

Στο παρόν σημείο θα αναλυθεί η επίδραση της αρχικής τιμής της συγκέντρωσης του χρώματος στο ρυθμό της αντίδρασης. Στα γραφήματα 4.12 έως 4.16, παριστάνονται γραφικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν για το σκοπό αυτό σε όξινο ($\text{pH} = 5$) και σε αλκαλικό ($\text{pH} = 9$) περιβάλλον και σε θερμοκρασίες 45, 60, 75 °C. Η συγκέντρωση του οξειδωτικού ήταν για όλα τα πειράματα ίδια, ίση με 2% κατ' όγκο διαλύματος.

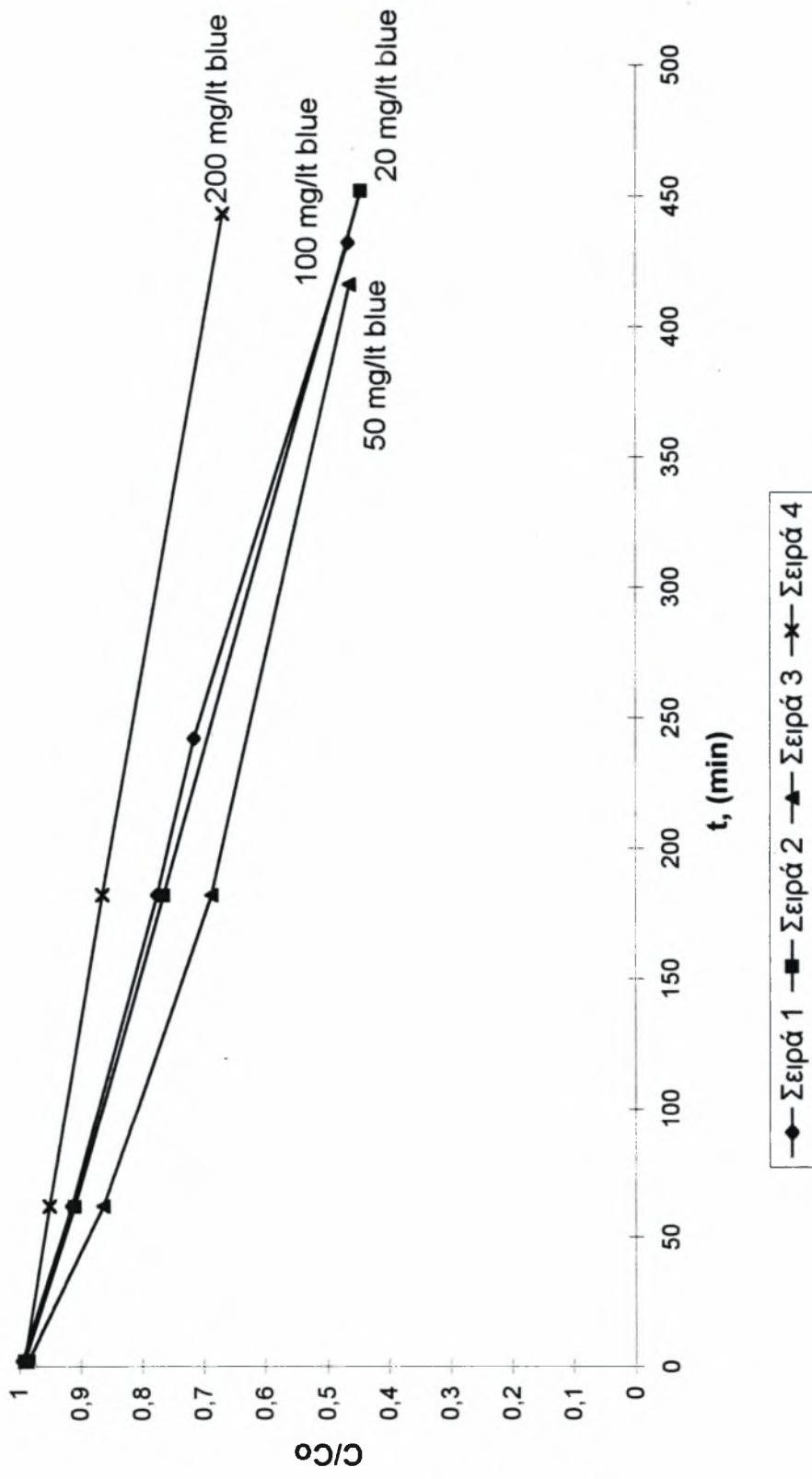
Η συμπεριφορά που εμφανίζεται στο γράφημα 4.15 αντιστοιχεί σε θερμοκρασία 45 °C για τιμή του pH ίση με 9. Για τις τέσσερις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις του χρώματος (200, 100, 50, 20 mg/lit), παρατηρείται ότι, σε αλκαλικό pH ίσο με 9, η μεταβολή του λόγου των συγκεντρώσεων C/C_0 είναι ταχύτερη για τα διαλύματα όπου η αρχική συγκέντρωση του χρώματος είναι η μικρότερη δυνατή. Πηγαίνοντας όμως σε θερμοκρασία 75 °C και στο αντίστοιχο pH (γράφημα 4.16), παρατηρείται ότι υπάρχει μια σαφής τάση ελάττωσης του ρυθμού των αντιδράσεων με μικρή αρχική συγκέντρωση βαφής. Στη συγκεκριμένη περίπτωση αυτό συναντάται στα διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 50 και 20 mg/lit που, όπως προέκυψε από την γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων, οξειδώνονται με πιο αργό ρυθμό από αυτόν του διαλύματος με αρχική συγκέντρωση 100 mg/lit.

Σε όξινο περιβάλλον, η συμπεριφορά αυτή γενικεύεται σχεδόν σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Στους 45 και στους 60 °C ο λόγος C/C_0 μεταβάλλεται με πολύ αργό ρυθμό για την οξείδωση διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 20 mg/lit. Το πείραμα αυτό είναι πιο αργό ακόμη και από αυτό που έχει αρχική συγκέντρωση 200 mg/lit. Τα υπόλοιπα ακολουθούν την αναμενόμενη συμπεριφορά. Στη θερμοκρασία των 75 °C (γράφημα 4.14), τα διάφορα πειράματα τείνουν να ακολουθήσουν εξέλιξη ανάλογη με αυτή που αναλύθηκε για την γραφική παράσταση 4.15. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η καμπύλη που αντιστοιχεί στην οξείδωση του χρώματος με αρχική συγκέντρωση 50 mg/lit. Η συγκεκριμένη αντίδραση παρουσιάστηκε πιο αργή από την αντίστοιχη αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/lit.

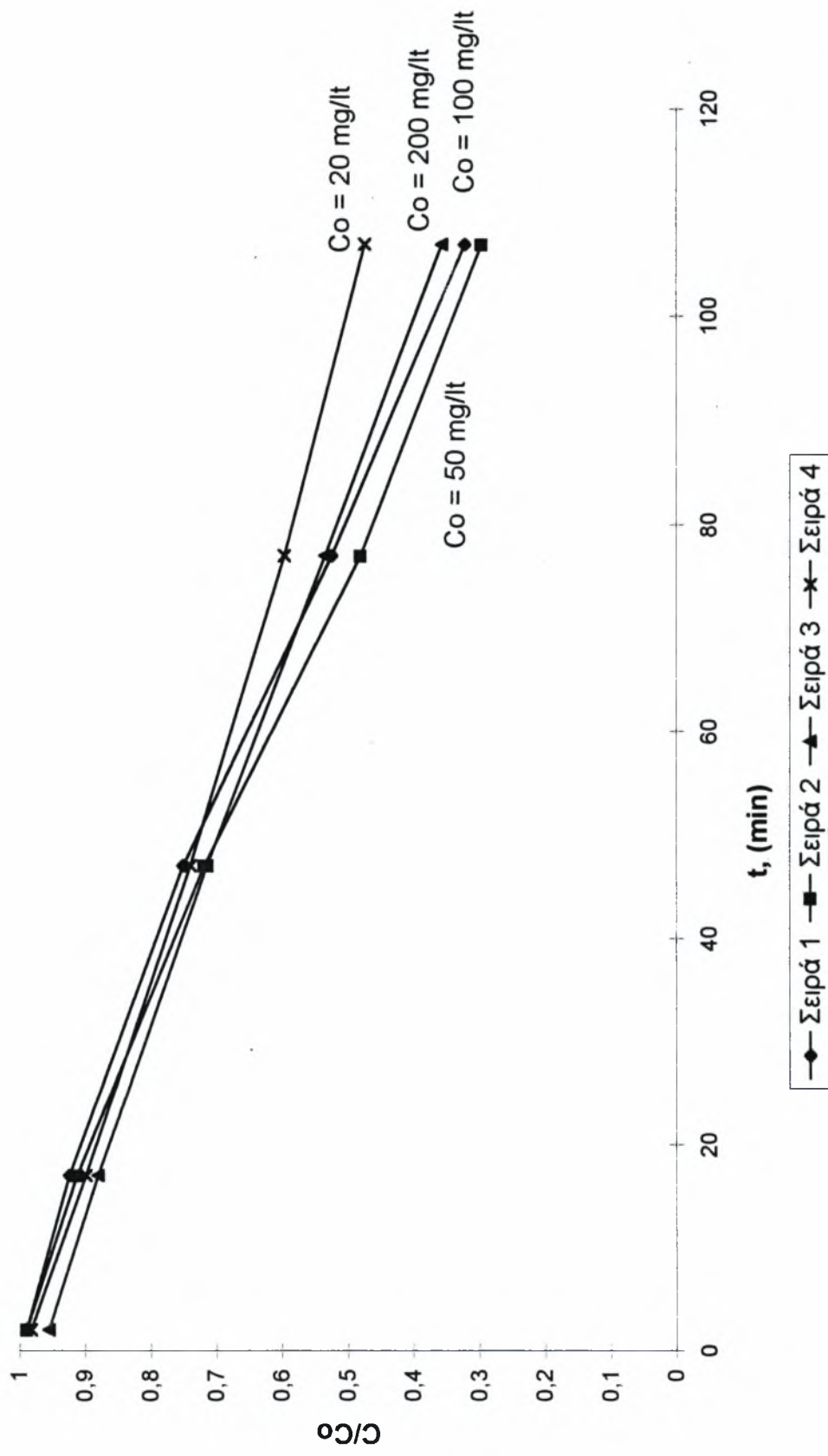
Πάλι, ο λόγος για τον οποίο παρατηρούνται όσα αναφέρθηκαν παραπάνω δεν είναι γνωστός. Και εδώ υπεισέρχεται η παρατήρηση που έγινε στην προηγούμενη παράγραφο όπου εξετάστηκε η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από το pH .

Έτσι, δεν αποκλείεται, χωρίς όμως να είναι και σίγουρη, η δημιουργία κάποιου ενδιάμεσου παραπροϊόντος το οποίο καταλύει την αντίδραση. Σε αντιδράσεις όπου η αρχική συγκέντρωση του χρώματος ήταν σχετικά μικρή, η δημιουργία του προϊόντος αυτού ήταν αναλογικά μικρότερη, οδηγώντας έτσι σε πιο αργές αντιδράσεις.

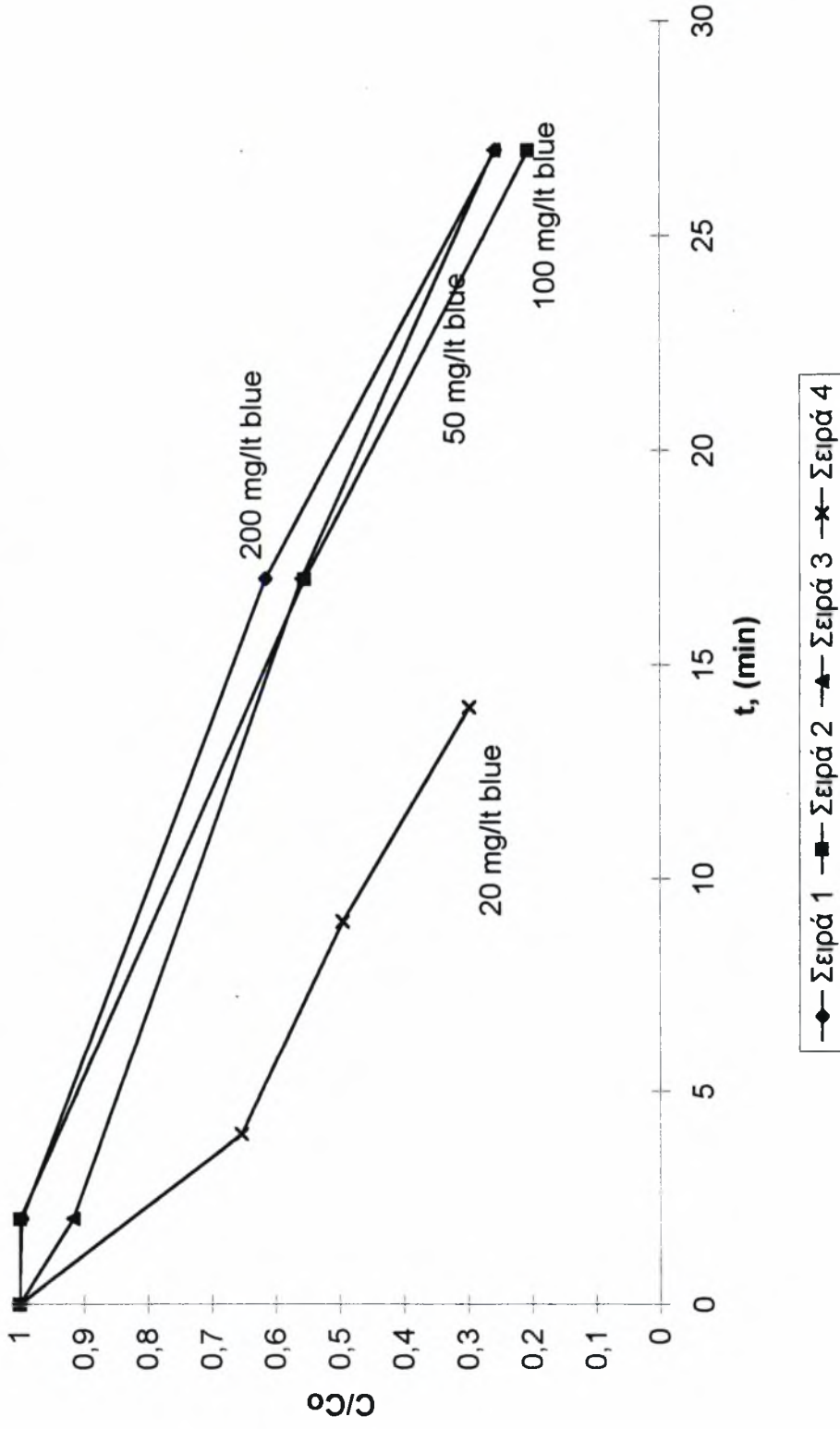
Γράφημα 4.12 : Η γραφική παράσταση του λόγου C/Co , σαν συνάρτηση του χρόνου της αντίδρασης για τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις της βαφής στην εν λόγω θερμοκρασία (45 οC) και για όξινο περιβάλλον (pH = 5, 2% H₂O₂ κ.ο. διαλύματος).



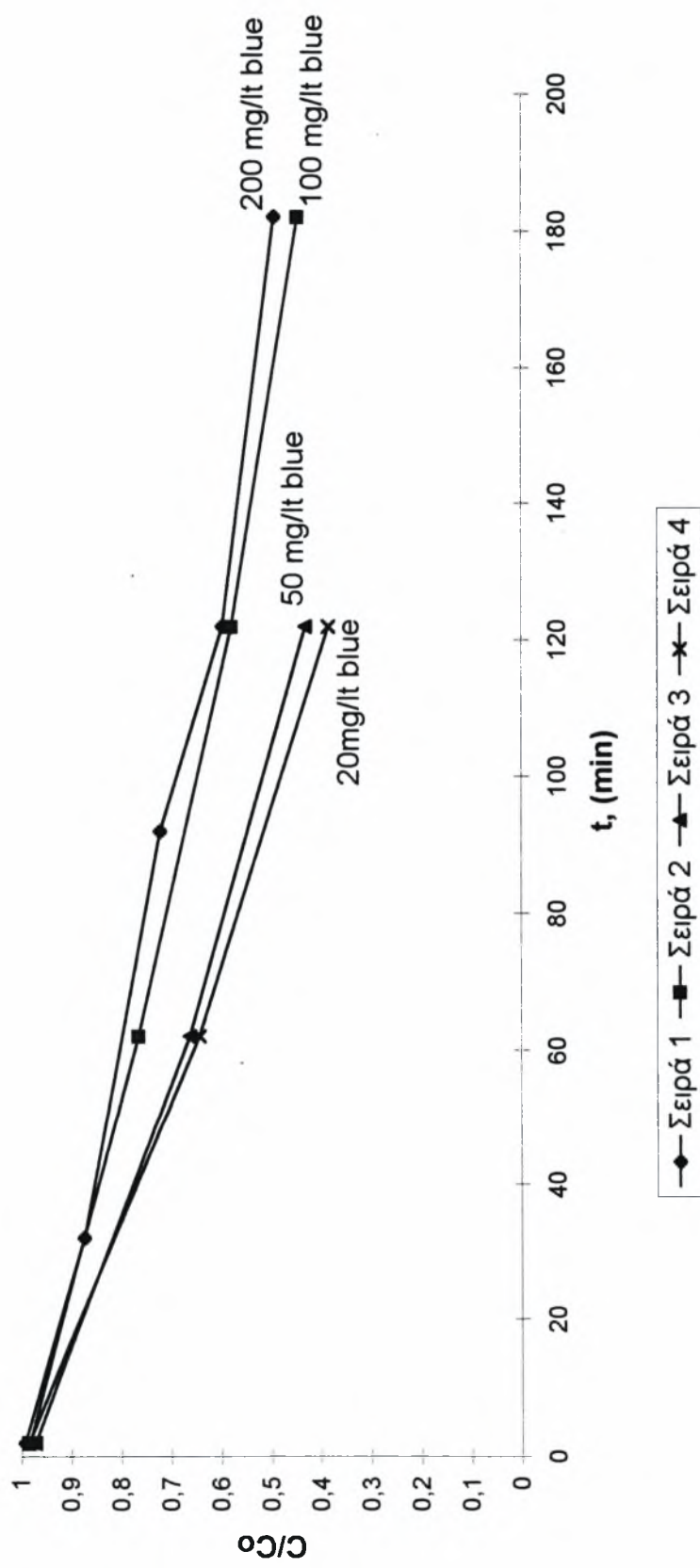
Γράφημα 4.13 : Παρατηρείται η μεταβολή του λόγου C/Co με το χρόνο της αντίδρασης για διαλύματα της ουσίας με διαφορετική αρχική συγκέντρωση (pH = 5, T = 60 βαθμοί C, 2% H₂O₂).



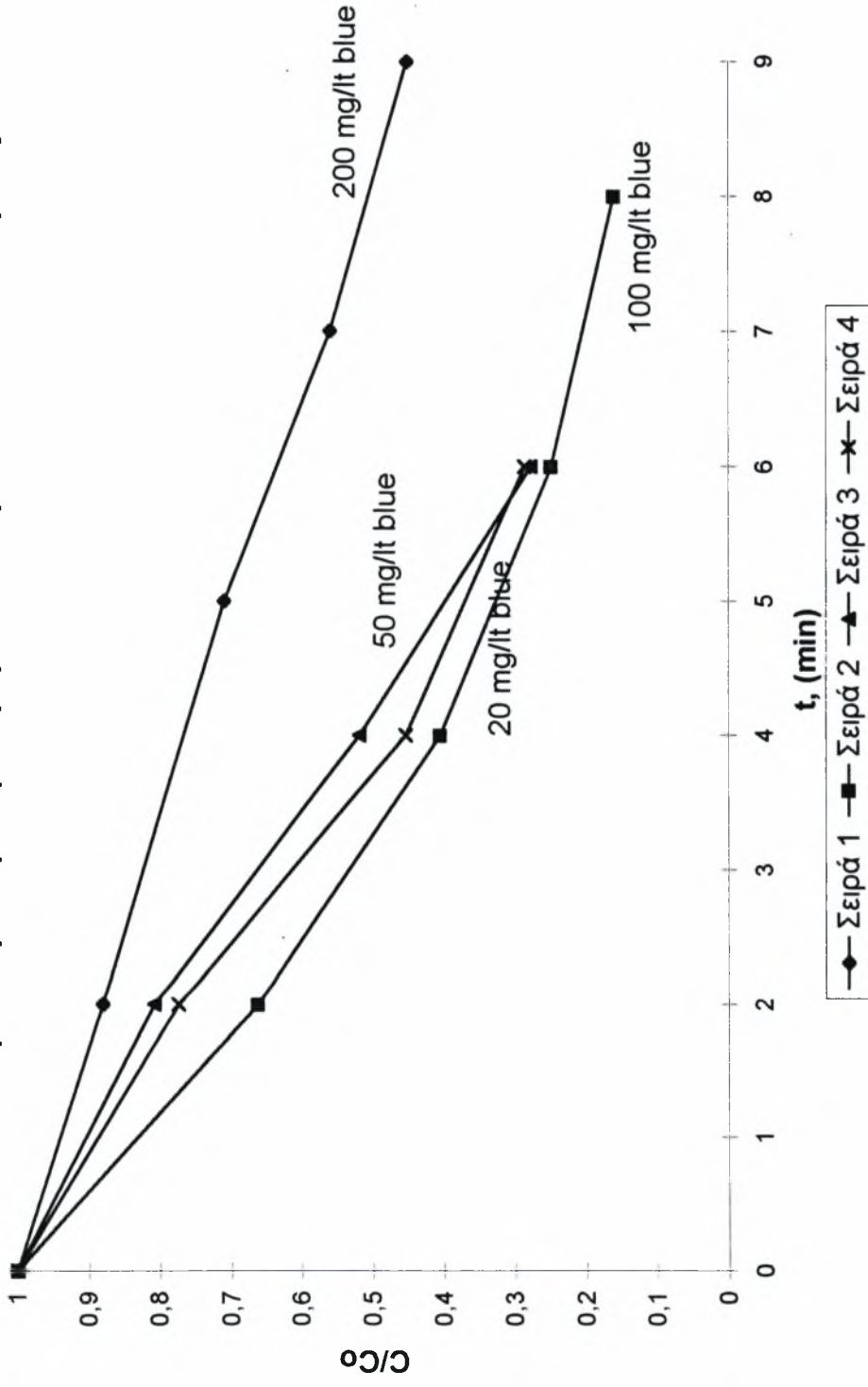
Γράφημα 4.14 : Η χρονική μεταβολή του λόγου C/Co για τις εξετασθείσες τιμές της συγκέντρωσης του χρώματος, στην συγκεκριμένη θερμοκρασία (75 βαθμοί C), για pH = 5 και 2% κ.ο. διαλύματος υπεροξειδίου.



Γράφημα 4.15 : Γραφική απεικόνιση της μεταβολής του λόγου C/Co, συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης στη θερμοκρασία των 45 βαθμών C, για διάφορες συγκεντρώσεις του χρώματος με pH = 9 και 2% κ.ο. H2O2.



Γράφημα 4.16 : Γραφική απεικόνιση του λόγου C/C₀, σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του χρώματος στην θερμοκρασία των 75 βαθμών C, για αλκαλικό pH = 9 με συγκέντρωση οξειδωτικού μέσου 2% κ.ο. διαλύματος.



4.1.4 Επίδραση της θερμοκρασίας.

Παρόλη την αναφορά που έγινε στις προηγούμενες παραγράφους για την επίδραση της θερμοκρασίας στην εξέλιξη της αντίδρασης, αφιερώνεται η παράγραφος αυτή αποκλειστικά στην περαιτέρω αναφορά του ρόλου που διαδραμάτισε η μεταβολή του παράγοντα αυτού στο ρυθμό των διαφόρων αντιδράσεων. Στο τρίτο κεφάλαιο όπου έγινε η ανάλυση της πειραματικής διαδικασίας, αναφέρθηκε ότι η θερμοκρασία καθόλη τη διάρκεια κάθε πειράματος παρέμενε σταθερή, αποκλείοντας την πιθανότητα να οφείλονται στον λόγο αυτό οι περίεργες μεταβολές του ρυθμού των αντιδράσεων οι οποίες παρατηρήθηκαν.

Από τις ήδη δοθείσες γραφικές παραστάσεις φαίνεται η τεράστια επιρροή της ανόδου της θερμοκρασίας στον τελικό αποχρωματισμό του διαλύματος. Για την ευκολότερη παρακολούθηση της επίδρασης της παραμέτρου αυτής παρατίθενται τα γραφήματα 4.17 έως 4.19. Σε αυτά για σταθερή τιμή συγκέντρωσης του H_2O_2 ίση με 2% κατ' όγκο διαλύματος και για τρεις τιμές του pH (3, 5, 9), αποτυπώνονται τα αποτελέσματα που καταγράφησαν για θερμοκρασίες 30, 45, 60 και 75 °C, για αρχική συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit διαλύματος. Σε όλες τις περιπτώσεις, αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται γρήγορη χρονική μεταβολή του αρνητικού νεπέριου λογάριθμου του λόγου των συγκεντρώσεων C/C₀, που ουσιαστικά υποδηλώνει έναν ταχύτερο ρυθμό για την εν λόγω αντίδραση.

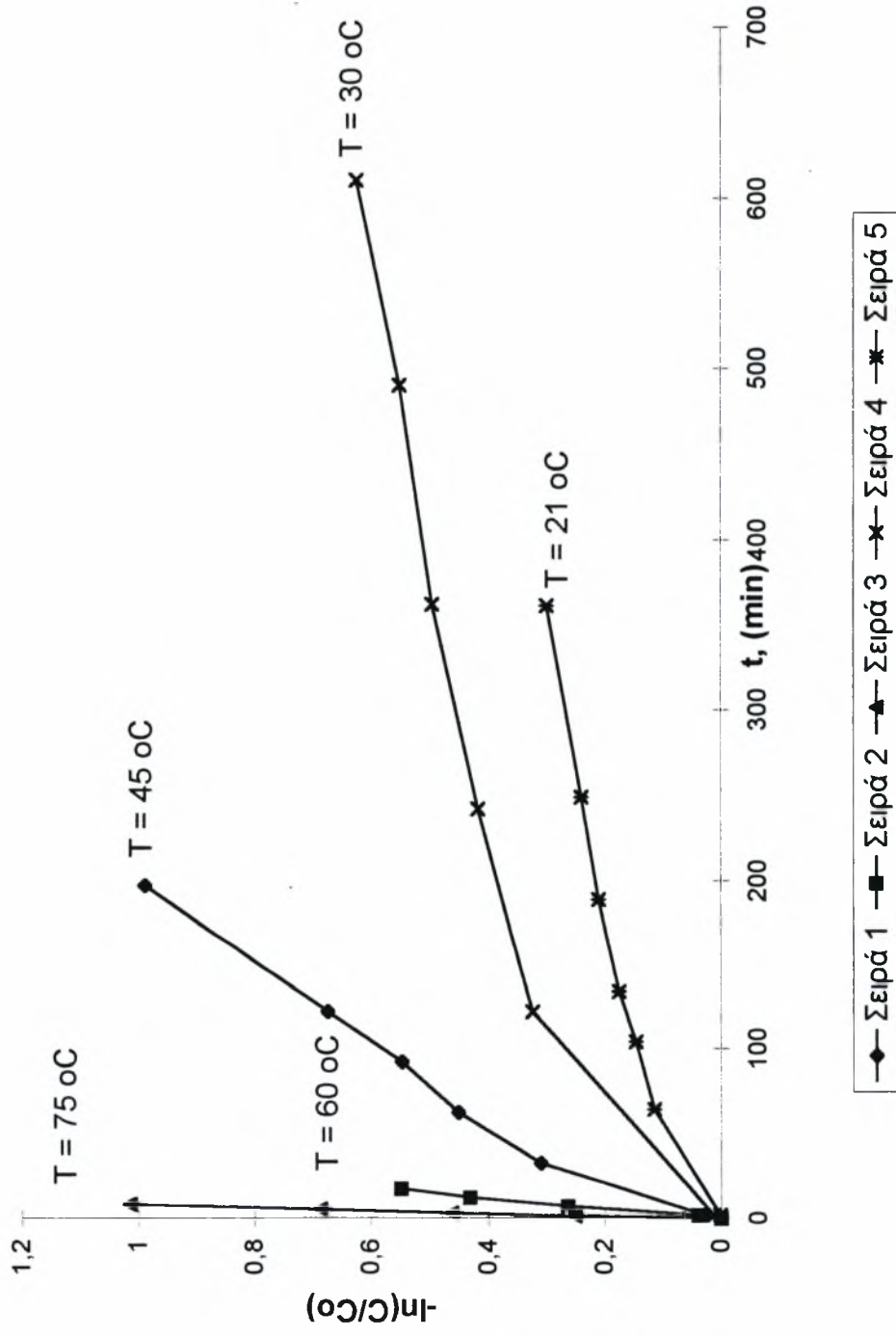
Χαρακτηριστικά αναφέρεται το παράδειγμα που αντλήθηκε από τα στοιχεία της γραφικής παράστασης 4.17. Σε αυτό το πείραμα, για θερμοκρασία 75 °C χρειάστηκαν οκτώ λεπτά για να μειωθεί η συγκέντρωση από 200 σε 72,54 mg/lit. Ο χρόνος που απαιτήθηκε για ελάττωση της συγκέντρωσης από 200 σε 115 mg/lit στους 60 °C ήταν 17 λεπτά. Στους 30 °C χρειάστηκαν 602 min για ελάττωση της αρχικής συγκέντρωσης κατά 35 mg/lit περίπου ενώ στους 45 °C σε 197 λεπτά παρατηρήθηκε μείωση της αρχικής συγκέντρωσης σε τιμή ίση με το ένα τρίτο περίπου αυτής. Παρόμοιες διαφορές παρατηρήθηκαν για όλα τα εξεταζόμενα pH καθώς και για όλες τις συγκεντρώσεις υπεροξειδίου.

Οι ίδιες παρατηρήσεις ισχύουν και για τα πειράματα με μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις της βαφής στο διάλυμα, τα οποία, όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 4.1.3, παρουσιάζονταν πιο αργά σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Ο ρυθμός των

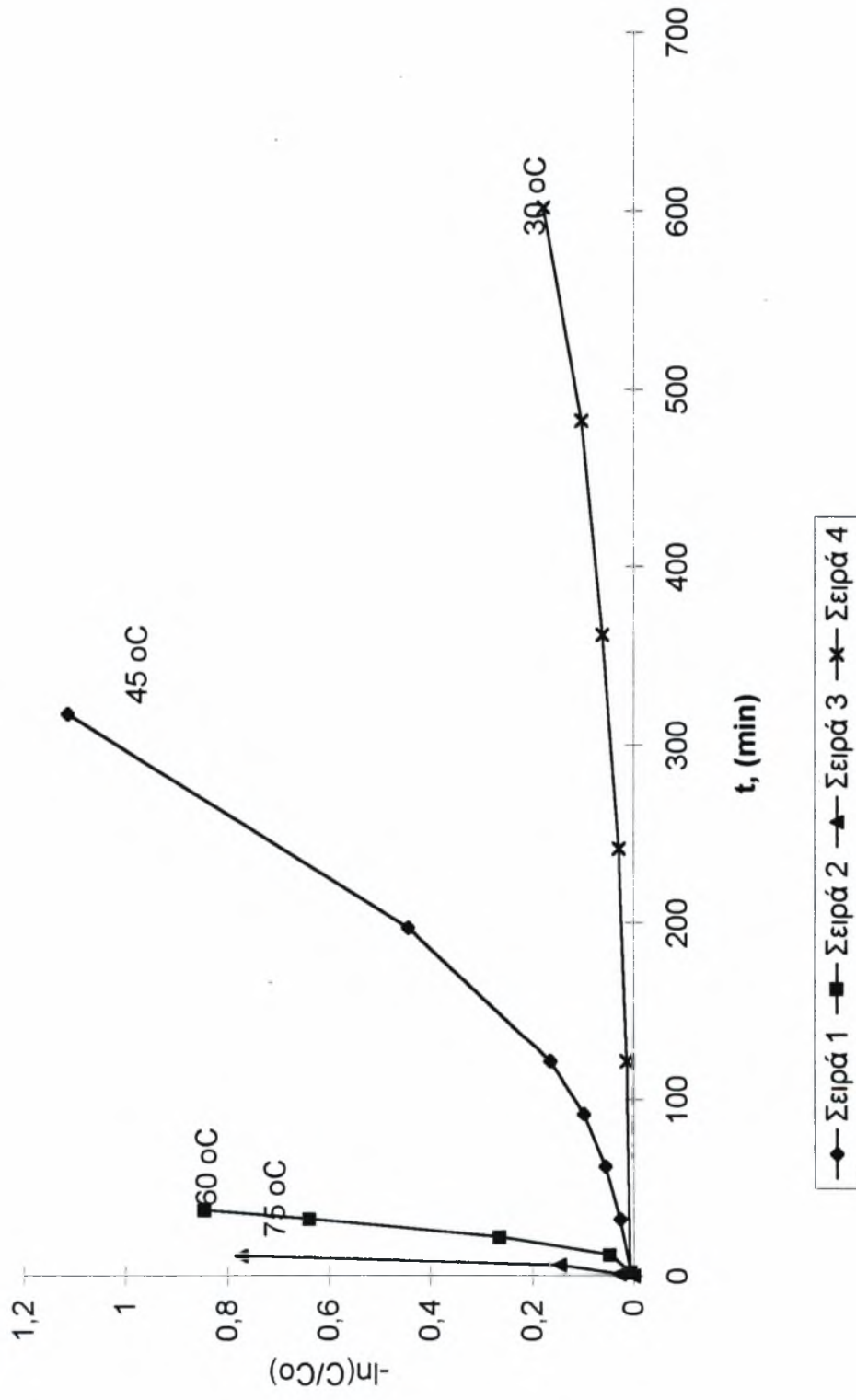
αντιδράσεων αυτών είναι πράγματι μικρότερος συγκρινόμενος με ρυθμούς αντιδράσεων διαφορετικής συγκεντρώσης στην ίδια θερμοκρασία. Πάλι όμως είναι μεγαλύτερος αν συγκριθεί με αυτούς της ίδιας συγκέντρωσης σε μικρότερες θερμοκρασίες. Για την απόδειξη των όσων λέχθησαν στην παράγραφο αυτή, παρατίθεται το γράφημα 4.20. Σε αυτό απεικονίζονται οι καμπύλες που αντιστοιχούν σε συγκέντρωση χρώματος 50 mg/lit σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (45, 60, 75 °C), όλες με 2% H₂O₂ κατ' όγκο διαλύματος σε όξινο περιβάλλον (pH = 5).

Πλέον είναι εύκολη η επιλογή της βέλτιστης επεξεργασίας της συγκεκριμένης χρωστικής οργανικής ουσίας, με τη μέθοδο της χημικής οξειδωσης. Ένας συνδυασμός υψηλής θερμοκρασίας και αλκαλικού περιβάλλοντος θα απέφερε τα βέλτιστα αποτελέσματα στην αντιμετώπιση της χρωστικής αυτής ουσίας. Υπό αυτές τις συνθήκες, η εξουδετέρωση της εν λόγω οργανικής ουσίας είναι εύκολη ακόμα και για μικρές συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Είναι δυνατή επομένως η διάθεσή του στο περιβάλλον, χωρίς περαιτέρω προβληματισμούς για ενδεχόμενη ρύπανση. Βέβαια, όπως αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία, ο ρυθμός αποχρωματισμού έπεται του ρυθμού διάσπασης του οργανικού φορτίου. Επομένως, όποια και αν είναι η μέθοδος επεξεργασίας της συγκεκριμένης χρωστικής ουσίας, θα πρέπει να προβλέπονται μεγάλοι χρόνοι παραμονής των αποβλήτων στον αντιδραστήρα για να εξασφαλίζονται οι μέγιστοι βαθμοί μετατροπής του οργανικού φορτίου.

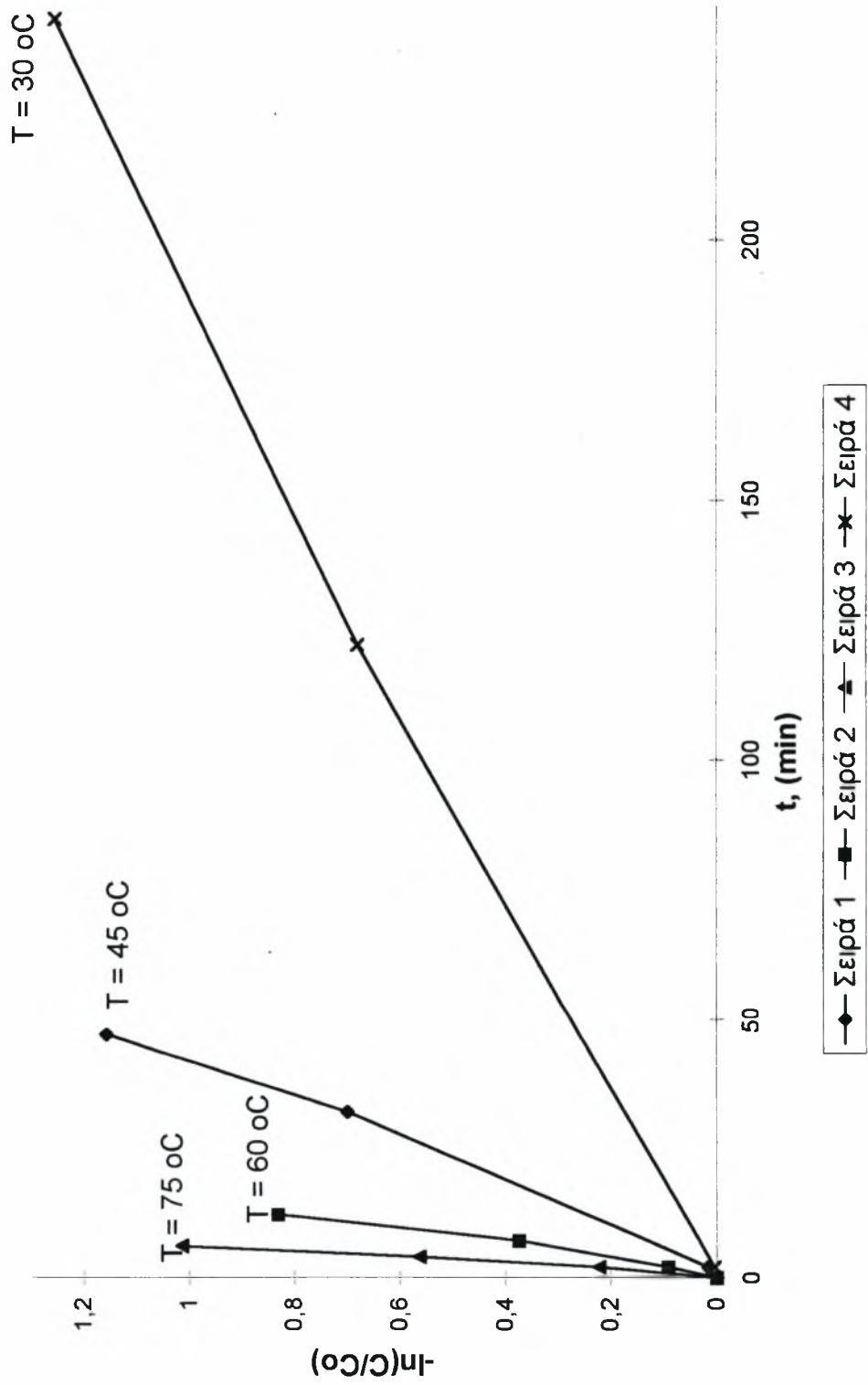
Γράφημα 4.17 : Στην γραφική αυτή παράσταση απεικονίζεται η μεταβολή του $-\ln(C/C_0)$, σαν συνάρτηση του χρόνου της αντίδρασης για $pH = 3$, σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν (2% H_2O_2 κ.ο. διαλύματος, $C_0 = 200 \text{ mg/l}$) .



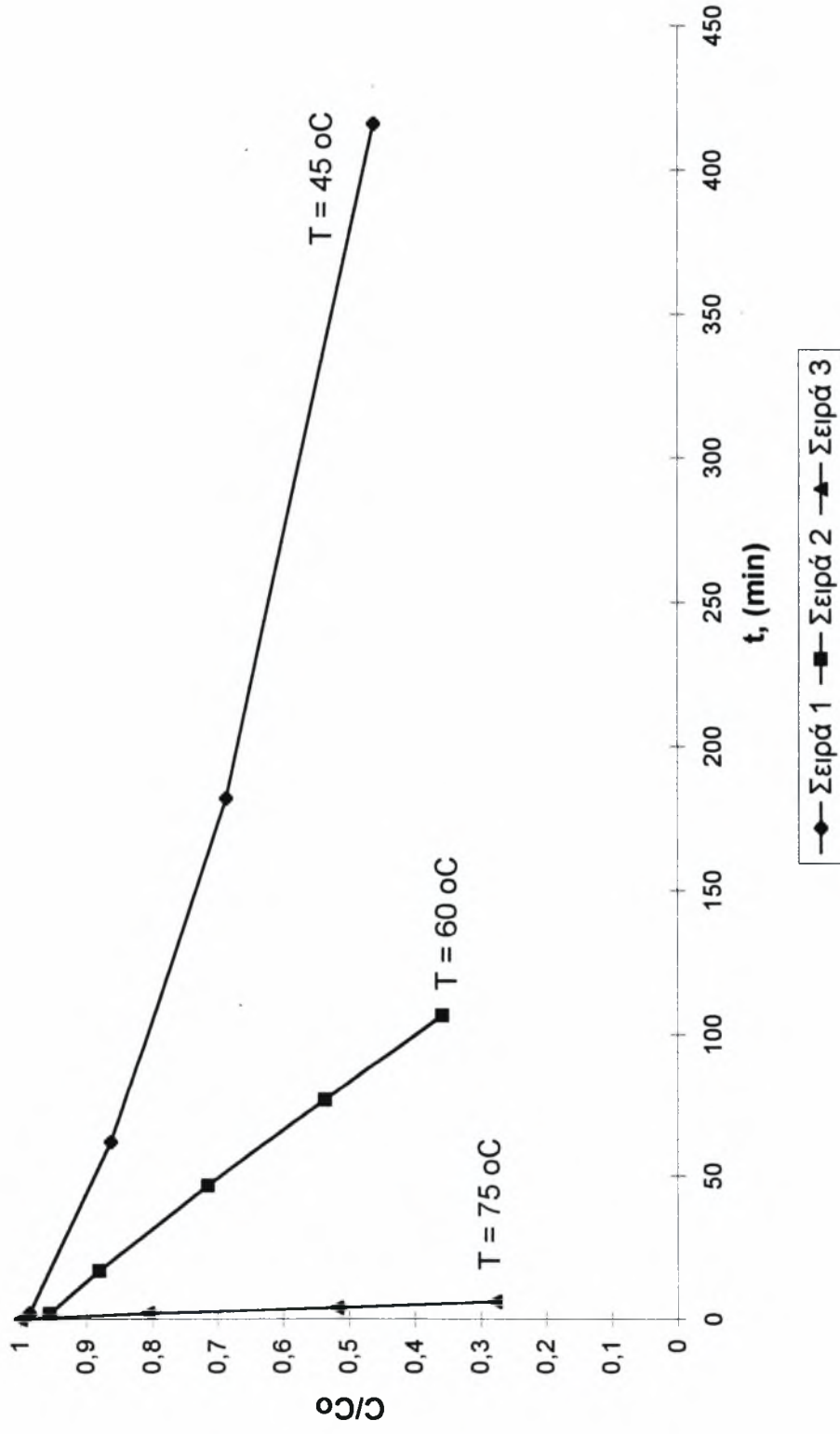
Γράφημα 4.18 : Απεικόνιση της χρονικής μεταβολής του αρνητικού νεπερίου λογαρίθμου του λόγου C/C₀, για θερμοκρασίες 30, 45, 60, 75 βαθμών C (pH = 5, 2% H₂O₂, C₀ = 200 mg/l_t).



Γράφημα 4.19 : Απεικόνιση του αρνητικού νεπερίου λογάριθμου του λόγου C/C_0 , για $pH = 9$ σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης ($C_0 = 200 \text{ mg/l}$, $2\% \text{ H}_2\text{O}_2$).



Γράφημα 4.20 : Απεικόνιση της χρονικής μεταβολής του λόγου C/Co, για διαλύματα με αρχική συγκέντρωση χρώματος ίση με 50 mg/lit, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και όξινο pH ίσο με 5. Η συγκέντρωση του οξειδωτικού είναι 2% κ.ο. διαλύματος.



4.1.5 Υπολογισμός των ενεργειών ενεργοποίησης και των ρυθμών της ομογενούς χημικής οξειδωσης.

Στο γράφημα 4.21 απεικονίζεται η μεταβολή του αρνητικού νεπέριου λογάριθμου των κλίσεων K , σε συνάρτηση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας για τους αρχικούς χρόνους της αντίδρασης. Για τους χρόνους αυτούς, όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες παραγράφους, η κινητική της αντίδρασης μπορεί να μοντελοποιηθεί ως κινητική πρώτης τάξης, σύμφωνα με το μοντέλο που περιγράφεται από τις εξισώσεις 4.1 έως 4.5.

Οι κλίσεις των ευθειών που προέκυψαν ισούνται με E_R/R , ενώ η τομή τους με τον άξονα των y δίδουν τον όρο $\ln(K_0C_2)$ της εξίσωσης 4.5. Έτσι, οι ενέργειες ενεργοποίησης σε όξινο ($pH = 3$) και σε αλκαλικό ($pH = 9$) βρέθηκαν ίσες με **17,85** και **14,85** Kcal/mol περίπου, αντίστοιχα. Η διαφορά αυτή των δύο τιμών είναι μικρή, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον είναι ο ίδιος. Βέβαια, η αντίδραση παρουσιάστηκε πιο γρήγορη σε αλκαλικό παρά σε όξινο περιβάλλον, όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 4.1.1.

Υποθέτεται ότι, η διαφορά αυτή στους ρυθμούς των αντιδράσεων, αυξανόμενης της τιμής του pH , οφείλεται στη μεγάλη συγκέντρωση των ενεργοποιημένων οξειδωτικών μορίων σε αλκαλικό περιβάλλον, που προκύπτει από τη γρήγορη και μεγάλη αποσύνθεση του H_2O_2 στις συνθήκες αυτές. Η αποσύνθεση αυτή του οξειδωτικού μέσου είναι εμφανής από τα έντονα φαινόμενα αφρισμού, τα οποία παρατηρήθηκαν σε αλκαλικά διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης σε υπεροξείδιο του υδρογόνου, ειδικότερα σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα φαινόμενα αυτά οδηγούν σε μία αυτοκαταλυόμενη αντίδραση και, σε τελική ανάλυση, σε γρήγορο αποχρωματισμό του διαλύματος.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης δεν ήταν το μόνο χρήσιμο στοιχείο που ελήφθη από τη δημιουργία του συγκεκριμένου γραφήματος. Από τα στοιχεία που αντλήθηκαν από τις καμπύλες του γραφήματος 4.21 και με τη βοήθεια των εξισώσεων 4.1 έως 4.5, προέκυψαν οι ακόλουθες τιμές για τους ρυθμούς της ομογενούς χημικής οξειδωσης του χρώματος, σε όξινο και σε αλκαλικό περιβάλλον.

$$pH = 3, r = 1,94 \cdot 10^7 \cdot e^{-(17850/RT)} \cdot C \cdot C_2 \quad (3.6)$$

$$pH = 9, r = 2,53 \cdot 10^4 \cdot e^{-(14850/RT)} \cdot C \cdot C_2 \quad (3.7)$$

Τονίζεται για μία ακόμη φορά ότι για τους εξεταζόμενους αρχικούς χρόνους, η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί πρώτου βαθμού ως προς τη συγκέντρωση του χρώματος. Αυτή η ανάλυση όμως, δε μπορεί να γενικευθεί σε ολόκληρη τη διάρκεια των αντιδράσεων, για μετατροπές δηλαδή μεγαλύτερες του 90% της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα αφού, για άγνωστους λόγους, παρατηρήθηκαν αποκλίσεις από την κινητική πρώτης τάξης.

4.2 Ανάλυση των στοιχείων που προέκυψαν από τα πειράματα τα οποία έγιναν με τη χρήση UV ακτινοβολιών.

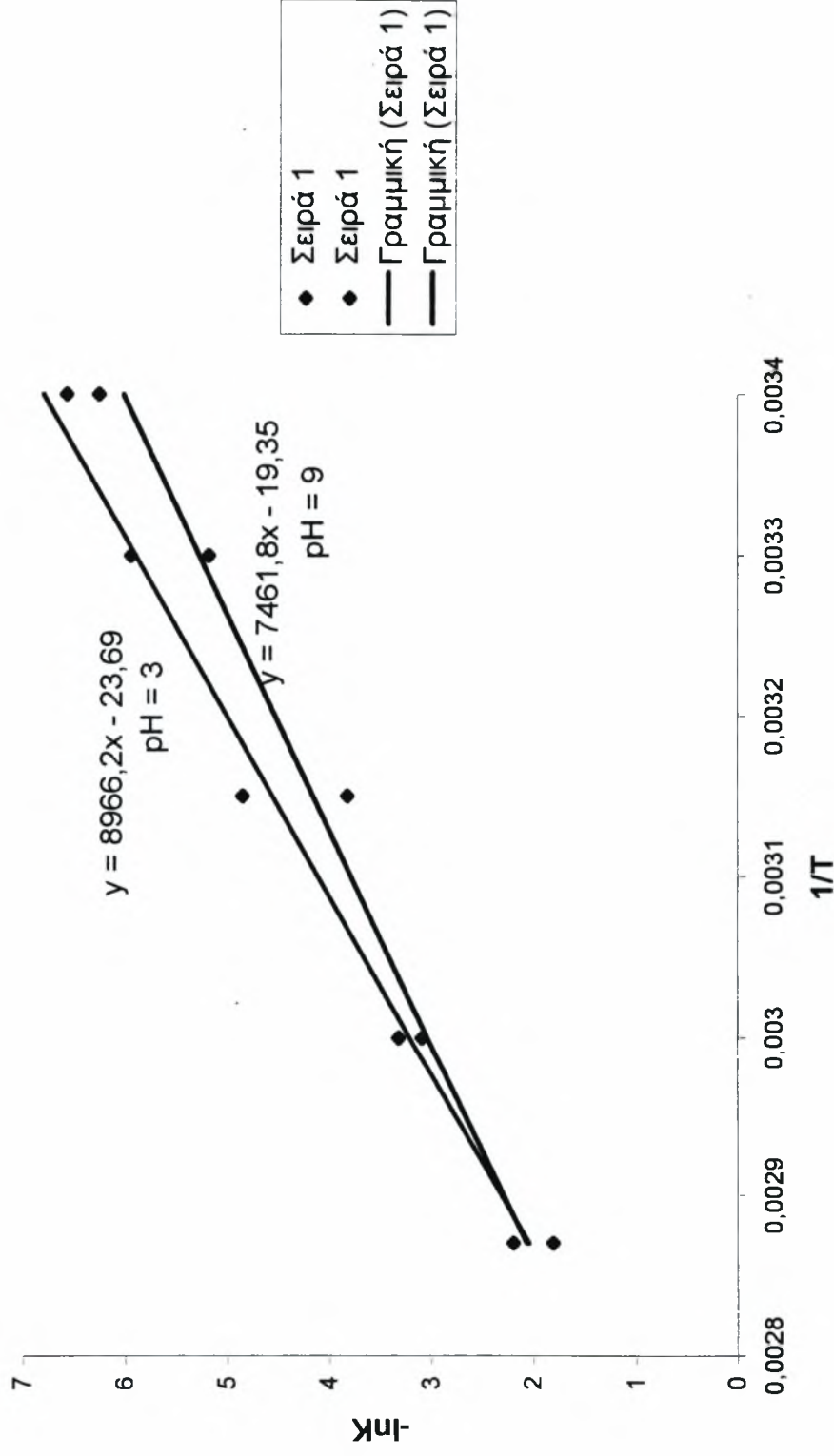
Γενικά.

Από την επεξεργασία των δεδομένων που ελήφθησαν από την ομάδα αυτή των πειραμάτων, παρατηρήθηκε μια συμπεριφορά εντελώς διαφορετική από αυτή που συζητήθηκε στις προηγούμενες παραγράφους για τα πειράματα που διεξήχθησαν χωρίς τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας μικρού μήκους κύματος (254 nm).

Ιδιαίτερη σημασία δίδεται στο γεγονός ότι, ο αρνητικός νεπέριος λογάριθμος του λόγου C/C_0 ακολουθεί γραμμική χρονική μεταβολή για όλες τις εξεταζόμενες αντιδράσεις, υποδηλώνοντας ανάλογη μεταβολή και για το ρυθμό των αντιδράσεων αυτών. Μπορεί επομένως να γίνει χρήση του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης που περιγράφεται από τις εξισώσεις 4.1 έως 4.5, για την μοντελοποίηση του πρώτου βήματος της αντίδρασης 3.3.

Πέραν της καταλυτικής επιρροής της ακτινοβολίας, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο αποχρωματισμός της ουσίας, ιδιαίτερα για μεγάλες συγκεντρώσεις οξειδωτικού, ήταν σημαντικός και χωρίς τη χρήση UV. Θα πρέπει λοιπόν να συνεκτιμηθεί η συμβολή και των δύο αυτών παραμέτρων κατά την εξαγωγή των τελικών συμπερασμάτων. Στις επόμενες παραγράφους θα συζητηθούν όλα τα παραπάνω καθώς και η επίδραση των διάφορων παραμέτρων στο ρυθμό της αντίδρασης και στο χρόνο ημίσειας ζωής της ουσίας.

Γράφημα 4.21 : Απεικόνιση του αρνητικού νεπέριου λογαρίθμου των κλίσεων Κ, για πολύ μικρούς χρόνους αντίδρασης και τιμές του pH 3, 5, 9, συναρτήσει του αντιστρόφου των θερμοκρασιών που εξετάστηκαν (C₀ = 200 mg/lit, 2% H₂O₂ κ.ο. διαλύματος).



4.2.1 Εξάρτηση της ημίσειας ζωής του χρώματος από τη συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου (H₂O₂).

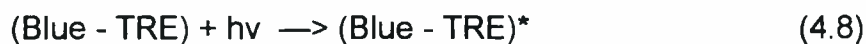
Τα γραφήματα 4.22 έως 4.27 δημιουργήθηκαν με σκοπό να επιβεβαιώσουν όσα λέχθησαν παραπάνω. Στις παραστάσεις 4.22 έως 4.24 παρατηρείται η γραμμική μεταβολή του $-\ln(C/C_0)$ σε συνάρτηση με το χρόνο για τις μικρές συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου στα μελετούμενα pH. Στα υπόλοιπα γραφήματα καταγράφονται τα αποτελέσματα της φασματοφωτομετρικής ανάλυσης των αντιδράσεων που διεξήχθησαν με μεγάλες συγκεντρώσεις οξειδωτικού. Οι τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου οι οποίες καταγράφονται σε όλες τις παραστάσεις είναι οι πραγματικές, δεδομένης της περιεκτικότητας του διαλύματος αυτού (Peridrol, 50% κ.ο.), το οποίο χρησιμοποιήθηκε. Η αρχική συγκέντρωση της βαφής ήταν σε όλες τις περιπτώσεις η ίδια (200 mg/l).

Από τα παραπάνω γραφήματα δε δύναται να εξαχθούν περαιτέρω συμπεράσματα. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκε το γράφημα 4.28. Σ' αυτό, είναι συγκεντρωμένα όλα τα δεδομένα των πειραμάτων για την εξάρτηση του χρόνου ημίσειας ζωής της ουσίας στο διάλυμα από το οξειδωτικό μέσο, για τα διάφορα pH. Οι χρόνοι αυτοί θεωρούνται ενδεικτικοί του ρυθμού προώθησης του αρχικού βήματος της οξειδωσης του χρώματος.

Είναι εύκολο να παρατηρηθεί ότι σε κάθε μία από τις τρεις καμπύλες, όσες ήταν και οι τιμές του pH που εξετάστηκαν, εμφανίζονται τρεις περιοχές στις οποίες η συμπεριφορά του συστήματος είναι διαφορετική. Στην πρώτη, η οποία αντιστοιχεί σε μικρές συγκεντρώσεις H₂O₂, ο χρόνος ημίσειας ζωής μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του οξειδωτικού. Στη δεύτερη περιοχή για ενδιάμεσες συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου παρατηρείται ένα ελάχιστο στις καμπύλες της ημίσειας ζωής του χρώματος. Στην τρίτη, σε υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του H₂O₂, ο εν λόγω χρόνος αυξάνεται, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου. Προσεγγίζοντας όμως πολύ μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού παρατηρείται μια αισθητή μείωση του χρόνου ημίσειας ζωής δημιουργώντας αυτή τη φορά ένα μέγιστο στις καμπύλες. Στις επόμενες παραγράφους εξετάζεται κάθε μία από αυτές τις περιοχές ξεχωριστά.

A) Χαμηλές και υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Η συμπεριφορά στην πρώτη περιοχή (αύξηση του χρόνου ημίσειας ζωής, ελαττούμενης της συγκέντρωσης του οξειδωτικού) οφείλεται ακριβώς στις πολύ μικρές τιμές που λαμβάνει η συγκέντρωση του H_2O_2 . Η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου δε θεωρείται ικανή να οδηγήσει σε ταχείς ρυθμούς αντίδρασης και επομένως σε ελάττωση των χρόνων ημιζωής. Σε μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου η αύξηση στο χρόνο ημίσειας ζωής πιθανόν να οφείλεται στο ότι αρχίζει πλέον να απορροφά μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας το υπεροξείδιο. Αποτέλεσμα αυτού είναι να ελαττώνεται ο αριθμός των φωτονίων των διαθέσιμων προς απορρόφηση από τη χρωστική ουσία, καθιστώντας έτσι αδύνατη τη διέγερση των μορίων της και την περαιτέρω οξειδωσή της. Η απορρόφηση αυτή μπορεί να παρασταθεί σχηματικά με τον ακόλουθο τρόπο:



Αν ισχύουν τα όσα μόλις αναφέρθηκαν, δεν θα έπρεπε να ακολουθεί το υπό εξέταση σύστημα τη συμπεριφορά που παρατηρείται για συγκεντρώσεις υπεροξειδίου υπερβολικά μεγάλες (δηλαδή την ελάττωση του χρόνου ημίσειας ζωής). Στο σημείο αυτό υπεισέρχεται η παρατήρηση που έγινε στην αρχή του κεφαλαίου. Για τόσο μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού, ο ρυθμός της ομογενούς χημικής οξειδωσης της ουσίας είναι αρκετά γρήγορος, ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επομένως, παρόλο που, λόγω υψηλής απορρόφησης ακτινοβολίας από το υπεροξείδιο του υδρογόνου, θα έπρεπε να ελαττώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης, η επίδραση της ομογενούς οξειδωσης στον αποχρωματισμό της

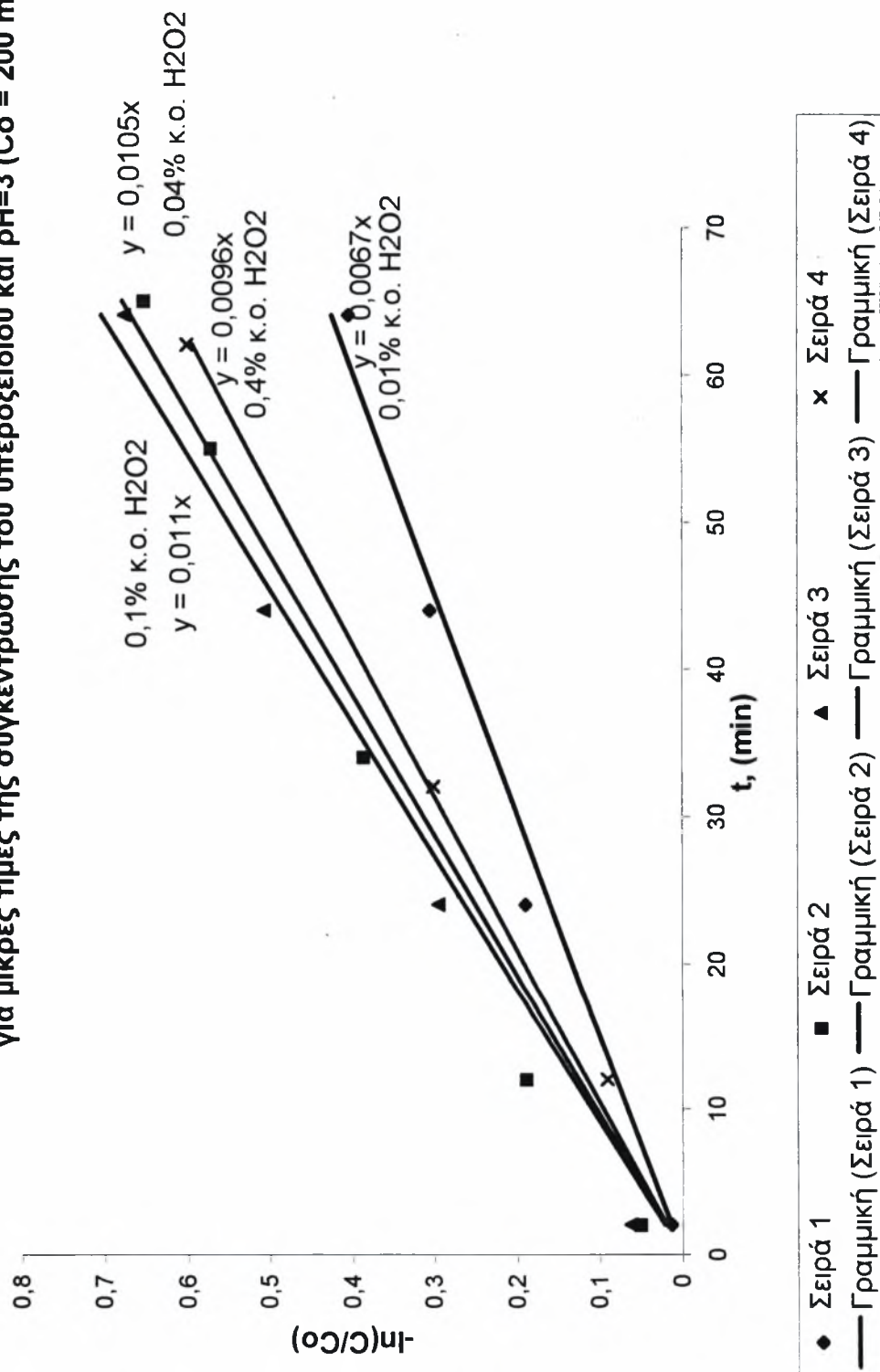
χρωστικής ουσίας είναι μεγάλη. Αποτέλεσμα του γεγονότος αυτού είναι η εμφάνιση μικρών χρόνων ημίσειας ζωής.

Αναφέρεται ενδεικτικά ότι σε $\text{pH} = 3$, για συγκέντρωση οξειδωτικού ίση με 45% κ.ο. διαλύματος, χρειάστηκαν 69 περίπου λεπτά για να μειωθεί η συγκέντρωση του χρώματος στο μισό της αρχικής της τιμής, με τη χρήση UV ακτινοβολίας. Χωρίς τη χρήση αυτής, παρόλο που η θερμοκρασία ήταν σχετικά μικρή, η συγκέντρωση της βαφής στο διάλυμα ελαττώθηκε κατά 70 mg/lit περίπου, σε χρόνο 131 λεπτών. Αντίστοιχη μείωση παρατηρήθηκε και σε ουδέτερο περιβάλλον. Ο χρόνος ημιζωής της ουσίας σε διάλυμα της ίδιας περιεκτικότητας σε H_2O_2 , ήταν 46 λεπτά με τη χρήση UV ακτινοβολίας. Στο αντίστοιχο πείραμα χωρίς ακτινοβολία, μέσα σε 79 λεπτά από την έναρξη της αντίδρασης, η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας ήταν πολύ μεγάλη (περισσότερη από τη μισή αρχική ουσία καταναλώθηκε). Σε αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} = 9$), δεν κατέστη δυνατή η παρασκευή διαλυμάτων τόσο μεγάλης περιεκτικότητας σε υπεροξείδιο αφού, όπως αναφέρθηκε και στο δεύτερο κεφάλαιο, παρατηρήθηκαν έντονα φαινόμενα αφρισμού και ανόδου της θερμοκρασίας.

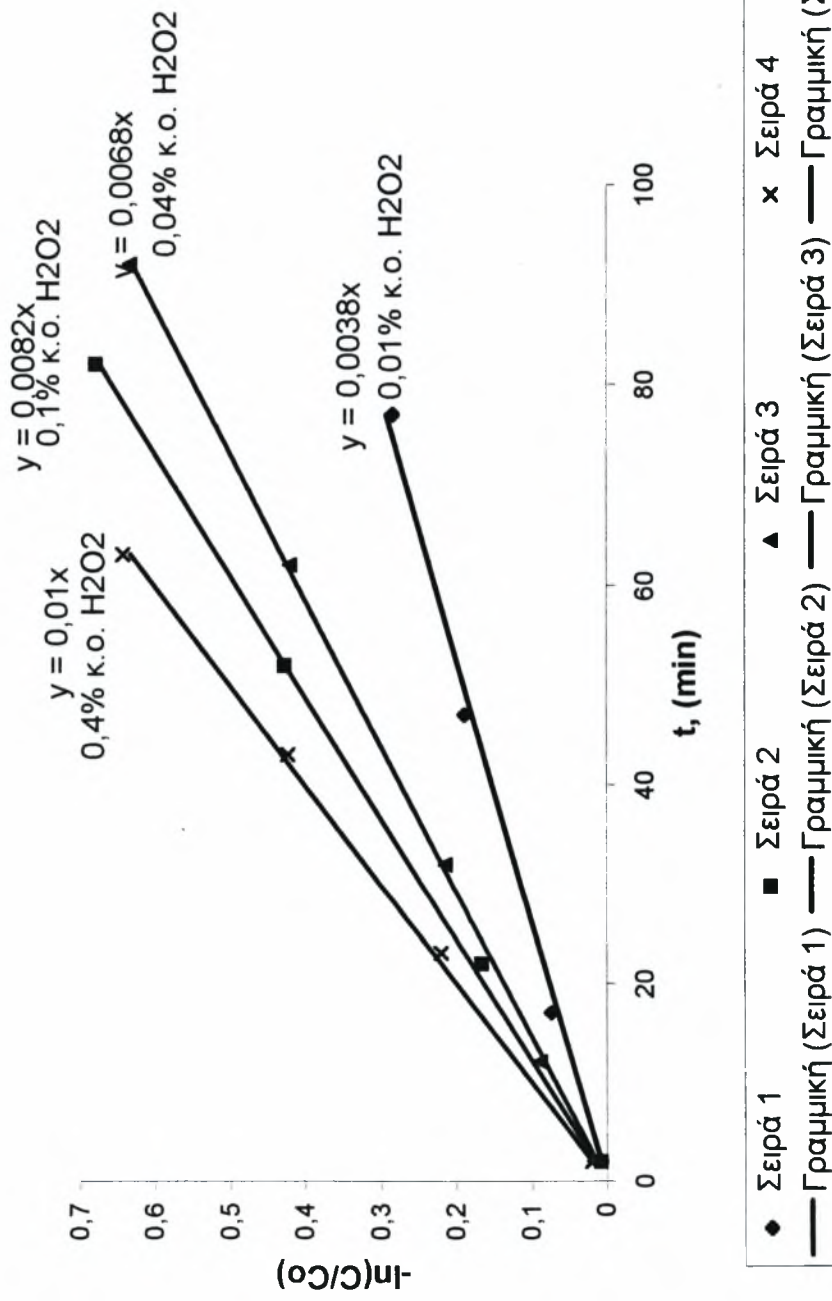
B) Ενδιάμεσες τιμές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου.

Όπως προαναφέρθηκε, για αυτές τις τιμές της συγκέντρωσης του H_2O_2 , οι καμπύλες των χρόνων ημίσειας ζωής παρουσιάζουν ένα ελάχιστο. Σε αυτή την περίπτωση, η απορρόφηση φωτονίων από τα μόρια της βαφής είναι μεγάλη και ταυτόχρονα η συγκέντρωση του υπεροξειδίου είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να οδηγήσει σε γρήγορη αντίδραση. Αντίθετα, σε μικρότερες συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου αυτό δεν είναι αρκετό ώστε να προκαλέσει γρήγορη αντίδραση, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, παρόλο που η απορρόφηση των μορίων της βαφής παραμένει σταθερή, αυξάνεται η απορρόφηση των μορίων του οξειδωτικού μέσου, οδηγώντας σε μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης. Ο συνδυασμός όλων αυτών των γεγονότων δικαιολογεί την εμφάνιση του ελάχιστου σε ενδιάμεσες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

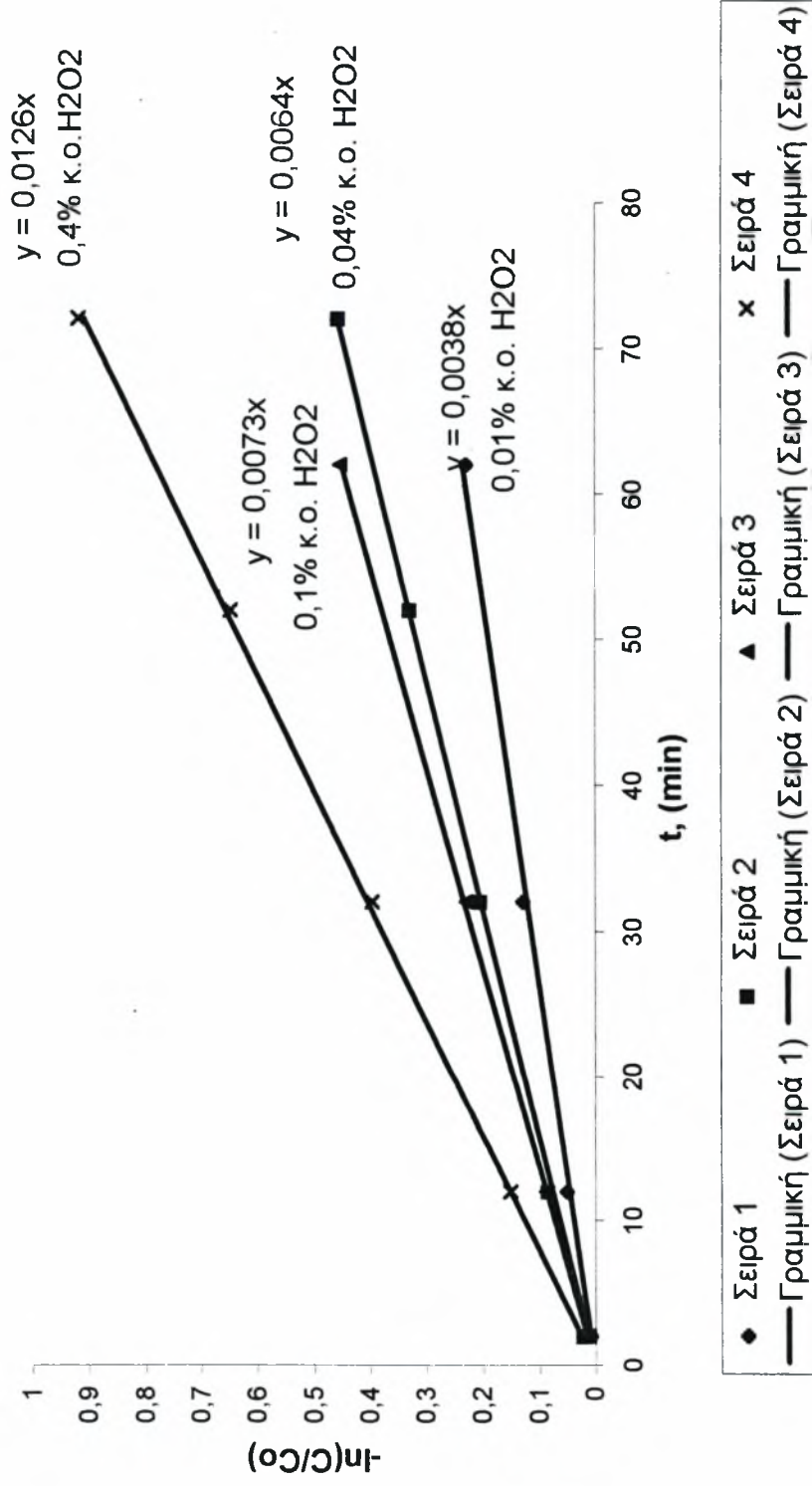
Γράφημα 4.22 : Γραφική παράσταση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για μικρές τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου και $pH=3$ ($C_0 = 200 \text{ mg/l}$).



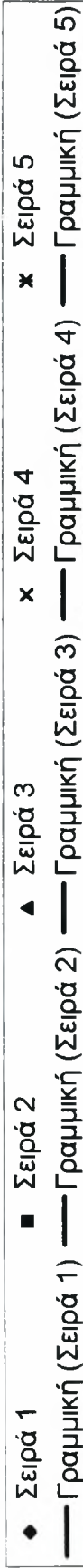
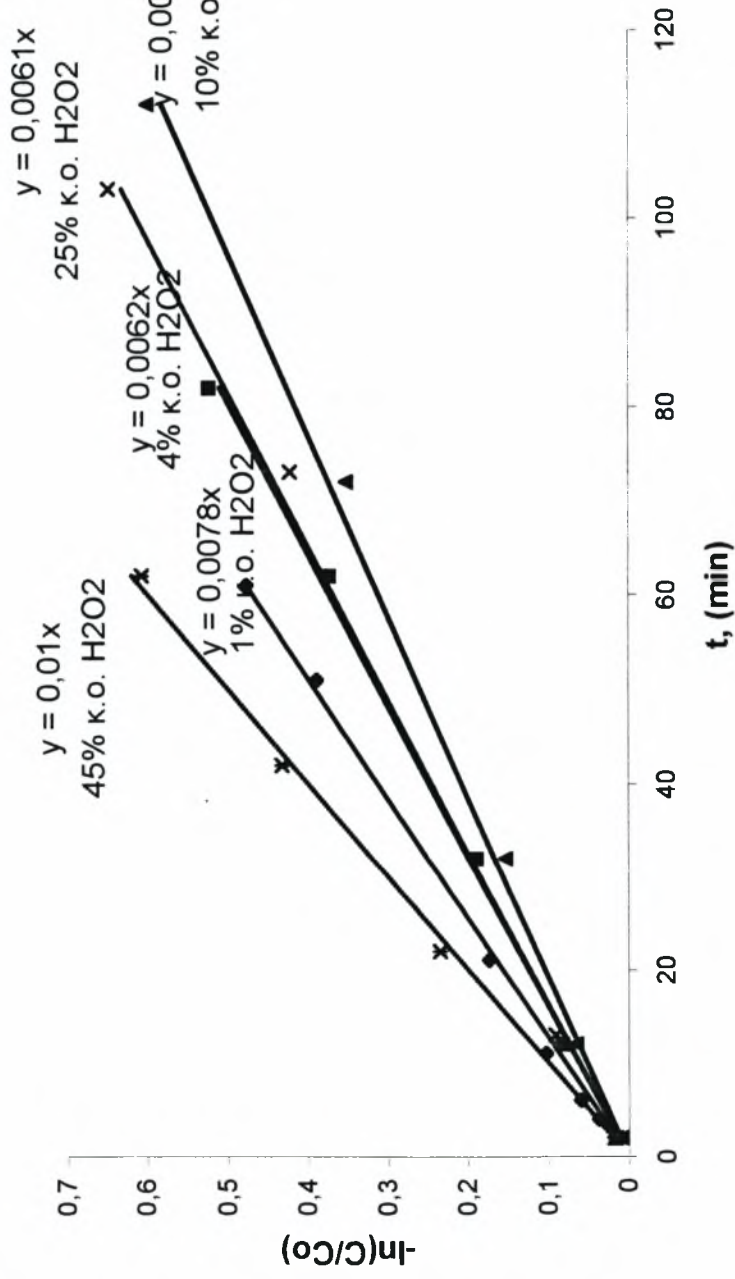
Γράφημα 4.23 : Γραφική απεικόνιση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για μικρές τιμές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου και $pH=7$ ($C_0 = 200 \text{ mg/l}$).



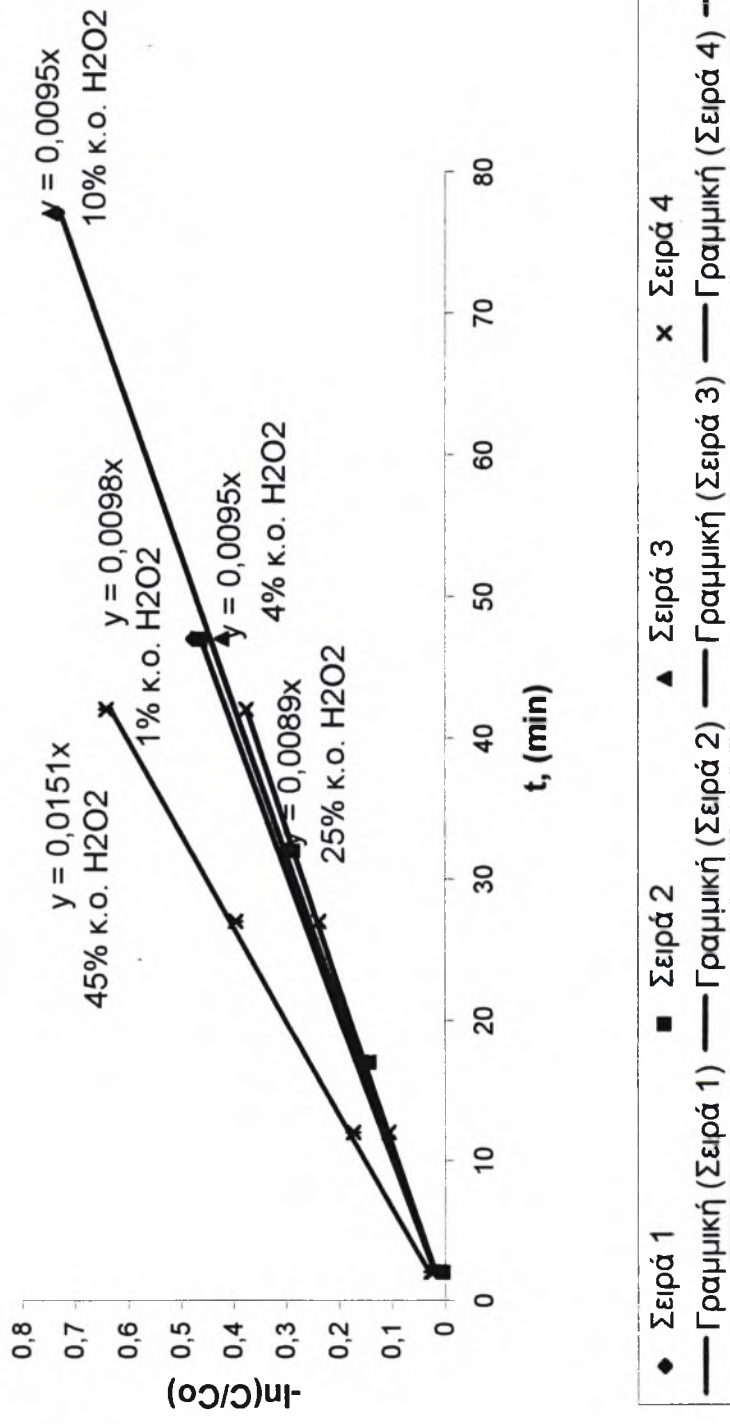
Γράφημα 4.24 : Γραφική απεικόνιση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, συνάρτησει του χρόνου της αντίδρασης, για μικρές τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου και για $pH=9$, $C_0 = 200$ mg/lit.



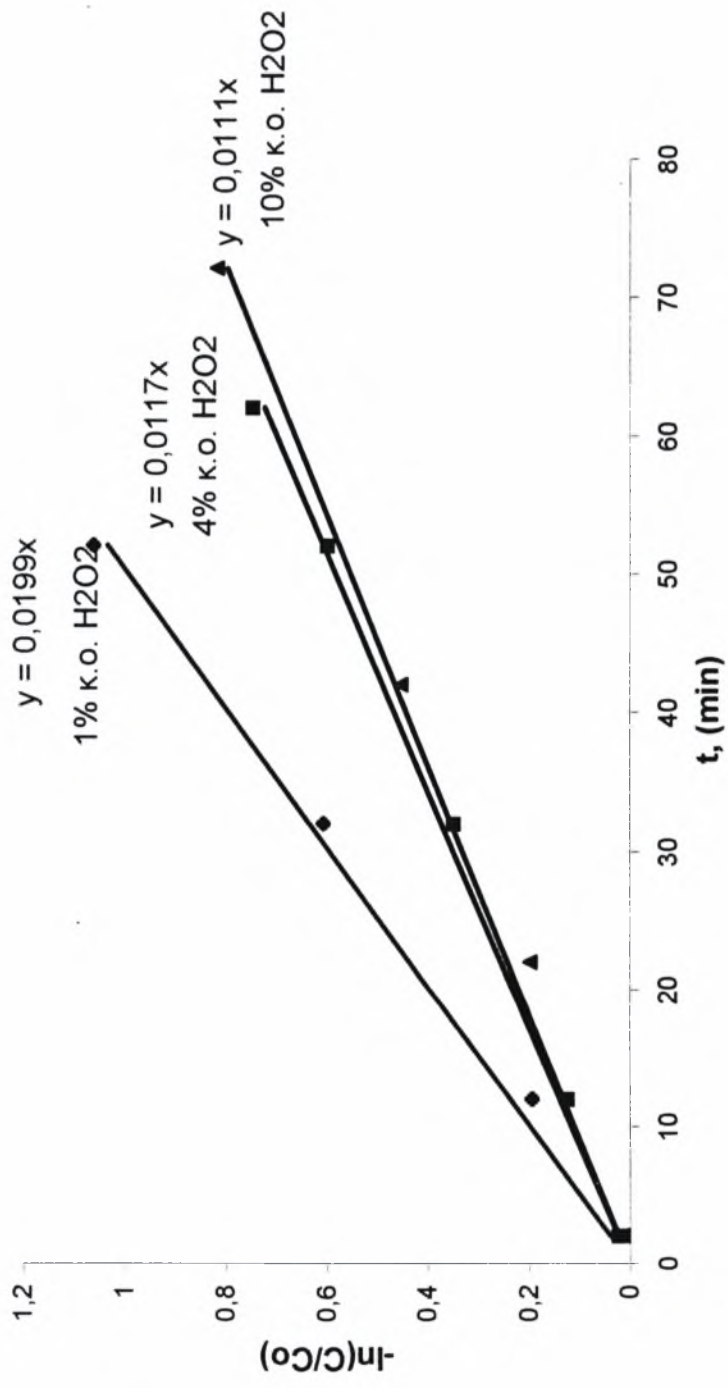
Γράφημα 4.25 : Γραφική παράσταση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου και $pH=3$ ($C_0 = 200$ mg/l).



Γράφημα 4.26 : Γραφική παράσταση του λόγου $-\ln(C/Co)$, σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης, για μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου και για $pH=7$ ($Co = 200$ mg/lt).

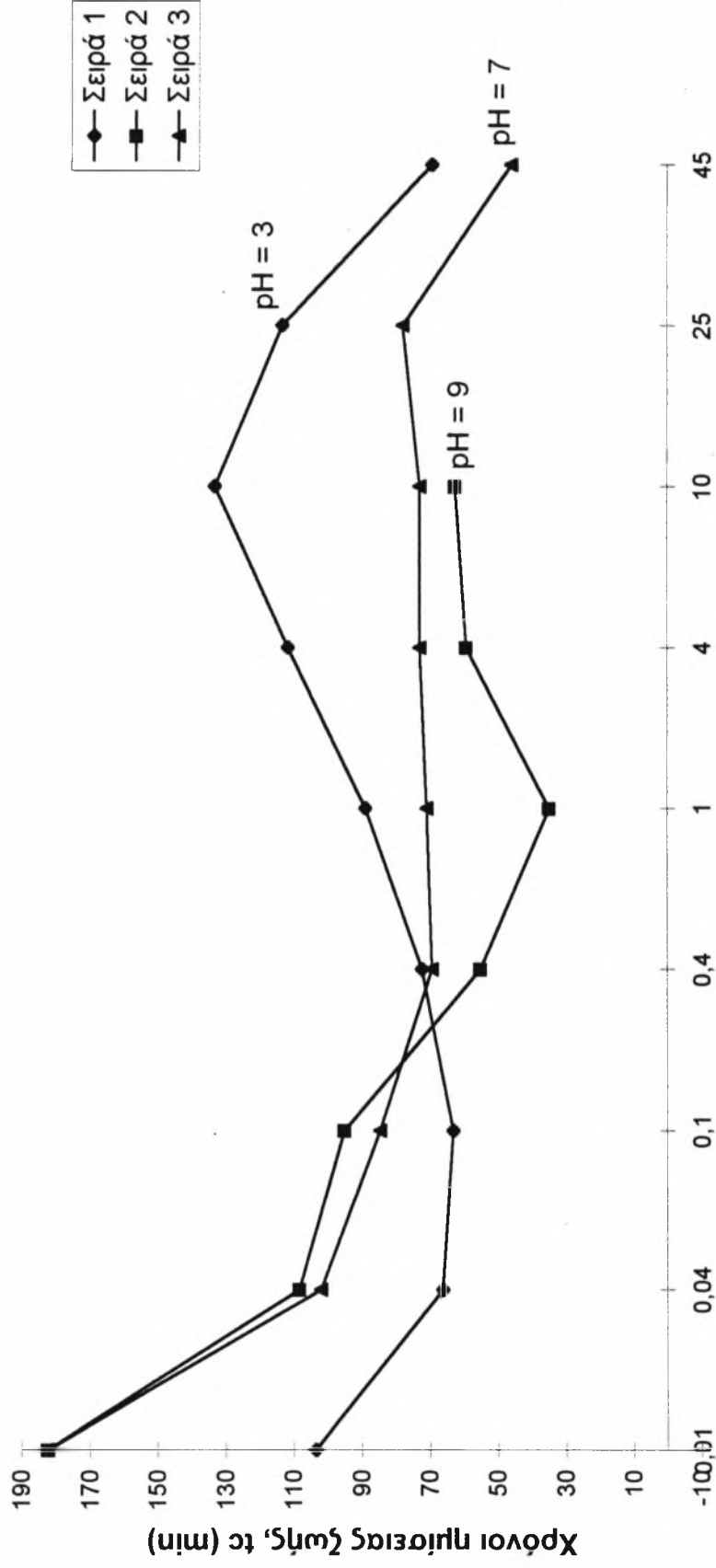


Γράφημα 4.27 : Γραφική παράσταση του λόγου $-\ln(C/C_0)$, σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης, για μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου και για $pH=9$ ($C_0 = 200 \text{ mg/lt}$).



◆ Σειρά 1 ■ Σειρά 2 ▲ Σειρά 3 — Γραμμική (Σειρά 1) — Γραμμική (Σειρά 2) — Γραμμική (Σειρά 3)

Γράφημα 4.28 : Γραφική απεικόνιση των χρόνων ημίσειας ζωής του χρώματος, συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου, για τρεις διαφορετικές τιμές του pH (pH=3, 7, 9), με $C_0 = 200 \text{ mg/l}$.



Συγκέντρωση του υπεροξειδίου, μετρούμενη % κατ' όγκο του διαλύματος

4.3 Εξάρτηση του χρόνου ημιζωής του χρώματος από το pH του διαλύματος.

4.3.1 Η επίδραση του pH, σε υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Όπως είναι φανερό από το γράφημα 4.28, η εξάρτηση του χρόνου ημιζωής από το pH είναι πολύ μεγάλη. Όσο η τιμή του pH ελαττώνεται, παρατηρείται αύξηση στο χρόνο ημίσειας ζωής της βαφής, για συγκεντρώσεις οξειδωτικού πολύ μεγαλύτερες από αυτές στις οποίες εμφανίζεται το ελάχιστο στις καμπύλες.

Διεξήχθησαν μερικά επιπλέον πειράματα, για να καθοριστεί η απορροφητικότητα των αντιδρώντων, ως συνάρτηση του pH. Σημαντικές ήταν οι διαφορές της απορροφητικότητας όσον αφορά το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Συγκεκριμένα, αποδείχθηκε η γραμμική μεταβολή αυτής σε συνάρτηση με το pH. Η τιμή της ποικίλει από $4,2 \cdot 10^{-4}$ έως $8,2 \cdot 10^{-3}$ lt/mg - cm, για τιμές του pH από 7 ως 11.

Είναι εμφανές επομένως ότι, πηγαίνοντας σε αλκαλικό περιβάλλον, η απορρόφηση του οξειδωτικού μέσου αυξάνεται σημαντικά. Αποτέλεσμα του γεγονότος αυτού, είναι η μείωση της συγκέντρωσης του ενεργοποιημένου μορίου της ουσίας, φυσικό επακόλουθο της μείωσης των φωτονίων των διαθέσιμων προς απορρόφηση από τα μόρια της βαφής.

Η εξάρτηση της απορροφητικότητας των ιόντων υδροξυλίου από το pH ήταν παρόμοια με αυτή του υπεροξειδίου, με πολύ μικρότερες όμως διακυμάνσεις στην τιμή της. Θα μπορούσε μάλιστα να θεωρηθεί σταθερή και ίση με $2,5 \cdot 10^{-6}$ lt/mg - cm, μικρότερη δηλαδή κατά τρεις τάξεις μεγέθους από την αντίστοιχη του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Συνδυάζοντας το μικρό της απορροφητικότητας των ιόντων OH^- με την μικρή των συγκέντρωση σε αλκαλικό περιβάλλον, γίνεται εύκολα κατανοητό ότι η επιρροή τους στην απορρόφηση φωτονίων από τα μόρια της ουσίας ήταν αμελητέα.

Για να δικαιολογείται η συμπεριφορά που παρατηρήθηκε στο υπό εξέταση σύστημα, θα έπρεπε και η χρωστική ουσία να απορροφά μεγάλα ποσά ακτινοβολίας, ιδιαίτερα σε αλκαλικό περιβάλλον. Από τα πειράματα που έγιναν, βρέθηκε ότι σε pH ίσο με 3, 5, 7, 9 και 11, η απορροφητικότητα της βαφής ήταν $1,45 \cdot 10^{-2}$, $1,65 \cdot 10^{-2}$, $1,71 \cdot 10^{-2}$, $1,72 \cdot 10^{-2}$ και $1,75 \cdot 10^{-2}$, αντίστοιχα. Όπως και στην περίπτωση των

ιόντων του υδροξυλίου, οι διακυμάνσεις στην τιμή της ήταν σχετικά μικρές σαν συνάρτηση του pH. Αν όμως συγκριθούν οι τιμές αυτές της απορροφητικότητας της ουσίας με τις αντίστοιχες του H₂O₂, προκύπτει ότι σε κάθε μία από τις εξεταζόμενες τιμές του pH, υπάρχει διαφορά τουλάχιστον μιας τάξης μεγέθους υπέρ της απορροφητικότητας του χρώματος. Από όλα αυτά, προκύπτει ότι η συμπεριφορά του συστήματος είναι απολύτως δικαιολογημένη.

Στις υπερβολικά μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου ισχύουν όσα αναφέρθηκαν για τη συμπεριφορά του συστήματος στην παράγραφο 4.2.1, περί ταυτόχρονης επίδρασης των UV ακτινοβολιών και της ιδιότητας του συγκεκριμένου χρώματος να οξειδώνεται εύκολα σε χαμηλές θερμοκρασίες ακόμη και χωρίς τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας.

4.3.2 Εξάρτηση από το pH σε χαμηλές τιμές της συγκέντρωσης του H₂O₂.

Στην περιοχή αυτή της γραφικής παράστασης, το ελάχιστο των χρόνων ημίσειας ζωής εμφανίζεται σε διαφορετικές τιμές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού, σε κάθε μία από τις εξεταζόμενες τιμές του pH. Σε όξινο περιβάλλον (pH = 3), το ελάχιστο αυτό παρουσιάζεται σε συγκέντρωση υπεροξειδίου ίση με 0,1% κατ' όγκο διαλύματος. Σε αλκαλικό και σε ουδέτερο περιβάλλον, παρουσιάζεται σε συγκέντρωση οξειδωτικού 1% και 0,4% κατ' όγκο διαλύματος, αντίστοιχα.

Η συμπεριφορά που παρατηρείται στην περιοχή αυτή του γραφήματος, είναι αντίθετη με αυτή που αναλύθηκε για μεγάλες συγκεντρώσεις του οξειδωτικού. Για συγκεντρώσεις πολύ μικρότερες αυτής στην οποία εμφανίζεται η ελάχιστη τιμή του χρόνου ημιζωής, ελλατούμενης της τιμής του pH ελλατώνονται και οι χρόνοι ημίσειας ζωής.

Σε αλκαλικό περιβάλλον (pH = 9), οι απορροφητικότητες της χρωστικής ουσίας και του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι μεγάλες. Δε θεωρείται όμως ο παράγοντας αυτός ικανός να οδηγήσει σε γρήγορη αντίδραση, αφού η μικρή συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου υποδηλώνει και μικρή συγκέντρωση των ενεργοποιημένων μορίων αυτού (OH⁻). Πέραν αυτού, η αποσύνθεση του H₂O₂ λαμβάνει χώρα σε πολύ αρχικούς χρόνους αντίδρασης. Ο συνδυασμός όλων αυτών οδηγεί στην ελάττωση

του ρυθμού της αντίδρασης, με την πάροδο μόλις λίγων λεπτών από την έναρξη αυτής. Στο λόγο αυτό επομένως οφείλεται η εμφάνιση των μεγάλων χρόνων ημίσειας ζωής, στις συγκεκριμένες συνθήκες.

Στα υπόλοιπα εξετασθέντα pH (3, 7), οι χρόνοι ημιζωής είναι μικρότεροι συγκρινόμενοι με τους αντίστοιχους σε αλκαλικό περιβάλλον, για τις αυτές τιμές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου. Εκ πρώτης όψεως, η παρατηρηθείσα συμπεριφορά φαίνεται να έρχεται σε αντίθεση με τα όσα αναφέρθηκαν σε αυτή και στην προηγούμενη παράγραφο για τον μηχανισμό απορρόφησης. Η απορροφητικότητα της βαφής στα εν λόγω pH είναι κατά δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του H₂O₂. Επομένως, σύμφωνα με τα όσα προαναφέρθηκαν, θα έπρεπε οι συγκεκριμένες αντιδράσεις να εμφανίζονται πιο αργές από αυτές που διεξήχθησαν σε pH = 9. Η αποσύνθεση όμως του υπεροξειδίου του υδρογόνου και η περαιτέρω δημιουργία ιόντων υδροξυλίου, λαμβάνει χώρα με πολύ αργούς ρυθμούς σε ουδέτερο και όξινο περιβάλλον. Έτσι, καθόλη τη διάρκεια της αντίδρασης, υπάρχει σταθερή ποσότητα οξειδωτικού μέσου (επομένως και ιόντων OH⁻). Συνδυαζόμενη αυτή με τη μεγάλη συγκέντρωση του ενεργοποιημένου μορίου της βαφής, οδηγεί σε αντιδράσεις γρηγορότερες από τις αντίστοιχες σε αλκαλικό περιβάλλον.

Θεωρείται σκόπιμη στο σημείο αυτό, η σύγκριση με τα αποτελέσματα της εφαρμογής της φωτοχημικής οξειδωσης, σε ένα άλλο ευρέως χρησιμοποιούμενο χρώμα, το μπλε της ανιλίνης. Η έρευνα αυτή έγινε, όπως αναφέρθηκε και στο δεύτερο κεφάλαιο, από τους Γ. Παπαπολυμέρου, Ε. Χαριτίδου και Β. Μποντόζογλου (1998). Η συμπεριφορά του χρώματος αυτού ήταν διαφορετική από αυτή του Blue - TRE. Στο γράφημα 4.29, όπου απεικονίζονται οι γραφικές παραστάσεις οι αντίστοιχες του γραφήματος 4.28 της παρούσας έρευνας, φαίνεται ότι σε μεγάλες συγκεντρώσεις του οξειδωτικού, η αντίδραση ευνοείται σε όξινα pH. Σε αλκαλικά περιβάλλοντα οι χρόνοι ημίσειας ζωής παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση. Στην περιοχή των μικρών τιμών της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου, πάλι η συμπεριφορά του μπλε της ανιλίνης ήταν διαφορετική από αυτή του Blue - TRE. Έτσι, για τα αλκαλικά περιβάλλοντα παρατηρείται μείωση των χρόνων ημιζωής, ενώ στα όξινα περιβάλλοντα οι χρόνοι αυτοί αυξάνονται αισθητά.

Η διαφορά των δύο χρωμάτων είναι ότι, η απορροφητικότητα του μπλε της ανιλίνης ήταν πολύ μικρότερη συγκρινόμενη με την αντίστοιχη του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Επομένως, οι μεταβολές της απορροφητικότητας του H_2O_2 ήταν αυτές που αποκλειστικά επηρέασαν το ρυθμό της αντίδρασης.

Στην παρούσα περίπτωση, η απορροφητικότητα της βαφής ήταν μεγαλύτερη από αυτή του οξειδωτικού μέσου. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την εξάρτηση της απορροφητικότητας του H_2O_2 από το pH, οδήγησε στην παρατηρηθείσα συμπεριφορά.

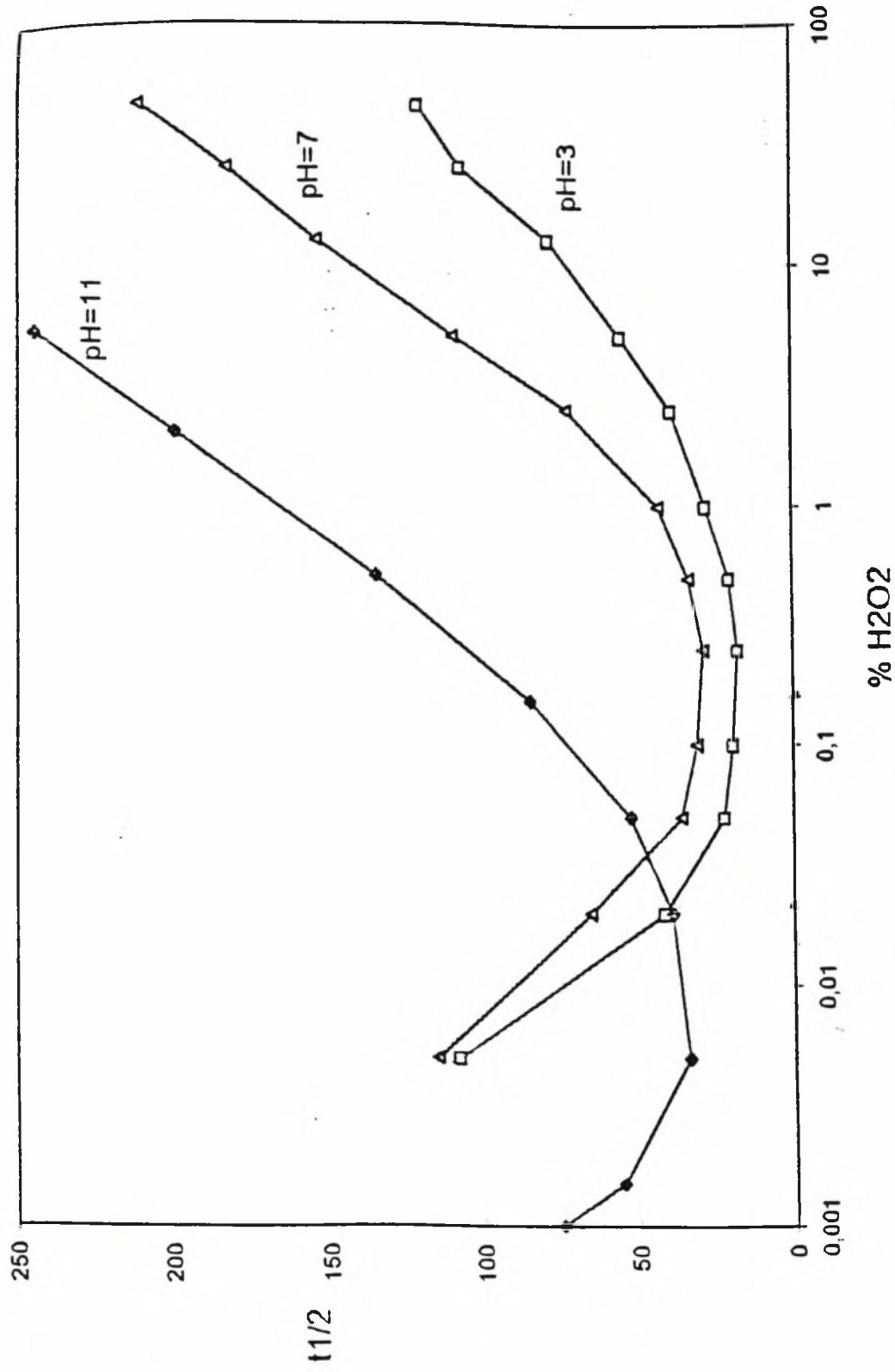
4.4 Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του χρώματος στο χρόνο ημίσειας ζωής αυτού.

Στα γραφήματα 4.30 και 4.31, καταγράφησαν τα αποτελέσματα των πειραμάτων όπου η συγκέντρωση του υπεροξειδίου διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 1% κατ' όγκο διαλύματος, για τέσσερις διαφορετικές τιμές της συγκέντρωσης του χρώματος. Πειράματα έγιναν για όξινο (pH = 5) και για αλκαλικό (pH = 9) περιβάλλον.

Στις δύο αυτές γραφικές παραστάσεις παρατηρείται κοινή συμπεριφορά. Όσο ελαττώνεται η χρησιμοποιούμενη αρχική συγκέντρωση, ο λόγος C/C_0 μειώνεται γρηγορότερα σε συνάρτηση με το χρόνο.

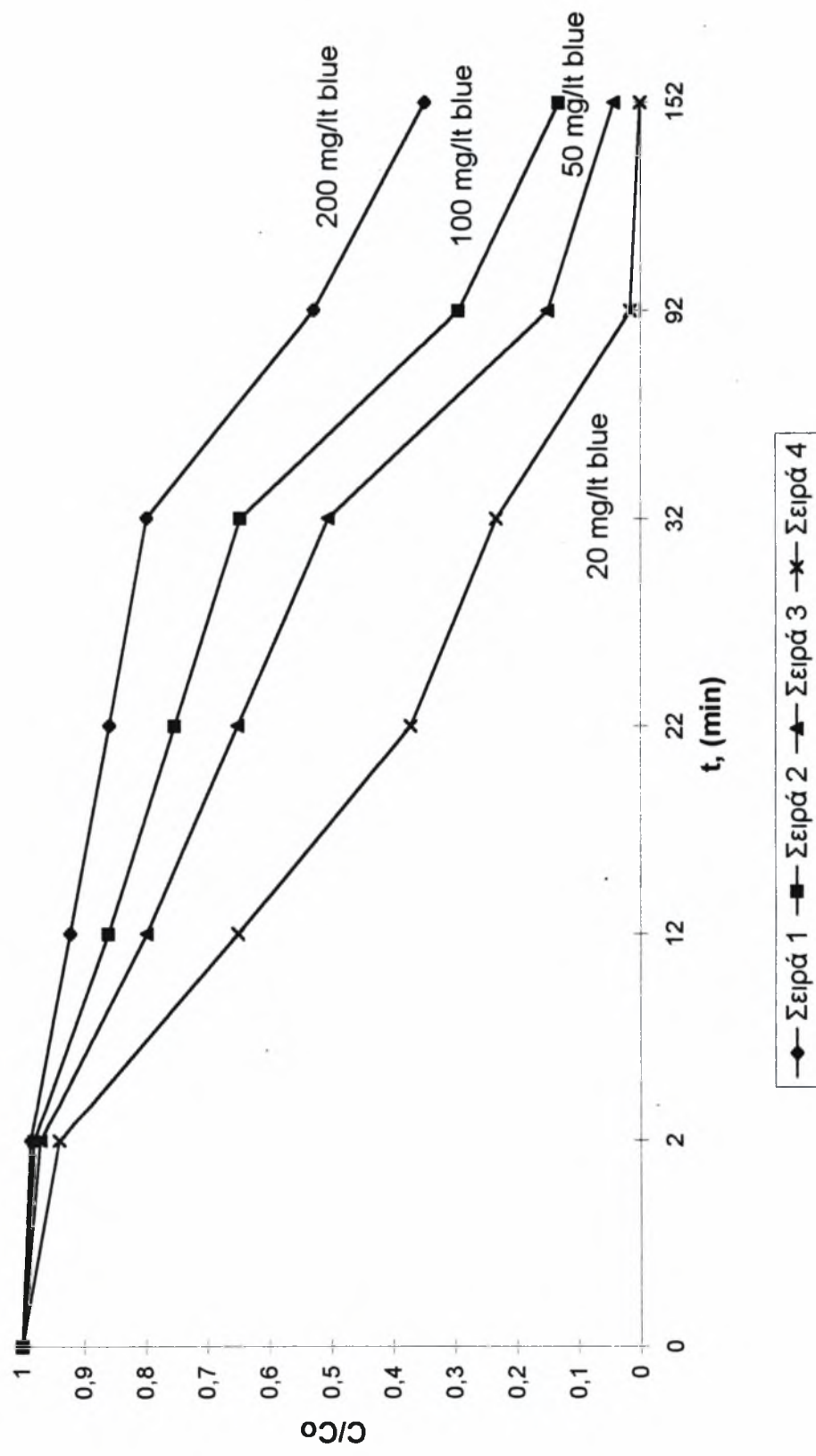
Στο γράφημα 4.32, παριστάνεται γραφικά η μεταβολή του χρόνου ημιζωής για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του χρώματος σε περιβάλλον όξινο και αλκαλικό. Παρατηρείται συμπεριφορά ανάλογη με αυτή που ορίζεται από τις δύο προηγούμενες γραφικές παραστάσεις. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις ο χρόνος ημίσειας ζωής εμφανίζεται σαφώς ελαττωμένος σε σύγκριση με διαλύματα μεγαλύτερης αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα. Η εξάρτηση του χρόνου ημιζωής φαίνεται να ακολουθεί γραμμική μεταβολή σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση του χρώματος. Σε αλκαλικό περιβάλλον οι αντιδράσεις είναι σαφώς πιο γρήγορες από τις αντίστοιχες σε όξινο περιβάλλον.

FINAL DATA (I+K 254)

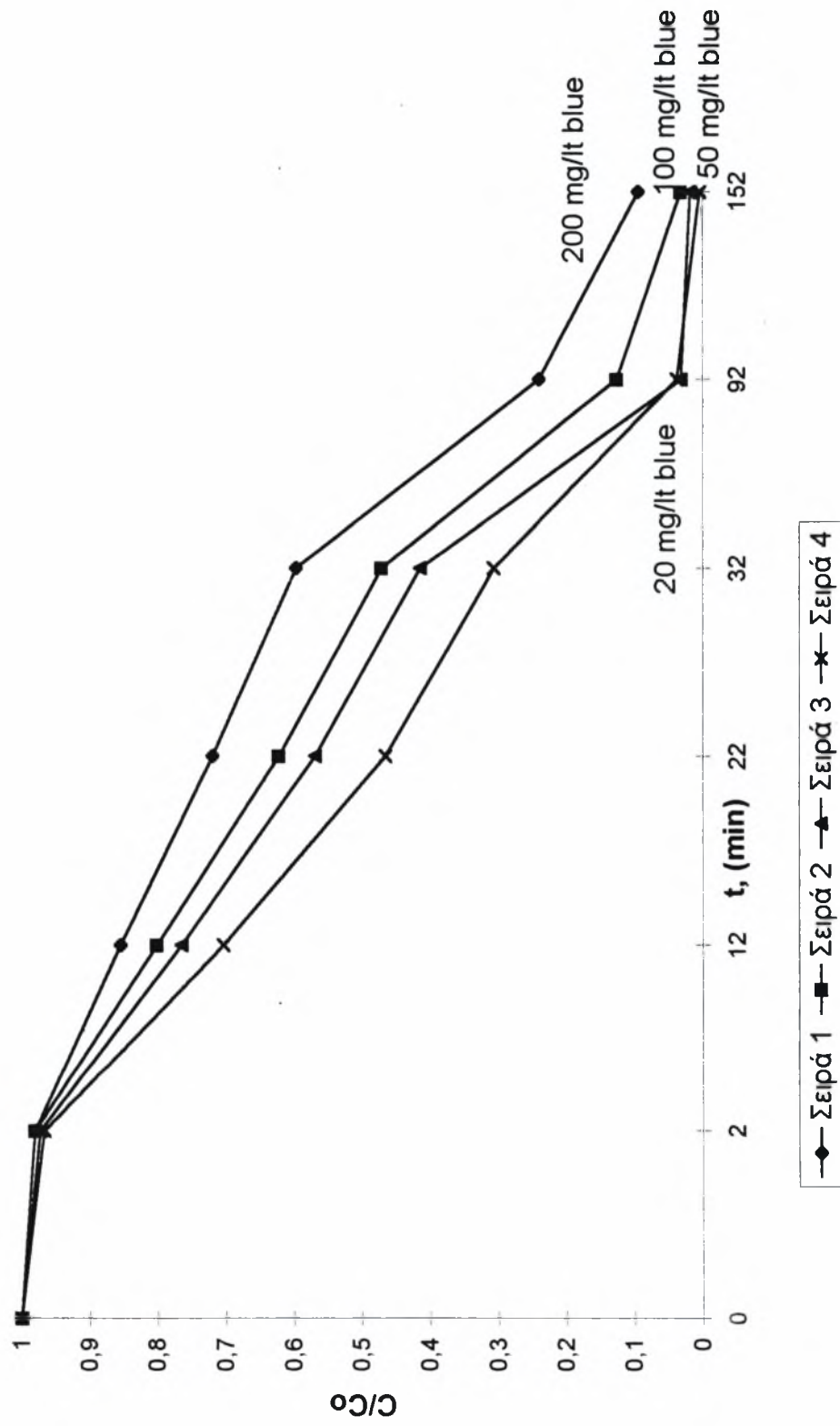


Γράφημα 4.29 : Πρόκειται για την γραφική παράσταση την αντίστοιχη του γραφήματος 4.28, η οποία δημιουργήθηκε από τα αποτελέσματα ανάλογων πειραμάτων που διεξήχθησαν στο μπλε της ανιλίνης.

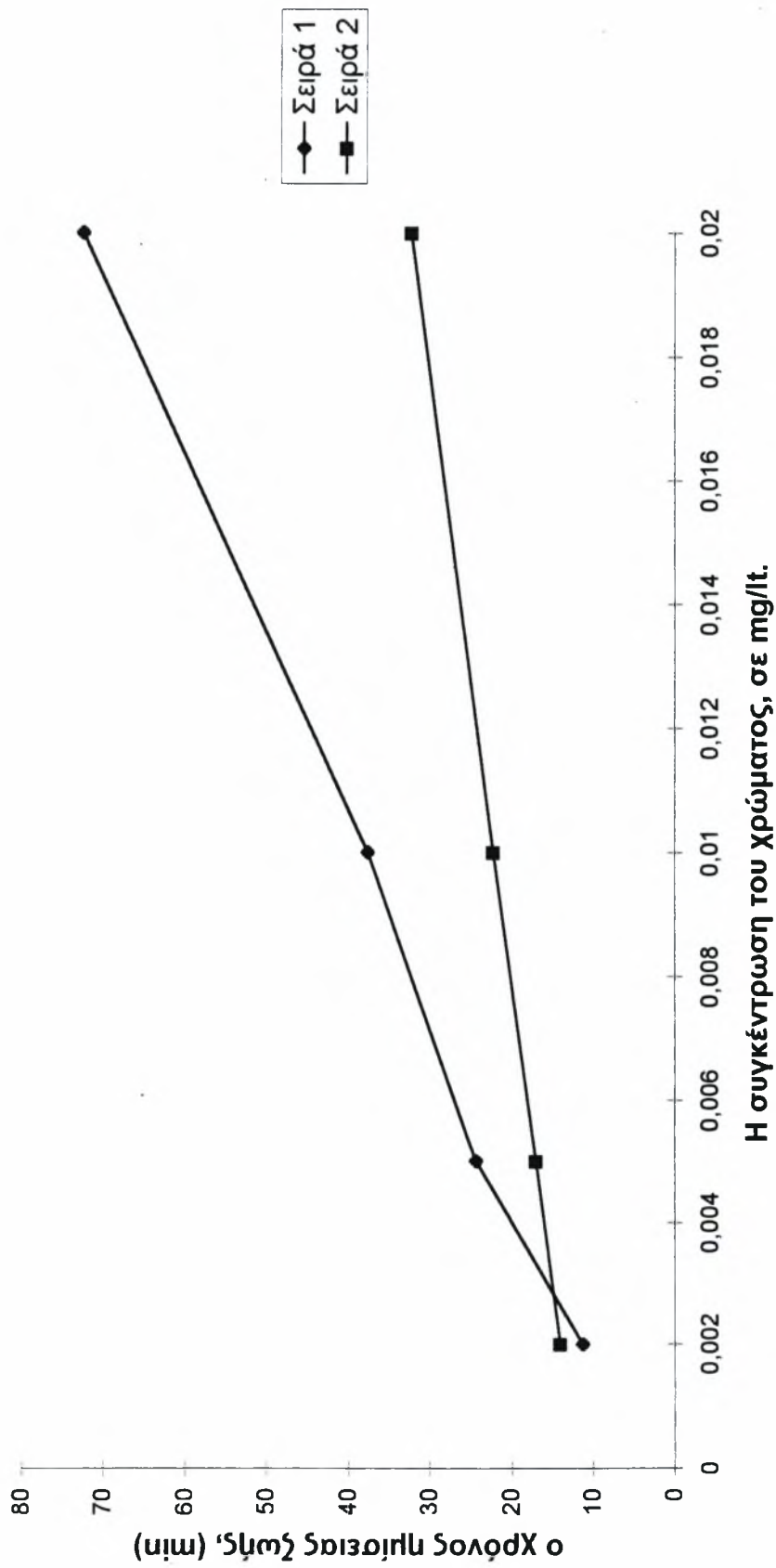
Γράφημα 4.30 : Απεικόνιση του λόγου C/Co, σε συνάρτηση με τη διάρκεια της αντίδρασης σε όξινο περιβάλλον (pH =5), για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του χρωμάτος και 1% κ.ο. διαλύματος οξειδωτικό μέσο.



Γράφημα 4.31 : Γραφική παράσταση του λόγου C/C_0 , συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης της βαφής για αλκαλικό περιβάλλον ($pH = 9$, $C_0 = 200 \text{ mg/l}$, $1\% \text{ H}_2\text{O}_2$ κ.ο. διαλύματος).



Γράφημα 4.32 : Απεικόνιση του χρόνου ημίσειας ζωής της ουσίας, σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση αυτής, για pH = 5, 9. Η συγκέντρωση του υπεροξειδίου ήταν για όλα τα πειράματα ίδια (1% κ.ο. διαλύματος).



4.5 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των μεθόδων της χημικής και φωτοχημικής οξειδωσης.

Στην ανάλυση των αποτελεσμάτων που έγινε στις προηγούμενες παραγράφους, εξήχθησαν αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα για τη συμπεριφορά του συστήματος υπό τις εκάστοτε συνθήκες (μεταβολές συγκεντρώσεων, θερμοκρασίας, pH, χρήση ή όχι υπεριωδών ακτινοβολιών). Στη συγκεκριμένη παράγραφο επιχειρείται η σύγκριση μερικών από τις περιπτώσεις, οι οποίες ήταν οι βέλτιστες, όσον αφορά την επίτευξη γρήγορου αποχρωματισμού της ουσίας.

Στα πειράματα που διεξήχθησαν χωρίς UV ακτινοβολίες, το εξεταζόμενο σύστημα, αποδείχθηκε ότι ευνοείται σε αλκαλικά περιβάλλοντα. Ειδικότερα σε υψηλές τιμές της θερμοκρασίας, η αντίδραση ολοκληρώνεται μέσα σε λίγα λεπτά. Και σε μικρότερες θερμοκρασίες όμως, ο ρυθμός της ομογενούς οξειδωσης είναι μεγάλος. Η επίδραση της ακτινοβολίας στο ρυθμό των αντιδράσεων είναι σημαντική συγκρινόμενη μόνο με πειράματα που διεξήχθησαν χωρίς UV σε θερμοκρασίες μέχρι 30 °C, ειδικότερα σε αλκαλικά περιβάλλοντα. Για τιμές της θερμοκρασίας μεγαλύτερες των 30 °C οι ομογενείς αντιδράσεις είναι ταχύτερες.

Στο σχήμα 4.33 γίνεται η επαλήθευση των όσων προαναφέρθηκαν. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων με αρχική συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit, συγκέντρωση οξειδωτικού 1% κατ' όγκο επί του διαλύματος σε αλκαλικό περιβάλλον (pH = 9). Εμφανίζονται καμπύλες που αντιστοιχούν σε πειράματα που έγιναν με υπεριώδεις ακτινοβολίες αλλά και χωρίς τη χρήση αυτών, οι οποίες απεικονίζουν τη χρονική μεταβολή του λόγου C/Co για τα συγκεκριμένα πειράματα.

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για χρόνο 150 min η μείωση του λόγου αυτού ήταν σχετικά μικρή ($C/Co = 0,74$). Σε θερμοκρασία 30 °C χρειάστηκαν 242 min για να φτάσει ο λόγος C/Co σε τιμή περίπου 0,3, ενώ στους 45 °C σε 47 min είχε προσεγγιστεί η ίδια τιμή για το λόγο αυτό. Στους 60 °C και σε 12 min, η τιμή του λόγου των συγκεντρώσεων ήταν περίπου 0,44. Πολύ γρηγορότερη ήταν η αντίδραση στους 75 °C όπου μόλις σε 8 min η αντίδραση είχε οδηγήσει σε πλήρη αποχρωματισμό του διαλύματος της χρωστικής ουσίας blue της κατηγορίας TRE. Όλα αυτά τα αποτελέσματα αναφέρονται βέβαια στα πειράματα που έγιναν κατά την εξέταση της

ομογενούς χημικής οξειδωσης. Από την καμπύλη που αντιστοιχεί στην φωτοχημική αντίδραση φαίνεται ότι σε 52 min η τιμή του λόγου C/Co ήταν περίπου 0,35.

Όσα προαναφέρθηκαν ενισχύονται, αν σε αυτά προστεθεί και το γεγονός ότι, για τα πειράματα με τη χρήση των ακτινοβολιών η εξεταζόμενη περίπτωση ήταν η βέλτιστη, όσον αφορά την επίτευξη ελάχιστου χρόνου ημιζωής.

Οι τελευταίες παρατηρήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αντιμετώπιση της χρωστικής ουσίας Blue - TRE, σε βιομηχανική κλίμακα βαφής υφασμάτων. Στις εφαρμογές όπου αυτή χρησιμοποιείται, το pH είναι εξαιρετικά αλκαλικό ($\text{pH} > 11$), για την επίτευξη των βελτίστων συνθηκών βαφής των υφασμάτων. Μπορεί επομένως, με την προσθήκη ποσότητας οξέος, να προσεγγιστεί ένα ελαφρώς αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} = 9$). Στο pH αυτό, εντοπίστηκε ο γρηγορότερος ρυθμός για τη συγκεκριμένη αντίδραση, τόσο στη μέθοδο της ομογενούς χημικής αντίδρασης, όσο και στη μέθοδο της φωτοχημικής οξειδωσης.

Αν είναι δυνατή η εκμετάλλευση των ποσών θερμότητας (waste heat) από τα διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας, μπορεί να γίνει χρήση αυτών για την άνοδο της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα, όπου φυλάσσονται τα απόβλητα προς αντιμετώπισή των. Σε μια τέτοια περίπτωση, ενδείκνυται η χημική οξειδωση ως βέλτιστη μέθοδος αντιμετώπισης της ουσίας.

Αν όμως δεν υπάρχει η δυνατότητα αυτή, δεδομένου του υψηλού λειτουργικού κόστους για την άνοδο της θερμοκρασίας μεγάλου όγκου αποβλήτων, σε τιμές μεγαλύτερες των 30 °C, η φωτοχημική οξειδωση είναι η βέλτιστη μέθοδος επεξεργασίας λυμάτων που περιέχουν την χρωστική αυτή ουσία.

Ξεκινώντας με την παραδοχή ότι δεν είναι εφικτή η άνοδος της θερμοκρασίας των αποβλήτων σε τιμές υψηλότερες των 30 °C, επιχειρήθηκε μία πρόχειρη αρχική εκτίμηση του κατασκευαστικού και λειτουργικού κόστους, για την αντιμετώπιση σε βιομηχανική κλίμακα της εν λόγω χρωστικής ουσίας με τη μέθοδο της φωτοχημικής οξειδωσης.

Οι υπολογισμοί που έγιναν ήταν αρκετά συντηρητικοί. Κάνοντας παραδοχές οι οποίες ανταποκρίνονται σε αρκετά μεγάλες βιομηχανικές μονάδες, βρέθηκε ένα λειτουργικό κόστος 2.500 δρχ./m³. Ωστόσο, το κόστος αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών και λιγότερο στο απαιτούμενο οξειδωτικό μέσο. Δεν ελήφθησαν υπόψιν διάφορες άλλες πηγές κόστους, όπως το κόστος άντλησης

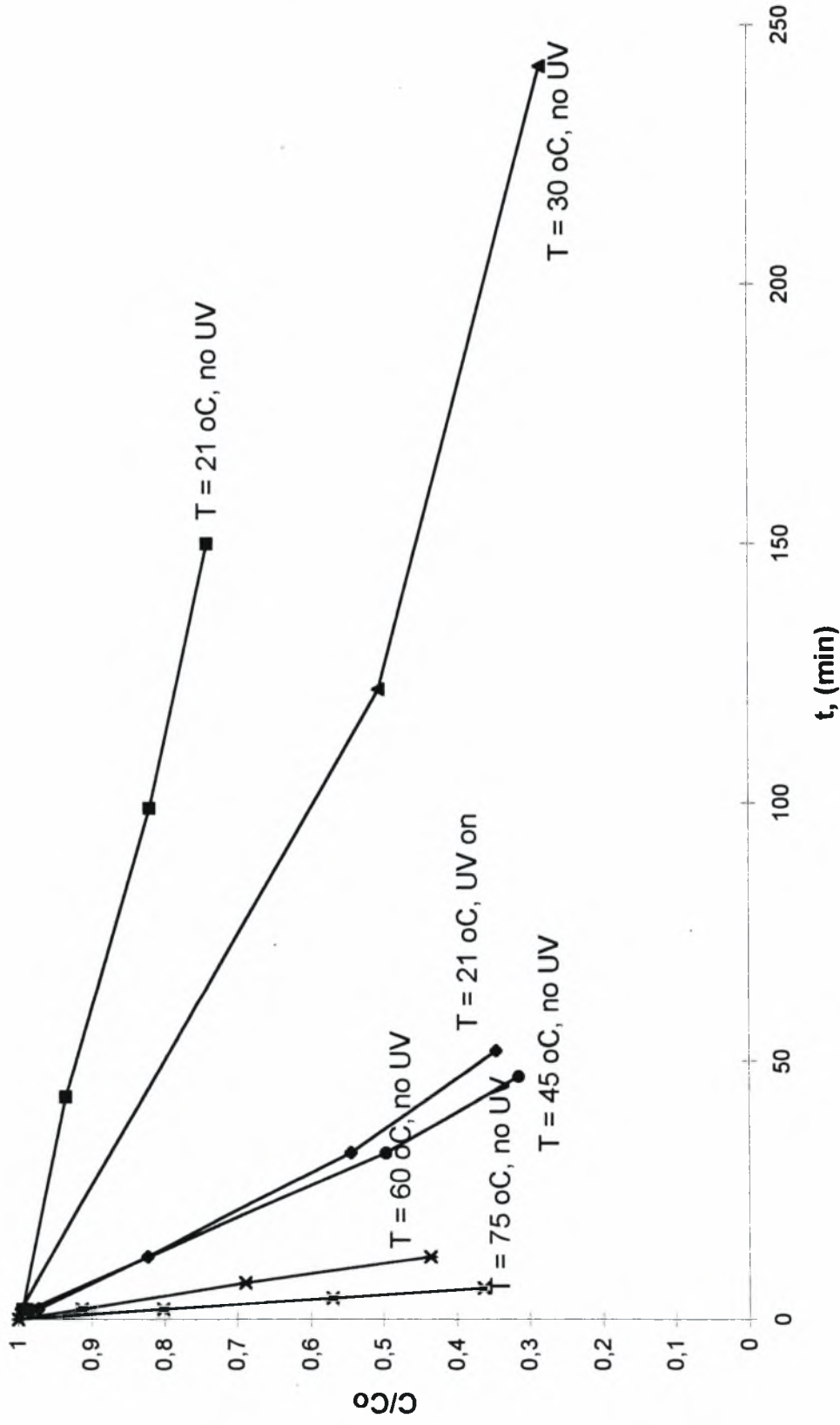
των αποβλήτων και κάποιο ενδεχόμενο κόστος απομάκρυνσης των αποβλήτων από τον αντιδραστήρα ή ακόμη και το κόστος καθαρισμού αυτού. Πάντως, δεν αναμένεται το λειτουργικό κόστος να ξεπεράσει συνολικά τις 4.000 δρχ./m³.

Όσον αφορά το κατασκευαστικό κόστος, υπεισέρχεται κάποιος ιδιαίτερος βαθμός δυσκολίας στον υπολογισμό αυτού. Τα γνωστά στοιχεία που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι το κόστος κατασκευής του αντιδραστήρα (αντιδραστήρας συνεχούς ροής πλήρους ανάδευσης ή διαλείποντος έργου, με κόστος 150.000 δρχ./m³), το κόστος απόκτησης των απαραίτητων αντλιών (500.000 δρχ./m³), καθώς και τα εργατικά έξοδα για την εγκατάσταση, συντήρηση και αντικατάσταση αυτών (500.000 δρχ./έτος). Τη μελέτη αυτή δυσχεραίνει ο υπολογισμός του κόστους αγοράς και εγκατάστασης των πηγών υπεριώδους ακτινοβολίας. Ο αναγκαίος αριθμός των πηγών αυτών εξαρτάται από την εκάστοτε εφαρμογή και συγκεκριμένα από την παροχή των αποβλήτων και τον όγκο του αντιδραστήρα.

Οι πηγές αυτές διατίθενται στην αγορά σε πολύ μικρά μεγέθη, θέτοντας αντιοικονομική την απόκτησή τους. Ίσως η μαζική αγορά μεγάλης ποσότητας τέτοιων πηγών να αποβαίνει οφέλιμη. Πάλι όμως παραμένει ένα σημαντικό πρόβλημα, αυτό της συνδεσμολογίας των λαμπτήρων υπεριώδους ακτινοβολίας. Αυτός ο παράγοντας καθιστά σχεδόν σίγουρη την ειδική παραγγελία κατασκευής του αντιδραστήρα και, επακόλουθα, το βαθμό δυσκολίας εκτίμησης του κόστους εγκατάστασης. Επιβάλλεται πριν από κάθε εκτίμηση η βελτιστοποίηση της διεργασίας καθώς και η βελτιστοποίηση της διάταξης και εγκατάστασης των πηγών της ακτινοβολίας στον αντιδραστήρα. Σε καμία των περιπτώσεων πάντως δεν θεωρείται ο παράγοντας του κόστους απαγορευτικός για τη χρήση της μεθόδου της φωτοχημικής οξειδωσης, για την αντιμετώπιση της συγκεκριμένης χρωστικής ουσίας.

Γενικότερα, δε θα πρέπει σε καμία περίπτωση το οποιοδήποτε κόστος να απαγορεύει τη χρήση των μεθόδων επεξεργασίας των αποβλήτων. Η φωτοχημική οξειδωση και οι υπόλοιπες εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών λυμάτων μπορούν να προσφέρουν τα μέγιστα στην αντιμετώπιση ρυπογόνων ουσιών, οι οποίες υπό διαφορετικές συνθήκες θα κατέληγαν στο περιβάλλον, εγκυμονώντας τεράστιους κινδύνους για τη δημόσια υγεία. Με αυτό το σκεπτικό, με αυτή τη λογική, η χρήση τους και η χρησιμότητά τους κρίνονται αναγκαίες σε κάθε σύγχρονη βιομηχανική κοινωνία.

Γράφημα 4.33 : Απεικόνιση του λόγου C/Co, σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις (pH = 9, 1% H2O2 κ.ο. διαλύματος, Co = 200 mg/l).



- ◆— Σειρά 1
- Σειρά 2
- ▲— Σειρά 3
- ×— Σειρά 4
- *— Σειρά 5
- Σειρά 6

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αρχικά βήματα οξειδωσης της χρωστικής ουσίας , μπλε χρώματος, της κατηγορίας TRE, εξετάστηκαν με τη χρήση UV ακτινοβολίας και χωρίς τη χρήση αυτής. Σκοπός της μελέτης αυτής, ήταν να καθοριστεί η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων της αντίδρασης (συγκέντρωση οξειδωτικού μέσου και χρώματος, θερμοκρασία, pH του διαλύματος), στο ρυθμό αυτής και στο μηχανισμό γενικότερα της αντίδρασης. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου και η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με τη βοήθεια των αρχών της φασματοφωτομετρίας. Τα σημαντικότερα από τα συμπεράσματα που εξήχθησαν είναι τα εξής :

1) Στα πειράματα χωρίς τη χρήση υπεριωδών ακτινοβολιών, η αντίδραση είναι σχετικά αργή για χαμηλές θερμοκρασίες. Αυξανόμενης όμως της θερμοκρασίας σε τιμές μεγαλύτερες των 30 °C, ο ρυθμός των αντιδράσεων αυξάνεται ραγδαία.

2) Οι ενέργειες ενεργοποίησης, για όξινο (pH = 3) και αλκαλικό περιβάλλον (pH = 9), βρέθηκαν ίσες με 17,85 και 14,85 Kcal/mol περίπου, αντίστοιχα. Οι δύο αυτές τιμές είναι περίπου ίσες, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο ίδιος σε όξινο και αλκαλικό pH. Τονίζεται ότι οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν για τους αρχικούς χρόνους των αντιδράσεων. Σε αυτούς τους χρόνους, τα μόνα αντιδρώντα είναι το υπεροξειδίο του υδρογόνου (οξειδωτικό μέσο) και η χρωστική ουσία. Στην περίπτωση αυτή, η κινητική πρώτης τάξης προσεγγίζει αρκετά καλά τη συμπεριφορά του συστήματος.

3) Για την επίτευξη μέγιστου βαθμού μετατροπής (διάσπαση μεγαλύτερη από το 90% της αρχικής συγκέντρωσης της χρωστικής ουσίας), απαιτούνται χρόνοι αντίδρασης μεγαλύτεροι από αυτούς για τους οποίους έγιναν οι υπολογισμοί των

ενεργειών ενεργοποίησης. Για τους χρόνους αυτούς, η συμπεριφορά του συστήματος παρουσιάζει αποκλίσεις από κινητική πρώτης τάξης.

4) Η μεταβολή του ρυθμού των αντιδράσεων συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου, παρουσιάζει μη αναμενόμενη συμπεριφορά για εξαιρετικά μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης αυτής. Παρόλο που θα αναμενόταν επιτάχυνση της αντίδρασης αυξανόμενης της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου, παρατηρείται σαφής μείωση των ρυθμών οξείδωσης της ουσίας για υψηλές συγκεντρώσεις του H_2O_2 .

5) Η επίδραση του pH του διαλύματος στο ρυθμό της χημικής οξείδωσης είναι σημαντική. Οι αποκλίσεις της κινητικής της συγκεκριμένης αντίδρασης από κινητική πρώτης τάξης είναι και σε αυτή την περίπτωση εμφανείς σε μεγάλους χρόνους αντίδρασης. Έτσι, με την πάροδο του χρόνου, ο ρυθμός των αντιδράσεων ελαττώνεται για εξαιρετικά όξινο ($pH = 3$) και αλκαλικό ($pH = 9$) περιβάλλον, ενώ αυξάνεται για ενδιάμεσες τιμές του pH (3, 5, 7). Η πολύπλοκη αυτή απόκριση του συστήματος στη μεταβολή της συγκεκριμένης παραμέτρου, σχετίζεται με την ευχέρεια με την οποία κάθε μόριο παίρνει μέρος σε μία αντίδραση. Η ευχέρεια αυτή εξαρτάται σημαντικά από το εκάστοτε pH. Πάντως, στους αρχικούς χρόνους της αντίδρασης, για τους οποίους το εξεταζόμενο σύστημα ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, βρέθηκε ότι οι χρόνοι ημιζωής της ουσίας περνούν από ένα ευρύ μέγιστο, για ενδιάμεσα pH. Βέβαια, η τιμή του μεγίστου αυτού ελαττώνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

6) Η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του χρώματος στο διάλυμα επηρεάζει το ρυθμό της χημικής οξείδωσης αυτού. Όσο ελαττώνεται η τιμή της συγκέντρωσης αυτής, ελαττώνεται και ο χρόνος ημιζωής του χρώματος. Για πολύ μικρές όμως τιμές της αρχικής συγκέντρωσης της βαφής στο διάλυμα, ο χρόνος ημίσειας ζωής αυξάνεται σημαντικά.

7) Ο λόγος για τον οποίο το σύστημα αυτό ακολουθεί τη συγκεκριμένη συμπεριφορά δεν είναι γνωστός. Ίσως τα θραύσματα - ενδιάμεσα προϊόντα που δημιουργούνται, καθώς η αντίδραση προωθείται, να είναι υπεύθυνα για τη μεταβολή στο ρυθμό των αντιδράσεων, στις εκάστοτε συνθήκες κάτω από τις οποίες οι αντιδράσεις αυτές εξελίσσονται (pH , $C_{H_2O_2}$, C_{DYE} , θερμοκρασία).

8) Η βέλτιστη αντιμετώπιση της χρωστικής αυτής ουσίας, με τη μέθοδο της ομογενούς χημικής οξειδωσης, εντοπίζεται σε αλκαλικό περιβάλλον και ειδικότερα σε υψηλές θερμοκρασίες.

9) Σε αντίθεση με τη χημική οξειδωση όπου η κινητική πρώτης τάξης προσεγγίζεται μόνο σε αρχικούς χρόνους αντίδρασης, στην φωτοχημική οξειδωση το εξεταζόμενο σύστημα ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης καθόλη τη διάρκεια των αντιδράσεων.

10) Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της φωτοχημικής οξειδωσης, προέκυψε ότι οι ρυθμοί των αντιδράσεων εμφανίζουν ένα μέγιστο, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

11) Σε υψηλές τιμές της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου, η αντίδραση είναι γρηγορότερη σε αλκαλικό περιβάλλον, ενώ σε μικρές συγκεντρώσεις αυτού είναι γρηγορότερη σε όξινο pH.

12) Η ελάττωση της αρχικής συγκέντρωσης του χρώματος στα πειράματα με τη χρήση υπεριώδων ακτινοβολιών, οδηγεί σε περίπου ανάλογη μείωση των χρόνων ημίσειας ζωής του χρώματος.

13) Η σύγκριση των ρυθμών των ομογενών χημικών αντιδράσεων με τους αντίστοιχους των φωτοχημικών οξειδώσεων, καταλήγει στο συμπέρασμα ότι οι δεύτεροι είναι μεγαλύτεροι μόνο σε μικρές τιμές της θερμοκρασίας. Για τιμές αυτής μεγαλύτερες των 40 °C, η μέθοδος της χημικής οξειδωσης είναι αποτελεσματικότερη στην εξουδετέρωση της συγκεκριμένης χρωστικής ουσίας.

14) Από μια αρχική εκτίμηση του λειτουργικού κόστους μιας μονάδας φωτοχημικής οξειδωσης της βαφής σε βιομηχανική κλίμακα, αυτό βρέθηκε να εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τις υπεριώδεις ακτινοβολίες και λιγότερο από τη χρησιμοποιούμενη ποσότητα οξειδωτικού μέσου, ίσο με 2.500 δρχ/m³. Όσον αφορά το κατασκευαστικό κόστος, αυτό είναι ισχυρά εξαρτούμενο από το κόστος διάταξης και τελικής εγκατάστασης των πηγών υπεριώδους ακτινοβολίας στον αντιδραστήρα ο οποίος, ανάλογα με την εκάστοτε μονάδα, μπορεί να είναι είτε αντιδραστήρας συνεχούς ροής πλήρους ανάδευσης ή ένας αντιδραστήρας διαλείποντος έργου.

6.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Al-Ekabi H. and Serpone N., "Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solution over TiO₂ supported on glass matrix". *J. Phys. Chem.*, **92**, 5726-5731, 1988.
2. Crittenden J.C., Liu J., Hand D.W. and Perram D.L., "Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water ", *Wat.res.*,**31(3)**, 429-438, 1997.
3. EPA 540/2 - 86/003(f), "Mobile treatment technologies for superfund wastes" 1986.
4. EPA/540/5 - 92/006, "Supercritical water oxidation", 1992.
5. EPA/540/2 - 88/004, "Technology screening guide for treatment of CERCLA soils and sludges, 1989.
6. Froelich E., "The perox-pure TM Oxidation system. A Comparative summary". Παρουσιάστηκε στο Αμερικάνικο Ινστιτούτο Χημικών Μηχανικών στο εθνικό συνέδριο του Sun Diego, Αύγουστος, 19-22, 1990.
7. Glaze W.J., "Drinking- Water Treatment with Ozone", *Environ. Sci. Tech.*, **21(3)**, 224-230, 1987.
8. Gould J.P. and Groff K., "Kinetics of ozonolysis of synthetic dyes", *Ozone Sci. Eng.*, **9**, 153, 1987.
9. Kearny P.C., "UV-Ozonation of Eleven Major Pesticides as a Waste Disposal Pretreatment", *Chemosphere*, **16(10-12)**, 2321-2330, 1987.
10. Κομνινέλλης Κ. "Ηλεκτροκατάλυση στην ηλεκτροχημική μετατροπή οργανικών αποβλήτων σε επεξεργασία υγρών αποβλήτων", *Electroch. Acta*, **39**, 1857, 1994.
11. Κυριακίδου Φ., Κονταρίδης Δ. και Βερούκιος Ξ., " Φωτοκαταλυτική διάσπαση μη βιοαποικοδομήσιμων οργανικών χρωμάτων ", που παρουσιάστηκε στο πρώτο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικών Μηχανικών στην Πάτρα, Μάιος 29-31, 1997,

σελ. 527-532.

12. Ku Y. and Ho S.C., "The effects of Oxidants on UV Destruction of Chlorophenols", *Environmental Progress*, **9(4)**, 218, 1990.

13. Lin S.H. and Lin C.M., "Decoloration of textile waste effluents by ozonation", *J. Environ. Syst.*, **21**, 143, 1992.

14. Lin S.H. and Peng F.C., "Treatment of textile wastewater by electrochemical methods", *Wat. Res.*, **28**, 277, 1994.

15. Matthews R.W., "Photooxidation of organic materials in aqueous suspensions of titanium dioxide", *Wat. Res.*, **20**, 569-578, 1986.

16. Matthews R.W., "Photooxidative degradation of colored organics in water using supported catalysts. TiO₂ on Sand", *Wat. Res.*, **25**, 1169-1176, 1991.

17. Murphy O.J., "Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment", *Wat. Res.*, **24**, 443, 1992.

18. Ollis D.F., Hsiao C.Y., Budiman L. and Lee C.L., "Heterogeneous photoassisted catalysis: conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids and chlorobenzene", *J. Catal.*, **88**, 89-96, 1984.

19. Παπαπολυμέρου Γ., Μποντόζογλου Β., Χαριτίδου Ε., "Ομογενής φωτοχημική οξειδωση του χρώματος ANILINE BLUE. Σχέσεις ανάμεσα στην αρχική οξειδωση και στις παραμέτρους της αντίδρασης", που εστάλη για δημοσίευση στο περιοδικό AIChE, 1998.

20. Παπαπολυμέρου Γ., "Φωτοχημική οξειδωση του Ερυθρού του Μεθυλίου", που παρουσιάστηκε στο πρώτο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικών Μηχανικών στην Πάτρα, Μάιος 29-31, 1997.

21. Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E., Zerbini O. and Tosato M.L., "Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides", *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1559-1565, 1990.

22. Πούλιος Ι., "Ετερογενής φωτοκατάλυση. Μία νέα μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων", που παρουσιάστηκε στο πρώτο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικών Μηχανικών στην Πάτρα, Μάιος 29-31, 1997, σελ. 521-526.

23. Πούλιος Ι., Κούρας Α., Κοσιτζή Μ., "Φωτοκαταλυτική διάσπαση του ζιζανιοκτόνου TRICHLOPYR, παρουσία TiO₂", Μάιος 29-31, 1997, σελ. 533-538.

24. Roy K., a) "Researchers use UV light for VOC destruction" *Hazmat World*,

Μάιος, 82-92, 1990, και

b) "UV-Oxidation technology. Shining star or flash in the pan?" *Hazmat World*, Ιούνιος, 35-50, 1990.

25. Shields, Pecsok, Cairns, McWilliam, "Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση", δεύτερη έκδοση, απόδοση στα ελληνικά Βολιώτης Σταύρος.

26. Snider E.H. and Porter J.J., "Ozone treatment of textile industry wastes" *J. Water Pollution*, **46**, 886, 1974.

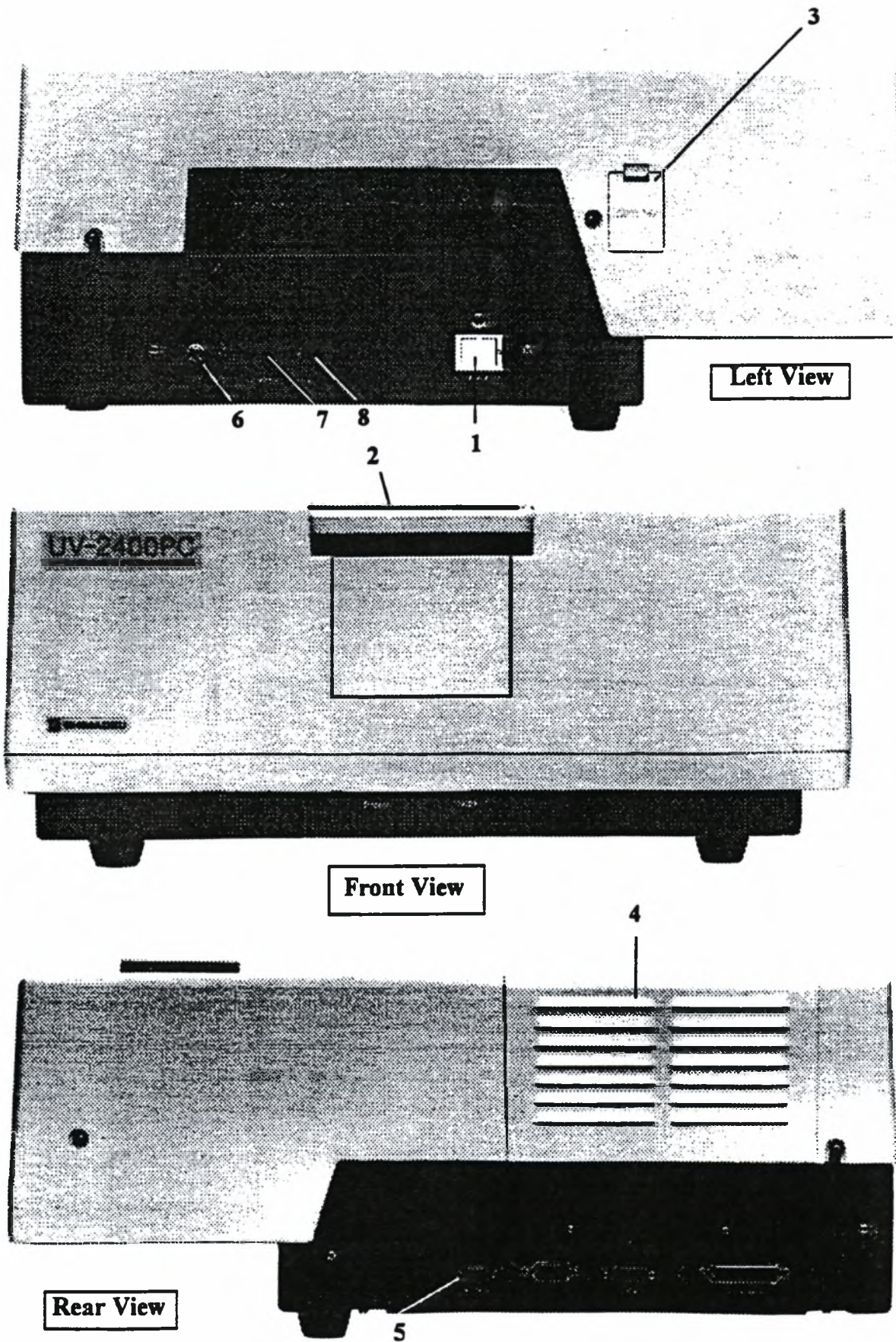
27. Suri R.P.S., Liu J., Hand D.W., Crittenden J.C., Perram D.L., and Mullins M.E., "Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water", *Wat. Environ. Res.*, **65**, 665-673, 1993.

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α : Κατασκευαστικά δεδομένα και λειτουργικά στοιχεία του φασματοφωτομέτρου.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β : Πίνακες στοιχείων πειραματικών μετρήσεων και φασματοφωτομετρικής ανάλυσης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α : Κατασκευαστικά δεδομένα και λειτουργικά στοιχεία του φασματοφωτομέτρου.



Exterior Views of UV-2401/2501PC Photometer

Optional List for UV-2401/2501PC

Part No.	Part Name
206-14046	Specular reflectometry attachment, with incident angle of 5 degrees
204-09100	Auto sampler changer ASC-5 (type X-Y)
202-30242	Didymium filter
202-30242-05	Holmium filter

Note *1: Place order at same time for four-cell sample compartment unit (P/N 204-00850-01).

Note *2: If long-path rectangular cell holder is necessary for reference side, place order for reference-side rectangular long path cell holder (P/N 204-28720).

Optional List for UV-2401/2501PC

Part No.	Part Name
204-08270-01	Sipper 160 model L
204-08270-02	Sipper 160 model T
204-08270-03	Sipper 160 model C
204-08270-04	Sipper 160 model U
206-65108	TCC-1200 Thermo-electrically temperature-controlled Sipper Unit
204-52454-01	Integrating Sphere ISR-240A
206-61600	Integrating Sphere ISR-2200
204-05557-01	TCC-240A Thermo-electrically temperature-controlled cell holder
204-05837-01	Thermo-electrically temperature-controlled cell positioner
206-62200	Multi-Purpose sample compartment
206-12852	Flow-cell for liquid chromatography (with holder)
204-51774-01	Gel scanner GSC-3A
204-06222	5mm micro flow-thru cell with holder
204-06222-01	10mm micro flow-thru cell with holder
202-30856	Opal glass unit
200-65022	Constant temperature water circulating device TB-85
204-29230	Sample waste unit SWA-2
202-30858-04	Constant-temperature cell holder
204-27206-02	Constant-temperature four cell holder *1
204-23118-01	Long-path rectangular cell holder (optical length 10~100mm)
204-27208	Four-cell, rectangular long path cell holder *1,2
204-28720	Reference-side rectangular long path cell holder
204-06216-02	Cylindrical cell holder (optical length 10~100mm)
204-06896	Cell holder with masks (for micro cell)
206-14334	Super-micro cell holder
204-00850-01	Four-cell sample compartment unit (with four-cell cell holder)
204-27588-03	Front plate for sample compartment (with hole)
204-58909	Film holder

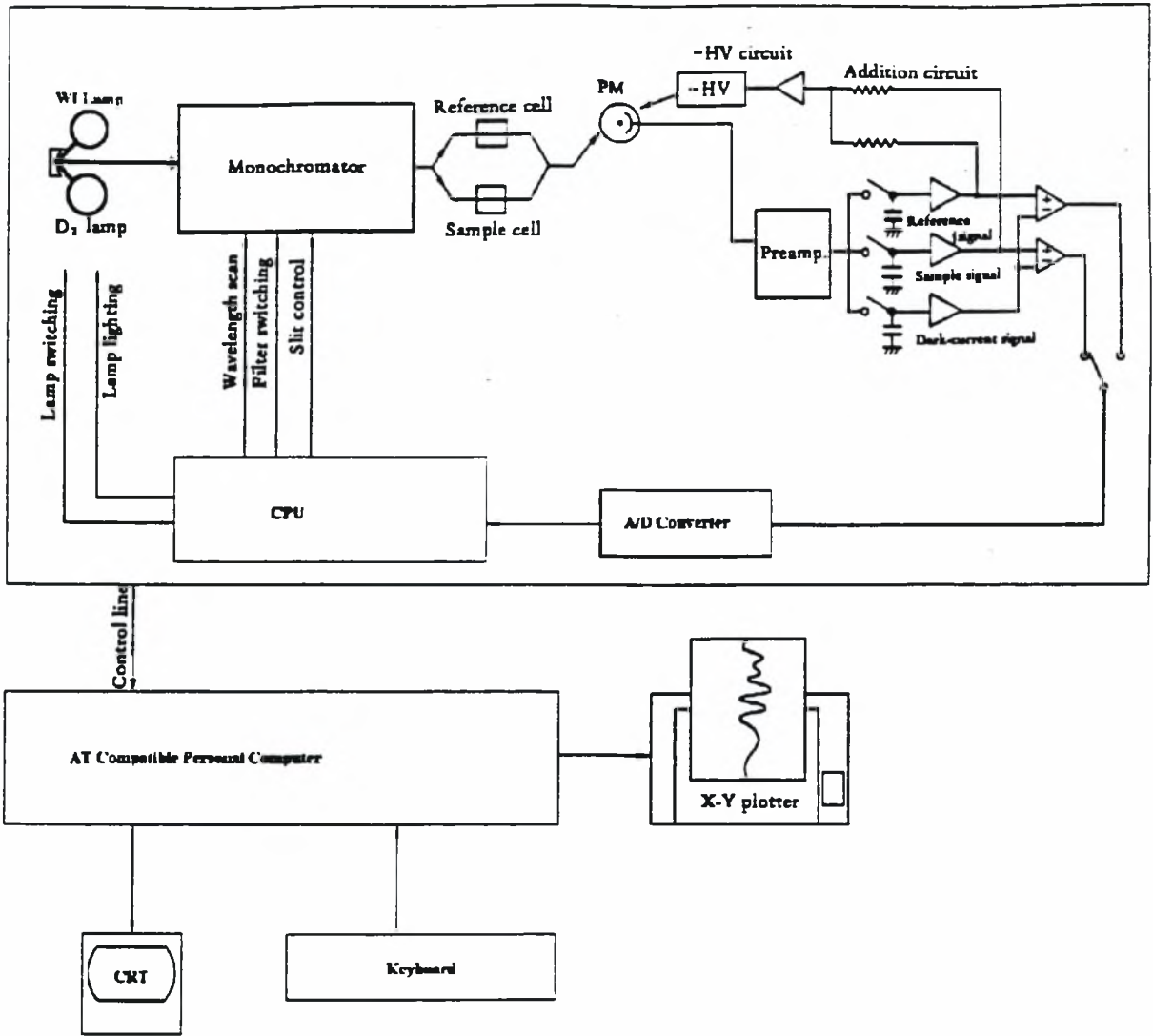
Specifications for UV-2401/2501PC (continued)

Monochromator	Aberration corrected Czerny-Turner mounting. High performance blazed holographic grating is used (UV-2401PC). High performance double blazed holographic grating is used (UV-2501PC).
Detector	Photomultiplier R-928
Sample compartment	Inside dimensions: 150W x 2600D x 120H (mm) Beam separation: 100mm Maximum allowable path length for cell: 100mm Two hand screws, cartridge type
Ambient temperature	15° ~ 35° C
Ambient humidity	45% ~ 80% (less than 70% at temperature higher than 30° C)
Power requirements	AC 100V, 120V, 220V, 240V, 50/60 Hz (Optical Bench) 110/220V 50/60Hz (Data Station)
Power consumption	400VA (Optical Bench); 500VA (Data Station)
Dimensions	Photometer unit: 570W x 660D x 275H (mm)
Detector	Photomultiplier R-928
Weight	Photometer unit: 35kg
Basic measurement modes	Spectrum measurement, Time course measurement and Quantitative measurement are standard. Kinetics, Photometric, Film Thickness, Color Analysis and Performance Validation are optional available.
File functions	Open/Save/Delete Rename/Erase ASCII Export DIF Export UVTrans (Optional Software) - Import/Export of ASCII, DIF, JCAMP-DX, Satler, Shimadzu files (SPC, TMC, QNT), SpectraCalc.
Data Processing	Arithmetic calculation of spectrum and constant value Arithmetic calculation between two spectrums Smoothing Differentiation (1st-4th order) 1/Y Calculation LOG Calculation A<-> T% Energy -> T% Kubelka-Munk Blank Subtract Data Print Peak Pick Point Pick (15 points maximum) Peak Area Crop Scan Average Working Curve
Display	Data output to printer or plotter (free formatting) Direct reading of wavelength and photometric values using cursor Expansion and expression of scale by numeric value setting or mouse Radar function (displays all graphed spectra completely with single operation)
Others	Auto File function, Repeat scan, PopUp Scan™, SpeedBox(TM)

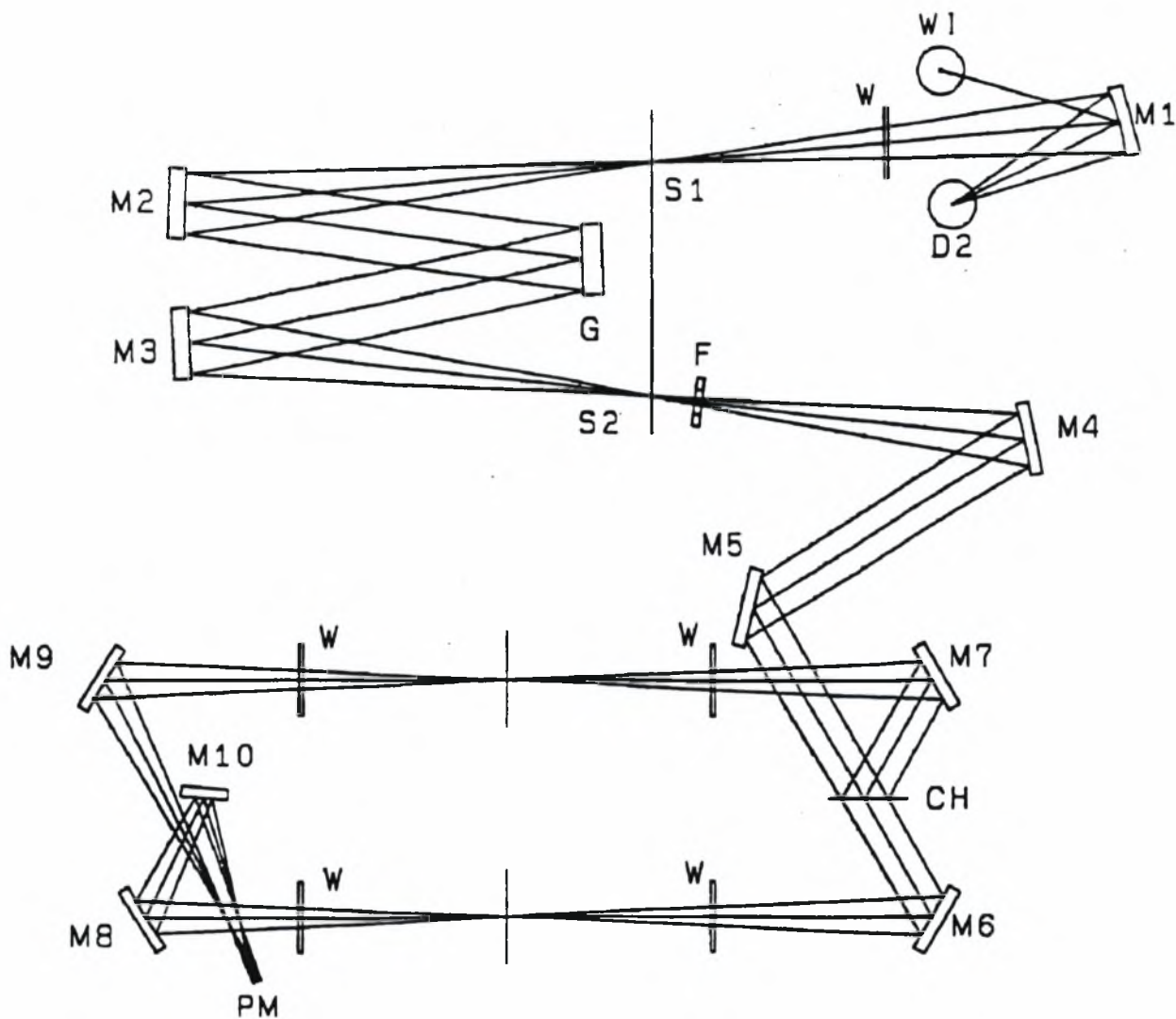
UV-2401/2501PC

Specifications for UV-2401/2501PC

Wavelength range	190nm ~ 1100nm (Effective measuring range is 190~900nm)
Spectral band width (slit width)	6 steps in 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5.
Resolution	0.1nm
Display of wavelength	0.1nm increments
Setting of wavelength	The start wavelength and end wavelength in scanning can be set in increments of 1 nm. With the Goto WL command, wavelength can be set in increments of 0.1nm
Wavelength accuracy	+/-0.3nm (at slit width of 0.2nm) Automatic wavelength calibration is possible.
Wavelength repeatability	+/-0.1nm
Wavelength scanning speed	In the case of wavelength setting by: Goto WL command: Ca.5000nm/min FAST Ca 2500nm/min (with 2nm sampling interval) FAST Ca 1500nm/min MIDDLE Ca.650nm/min These are the speeds when scanning with 0.5nm SLOW Ca 180nm/min sampling interval VERY SLOW Ca. 50nm/min
Switching of the light sources	The light sources are switched automatically in conjunction with wavelength scanning. The wavelength at which the light sources are switched is selectable in the range of 282nm to 393nm in 0.1nm increments.
Stray light	[UV-2401PC] Less than 0.015% (220nm, NaI 10g/l.H ₂ O) Less than 0.015% (340nm, UV-39 Filter) [UV-2501PC] Less than 0.0003% (220nm, NaI 10g/l. H ₂ O) Less than 0.0003% (340nm, UV-39 Filter)
Photometric system	Double beam, direct-ratio measuring system by dynode feed-back method. With summing feed-back system, negative absorbances for more than 100% transmittances/reflectances can be accurately measured.
Photometric range	Absorbance: -4 ~ 5Abs Transmittance: 0 ~ 999.9T%
Recording range	Absorbance: -9.999 ~ 9.999 Abs (0.001 Abs of the full scale in maximum expansion) Transmittance: -.9999 ~ 10000T% (0.1% of the full scale in maximum expansion)
Photometric accuracy	+/-0.002 Abs in the range 0 ~ 0.5Abs These are determined +/-0.004 Abs in the range 0.5 ~ 1.0 Abs using the NBS standard +/-0.3% T in transmittance reference filter NBS930D.
Photometric repeatability	+/-0.001 Abs in the range 0 ~ 1.0 Abs +/-0.1% T in transmittance
Response	Most appropriate response is set automatically according to the spectral slit width and scanning speed. The fastest response is 0.1 sec.
Automatic zero setting function	One-touch setting is available with AUTO ZERO command
Drift	Less than 0.0004 Abs/H (after 2-hour warm-up).
Baseline flatness	Within +/-0.001 Abs (slit width of 2mm) (SLOW scan, baseline correction is made at SLOW, without spike noise).
Light source	50W halogen lamp (long life type 2000H), Deuterium lamp (socket type). Automatic position alignment for maximum sensitivity.



Electrical System of UV-2401PC



- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| D ₂ : | Deuterium Lamp |
| W ₁ : | Halogen lamp |
| S ₁ : | Entrance slit |
| W: | Quartz windows |
| M ₁ ~M ₁₀ : | Mirrors |
| G ¹ : | Grating of first monochromator |
| S ₂ : | Exit/Entrance slit |
| G ² : | Grating of second monochromator |
| S ³ : | Exit slit |
| F: | Filters |
| CH: | Beam chopper |
| PM: | Photomultiplier |

Optical Schematics of UV-2401PC

UV-2401/2501PC Photometer Unit

	Description	Comments
1	Power switch	Supplies power to the photometer unit.
2	Sample compartment	150mm width x 260mm depth x 120mm height
3	Cover for receptacle	Covers the receptacle to be connected to a external detector such as the integrating sphere attachment.
4	Light source compartment	The halogen lamp for VIS region and deuterium lamp for UV region are built in. The cover is removed by lifting straight up.
5	Communication connector	This is used for the signal communication between the data station and photometer unit.
6	Grounding terminal	To be used when the employed switch board has no grounding terminal. Use this terminal as a common ground for the UV-2401/2501 and other devices(s).
7	AC power receptacle (inlet)	For supplying AC power to the photometer unit.
8	Voltage selector (acts also as fuse holder)	The position setting should correspond to the supplied voltage (100V, 120V, 220V, 240V). A5A fuse should be used for 100 ~ 120V and a 3.15A fuse for 220 ~ 240V.

Consumable Parts for UV-2401/2501PC

Classification	Description	Model	Part No.	Remark
Consumable	Halogen lamp	RF-5012	062-65004-06	
	Deuterium lamp	DS-350U	062-65055-01	
Maintenance	Fuse 5A (100 ~ 120V)		072-01652-23	
	Fuse 31.5A (220 ~ 240V)		072-01652-21	
	Sample compartment slide plate		204-07348-00	
	Cell holder assembly		206-82009-91	
	Grounding adapter		071-60803-01	
	Power cable with plug (for 100 ~ 120V with grounding adapter)		071-60814-01	Satisfies UL/CSA specs.
	Main P.C.B. assy		206-67045	
	Extension P.C.B Assy		206-81342-91	
	Pre-amplifier P.C.B. Assy		206-67605-80	
	Communication cable		220-92172	Photometer to data station.
Photomultiplier		200-75027	R928-17	

Inspection

The UVPC Spectrophotometer System consists of the photometer unit and its accessories, including separate computer and software. Upon unpacking, confirm that all parts and standard accessories listed below are included in your shipment.

Shipment Items (Instrument)

Description	Qty.	P/N UV-1601PC	P/N UV-2101PC	P/N UV-2401PC / UV-2501PC	P/N UV-3101PC	Remarks
Photometer unit	1	206-67510	206-14601	206-82301-93 206-82302-93	206-10495	
240 V set. containing	1	206-67099-01	206-11342-07	206-82203-91	206-14712-06	
1 Filter set	1	n.a.	206-11343	n.a.	206-11343	Didymium filter and shutter block
2 #1 Phillips screwdriver	1	n.a.	086-11001	n.a.	086-11001	
3 #2 Phillips screwdriver	1	n.a.	086-11002	n.a.	086-11002	
4 Regular screwdriver	1	n.a.	086-10405	n.a.	086-10405	
5 Vinyl cover	1	n.a.	206-14606	n.a.	206-14725	
6 Fuses for photometer	1	072-01652-19		072-01652-21	072-01652-19	0.5A for UV-2401/2501PC 2A other instruments
7 Fuses for D2 lamp	1	n.a.	072-01661-08	n.a.	072-01661-08	
8 AC Power cable	1	071-60814-02				for 220 V, 240 V
9 Grounding adapter	1	n.a.	200-86152			
10 Tungsten iodide lamp	1	n.a.			062-65004-06	Spare

Shipment Items (Software module English, including com. cable)

No.	Description	P/N	
	Instrument	UV-1601/2401/2501/PC	UV-2101/3101PC
1	UVPC software	489-04081-01	
2	Instruction manual	489-04097-11	
3	Communication cable	489-04049	489-04096
4	Registration card	489-04118-01	

Please note that some items and part numbers might differ in your country, please contact your local dealer for more information.

Initialization Steps for UV-2401PC

Step	Item	Description
1	LSI Initialize	Initialization of parameters
2	ROM Memory Check	Checking photometer ROMs
3	RAM Memory Check	Checking Random Access Memory
4	Filter Motor Initialize	Detecting stray light cut-off filter position
5	Slit Motor Initialize	Detecting slit motor position
6	Light Motor Initialize	Detecting light motor position
7	Scan Motor Initialize	Detecting wavelength scanning motor position
8	W1 Max. Position Search	Positioning halogen lamp for maximum energy
9	Wavelength Origin 1 Search	Mechanical detection of wavelength origin position
10	W1 Lamp Energy Check	Checking halogen lamp energy
11	D2 Max Position Search	Positioning deuterium lamp for maximum energy
12	D2 Lamp Energy Check	Checking deuterium lamp energy
13	Wavelength Origin 2 Search	Detecting 0nm wavelength position
14	Stand By...	Initialization is completed

The entire procedure takes about four minutes.

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β : Πίνακες στοιχείων πειραματικών
μετρήσεων και φασματοφωτομετρικής ανάλυσης.**

**Πίνακες πειραματικών μετρήσεων και στοιχείων
φασματοφωτομετρικής ανάλυσης χωρίς τη χρήση UV ακτινοβολίας**

1. Πειράματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($21 \pm 0,5$ °C) με σταθερή αρχική συγκέντρωση χρώματος (200 mg/lit) και pH = 3.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	324,5	0,998462	0,001539646
2	64	290,1	0,892615	0,113599491
3	104	280,9	0,864308	0,145826448
4	134	273	0,84	0,174353387
5	189	263,7	0,811385	0,209013089
6	249	256	0,787692	0,238647738
7	361	241	0,741538	0,299028249

Πίνακας 1.1 : Πείραμα με συγκέντρωση υπεροξειδίου ίση με 1% κατ' όγκο διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	319,3	0,997813	0,002189896
2	98	297,6	0,93	0,072570693
3	172	290,7	0,908438	0,096029188
4	246	286,2	0,894375	0,111630129
5	338	281,7	0,880313	0,127478321

Πίνακας 1.2 : Πείραμα με συγκέντρωση υπεροξειδίου 4% κατ' όγκο διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	342,1	0,991594	0,008441325
2	86	327,2	0,948406	0,052972812
3	146	323,7	0,938261	0,063727256
4	276	319,7	0,926667	0,076161361
5	415	311,7	0,903478	0,10150323

Πίνακας 1.3 : Πείραμα με συγκέντρωση υπεροξειδίου 10% κατ' όγκο διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	349,4	0,998286	0,001715757
2	82	336,1	0,960286	0,04052442
3	145	329,8	0,942286	0,059446744
4	219	321,8	0,919429	0,08400292
5	311	311,8	0,890857	0,115571198

Πίνακας 1.4 : Πείραμα με συγκέντρωση οξειδωτικού 25% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	338,8	0,996471	0,003535655
2	64	327,2	0,962353	0,038374013
3	131	244	0,717647	0,331777392

Πίνακας 1.5 : Πείραμα με περιεκτικότητα 45% κ.ο. σε υπεροξείδιο.

2. Πειράματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($21 \pm 0,5$ °C) με σταθερή αρχική συγκέντρωση χρώματος (200 mg/l) και pH = 7.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	365,3	0,998087	0,0019144
2	72	362,8	0,991257	0,008781615
3	192	360,3	0,984426	0,015696316

Πίνακας 2.1 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού στο συγκεκριμένο πείραμα είναι 1% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	373,6	0,996267	0,00374032
2	75	369,3	0,9848	0,015316704
3	195	365,3	0,974133	0,026207092
4	375	354,2	0,944533	0,057064301

Πίνακας 2.2 : Πείραμα με συγκέντρωση υπεροξειδίου 4% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	375,2	0,997872	0,002129926
2	80	362,1	0,963032	0,037668727
3	320	316,9	0,842819	0,171002877

Πίνακας 2.3 : Στο πείραμα αυτό, η περιεκτικότητα του διαλύματος σε υπεροξείδιο ήταν 10% κ.ο.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	356,7	0,990833	0,009208939
2	73	308,9	0,858056	0,153086432
3	147	255,9	0,710833	0,341317288

Πίνακας 2.4 : Πείραμα με συγκέντρωση οξειδωτικού ίση με 25% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	321,2	0,973333	0,027028672
2	39	230,5	0,698485	0,358841792
3	79	159,8	0,484242	0,725169621

Πίνακας 2.5 : Πείραμα με συγκέντρωση υπεροξειδίου 45% κ.ο. διαλύματος.

3. Πειράματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($21 \pm 0,5$ °C) με σταθερή αρχική συγκέντρωση χρώματος (200 mg/l) και pH = 9.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	359,8	0,9939	0,00609589
2	43	338,2	0,9343	0,06800678
3	99	296,6	0,8193	0,19925978
4	150	267,8	0,7398	0,30140378

Πίνακας 3.1 : Πείραμα με συγκέντρωση υπεροξειδίου 1% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	367,1	0,9922	0,007868715
2	46	306,2	0,8276	0,189264522
3	101	257,8	0,6968	0,361318915
4	153	194,7	0,5262	0,642043093

Πίνακας 3.2 : Πείραμα με συγκέντρωση υπεροξειδίου 4% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	344,6	0,9902	0,00981816
2	42	262,6	0,7546	0,28157052
3	101	177,6	0,5103	0,67266865

Πίνακας 3.3 : Πείραμα με συγκέντρωση υπεροξειδίου 10% κ.ο. διαλύματος.

4. Πειράματα σε θερμοκρασία 30 °C, με αρχική συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit και σταθερή συγκέντρωση οξειδωτικού (1% κ.ο.) στο διάλυμα, για διάφορες τιμές του pH.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	315,9	0,987188	0,012895288
2	122	231,7	0,724063	0,322877564
3	242	210,9	0,659063	0,416936908
4	362	194,9	0,609063	0,495834389
5	490	184,3	0,575938	0,551756131
6	610	171,2	0,535	0,625488532

Πίνακας 4.1 : pH = 3

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	357,4	0,992778	0,007248429
2	122	355,2	0,986667	0,01342302
3	242	349,8	0,971667	0,028742469
4	362	338,6	0,940556	0,061284562
5	482	324,4	0,901111	0,104126709
6	602	301,1	0,836389	0,178661596

Πίνακας 4.2 : pH = 5

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	364,4	0,998356	0,001645188
2	122	358,9	0,983288	0,016853555
3	242	349,8	0,958356	0,042535791
4	362	330,6	0,905753	0,098988168
5	482	294,9	0,807945	0,213261038
6	602	247,5	0,678082	0,388486772

Πίνακας 4.3 : pH = 7

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	358,5	0,995833	0,004175371
2	122	182,2	0,506111	0,680999047
3	242	102,3	0,284167	1,258194358

Πίνακας 4.4 : pH = 9

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	343,8	0,996522	0,003484324
2	122	282,4	0,818551	0,200219911
3	242	260,8	0,755942	0,279790587
4	362	249,8	0,724058	0,322883819
5	482	239	0,692754	0,367080865
6	602	230,6	0,668406	0,402859809

Πίνακας 4.5 : pH = 11

5. Πειράματα σε σταθερή θερμοκρασία 30 °C, με σταθερή αρχική συγκέντρωση χρώματος (200 mg/l) και pH = 5 για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	357,4	0,992778	0,007248429
2	122	355,2	0,986667	0,01342302
3	242	349,8	0,971667	0,028742469
4	362	338,6	0,940556	0,061284562
5	482	324,4	0,901111	0,104126709
6	602	301,1	0,836389	0,178661596

Πίνακας 5.1 : Συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 2% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	373,7	0,996533	0,003472689
2	122	366,6	0,9776	0,022654691
3	242	353,6	0,942933	0,058759695
4	362	330,5	0,881333	0,126319367
5	482	304	0,810667	0,209898325
6	602	264,8	0,706133	0,347951202

Πίνακας 5.2 : Συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 5% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	349,6	0,984789	0,015328146
2	122	338	0,952113	0,049071894
3	242	309,4	0,871549	0,137482851
4	362	264	0,743662	0,296168686
5	482	209,1	0,589014	0,529305183
6	602	165,1	0,46507	0,765566439

Πίνακας 5.3 : Συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 10% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	366,7	0,991081	0,008958931
2	122	349,4	0,944324	0,057285608
3	242	316,5	0,855405	0,156179764
4	362	271,1	0,732703	0,311015249
5	482	215,9	0,583514	0,538687668
6	602	170	0,459459	0,777704569

Πίνακας 5.4 : Συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 25% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	361,5	0,990411	0,009635312
2	122	332,7	0,911507	0,092656171
3	242	284,6	0,779726	0,248812668
4	362	212,6	0,582466	0,540484888
5	482	152,3	0,41726	0,874045094
6	602	110,2	0,301918	1,197600457

Πίνακας 5.5 : Συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 50% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	345,4	0,986857	0,013229989
2	122	302,4	0,864	0,14618251
3	242	263	0,751429	0,285779122
4	362	220,9	0,631143	0,460223044
5	482	173,3	0,495143	0,702908958
6	602	123,9	0,354	1,038458366

Πίνακας 5.6 : Συγκέντρωση H₂O₂ ίση με 90% κ.ο. διαλύματος.

6. Πειράματα σε θερμοκρασία 45 °C, με αρχική συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit και συγκέντρωση υπεροξειδίου 2% κ.ο. διαλύματος, για διαφορετικές τιμές του pH.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	311	0,971875	0,028528084
2	32	234,8	0,73375	0,309586908
3	62	203,8	0,636875	0,451181875
4	92	185,1	0,578438	0,547424776
5	122	163,2	0,51	0,673344553
6	197	119,1	0,372188	0,988357519

Πίνακας 6.1 : pH = 3

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	367,8	0,994054	0,005963693
2	32	360,4	0,974054	0,02628848
3	62	350	0,945946	0,055569851
4	92	335,3	0,906216	0,098477352
5	122	313,8	0,848108	0,164747165
6	197	237,6	0,642162	0,442914418
7	317	121,5	0,328378	1,113588743

Πίνακας 6.2 : pH = 5

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	371,1	0,994906	0,005106852
2	32	360,6	0,966756	0,033809109
3	62	329,9	0,88445	0,122788841
4	92	261,9	0,702145	0,353615668
5	122	193,1	0,517694	0,65837023
6	197	103,9	0,278552	1,278149522

Πίνακας 6.3 : pH = 7

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	344,2	0,983429	0,016710271
2	32	173,9	0,496857	0,699452733
3	47	110,1	0,314571	1,156544111

Πίνακας 6.4 : pH = 9

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	334	0,982353	0,017804625
2	32	276	0,811765	0,208544752
3	62	257,6	0,757647	0,277537623
4	120	163,2	0,48	0,733969175

Πίνακας 6.5 : pH = 11

7. Πειράματα σε θερμοκρασία 45 °C, σε όξινο περιβάλλον (pH = 5) με αρχική συγκέντρωση χρώματος 200 mg/l, για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	367,8	0,994054	0,005963693
2	32	360,4	0,974054	0,02628848
3	62	350	0,945946	0,055569851
4	92	335,3	0,906216	0,098477352
5	122	313,8	0,848108	0,164747165
6	197	237,6	0,642162	0,442914418
7	317	121,5	0,328378	1,113588743

Πίνακας 7.1 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού είναι 2% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	348	0,994286	0,005730675
2	32	339,7	0,970571	0,029870279
3	92	302	0,862857	0,147506137
4	212	142,2	0,406286	0,900698637

Πίνακας 7.2 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού είναι 5% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	370	0,986667	0,01342302
2	32	359,9	0,959733	0,041099811
3	92	279,3	0,7448	0,294639553
4	152	157,1	0,418933	0,870043481

Πίνακας 7.3 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού είναι 10% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	365,8	0,988649	0,01141627
2	32	336,7	0,91	0,094310679
3	92	177,1	0,478649	0,736788461

Πίνακας 7.4 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού είναι 25% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	357,2	0,992222	0,007808182
2	32	315,6	0,876667	0,131628442
3	62	236,9	0,658056	0,41846592
4	92	195,6	0,543333	0,610032274
5	125	158,3	0,439722	0,821612065

Πίνακας 7.5 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού είναι 50% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	342,1	0,977429	0,022830062
2	17	308,8	0,882286	0,125239336
3	47	251,9	0,719714	0,328900971
4	77	191,3	0,546571	0,604090278
5	107	127,1	0,363143	1,012958976

Πίνακας 7.6 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού είναι 90% κ.ο. διαλύματος.

8. Πειράματα σε θερμοκρασία 45 °C, με συγκέντρωση οξειδωτικού 2% κ.ο. διαλύματος για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του χρώματος, σε όξινο pH.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	368,3	0,995405	0,004605182
2	62	338,1	0,913784	0,090161296
3	182	286,9	0,775405	0,254369283
4	242	264,8	0,715676	0,334528182
5	432	172,7	0,466757	0,76194702

Πίνακας 8.1 : Συγκέντρωση χρώματος 200 mg/l.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	183,4	0,991351	0,008686265
2	62	168,2	0,909189	0,095202078
3	182	141,5	0,764865	0,268056108
4	452	82,4	0,445405	0,808770388

Πίνακας 8.2 : Συγκέντρωση χρώματος 100 mg/l.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	91,2	0,985946	0,014153747
2	62	79,8	0,862703	0,14768514
3	182	63,5	0,686486	0,376168739
4	416	42,9	0,463784	0,768336819

Πίνακας 8.3 : Συγκέντρωση χρώματος 50 mg/l.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	35,7	0,991667	0,00836825
2	62	34,2	0,95	0,051293294
3	182	31,1	0,863889	0,146311119
4	443	24,1	0,669444	0,401307098

Πίνακας 8.4 : Συγκέντρωση χρώματος 20 mg/l.

9. Πειράματα σε θερμοκρασία 45 °C, με συγκέντρωση οξειδωτικού 2% κ.ο. διαλύματος για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του χρώματος, σε αλκαλικό pH.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	364,4	0,992916	0,007109683
2	32	320,3	0,872752	0,136103791
3	92	264,7	0,721253	0,326764739
4	122	219,3	0,597548	0,514921193
5	182	181,5	0,49455	0,704106194

Πίνακας 9.1 : Συγκέντρωση χρώματος 200 mg/l.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	184,3	0,982933	0,017213981
2	62	143,3	0,764267	0,268838511
3	122	108,6	0,5792	0,546107438
4	182	83,8	0,446933	0,805345838

Πίνακας 9.2 : Συγκέντρωση χρώματος 100 mg/l.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	91,4	0,97234	0,028049304
2	62	62,2	0,661702	0,412939783
3	122	40,6	0,431915	0,839526716

Πίνακας 9.3 : Συγκέντρωση χρώματος 50 mg/l.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	41,4	0,985714	0,014388737
2	62	27	0,642857	0,441832752
3	122	16,2	0,385714	0,952658376

Πίνακας 9.4 : Συγκέντρωση χρώματος 20 mg/l.

10. Πειράματα σε θερμοκρασία 60 °C, με συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit, συγκέντρωση οξειδωτικού 2% κ.ο. διαλύματος για διάφορες πμές του pH.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	300	1	0
2	2	288,8	0,962667	0,038048068
3	7	230,7	0,769	0,262664309
4	12	195	0,65	0,430782916
5	17	173,3	0,577667	0,548758278

Πίνακας 10.1 : pH = 3

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	365	1	0
2	2	362,6	0,993425	0,006597055
3	12	347,8	0,952877	0,048269752
4	22	280,4	0,768219	0,263680198
5	32	192,8	0,528219	0,638243971
6	37	156,8	0,429589	0,844926246

Πίνακας 10.2 : pH = 5

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	367	1	0
2	2	364,5	0,993188	0,006835297
3	7	362,1	0,986649	0,013441431
4	12	335,3	0,913624	0,090336195
5	22	185,3	0,504905	0,683385715

Πίνακας 10.3 : pH = 7

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	368	1	0
2	2	336	0,913043	0,090971778
3	7	253,3	0,688315	0,373508381
4	12	160,5	0,436141	0,829788996

Πίνακας 10.4 : pH = 9

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	350	1	0
2	2	317,9	0,908286	0,096196287
3	9	264,3	0,755143	0,280848333
4	14	246,7	0,704857	0,349760131
5	19	229	0,654286	0,424211151
6	24	17	0,048571	3,02471981

Πίνακας 10.5 : pH = 11

11. Πειράματα σε θερμοκρασία 60 °C, με συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit σε όξινο περιβάλλον (pH = 5), για διάφορες συγκεντρώσεις υπεροξειδίου.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	362,6	0,993425	0,006597055
2	12	347,8	0,952877	0,048269752
3	22	280,4	0,768219	0,263680198
4	32	192,8	0,528219	0,638243971
5	37	156,8	0,429589	0,844926246

Πίνακας 11.1 : Συγκέντρωση 2% H₂O₂ κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	354,2	0,983889	0,016242306
2	17	313,6	0,871111	0,137985743
3	34	165,2	0,458889	0,77894717

Πίνακας 11.2 : Συγκέντρωση 5% H₂O₂ κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	371,5	0,977632	0,022622389
2	12	337,1	0,887105	0,11979163
3	27	166,3	0,437632	0,826377867

Πίνακας 11.3 : Συγκέντρωση 10% H₂O₂ κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	363,5	0,969333	0,031146729
2	12	299,3	0,798133	0,225479611
3	27	76,2	0,2032	1,593564563

Πίνακας 11.4 : Συγκέντρωση 25% H₂O₂ κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	362,5	0,966667	0,033901552
2	7	336,4	0,897067	0,108625098
3	12	268	0,714667	0,335939045
4	17	185,7	0,4952	0,702793558

Πίνακας 11.5 : Συγκέντρωση 50% H₂O₂ κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	331	0,945714	0,055814779
2	7	294	0,84	0,174353387
3	12	257,4	0,735429	0,307301859
4	17	212,6	0,607429	0,498520689
5	23	158,4	0,452571	0,792809675

Πίνακας 11.6 : Συγκέντρωση 90% H₂O₂ κ.ο. διαλύματος.

12. Πειράματα στη θερμοκρασία των 60 °C, με συγκέντρωση υπεροξειδίου 2% κ.ο. διαλύματος σε όξινο περιβάλλον (pH = 5), για διάφορες τιμές της αρχικής συγκέντρωσης του χρώματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	368,9	0,989008	0,011052815
2	17	344,6	0,923861	0,079194096
3	47	280,3	0,751475	0,285717961
4	77	195,9	0,525201	0,643974095
5	107	120,2	0,322252	1,132421398

Πίνακας 12.1 : Συγκέντρωση χρώματος 200 mg/l.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	184,9	0,98877	0,011293478
2	17	170,5	0,911765	0,09237332
3	47	134,4	0,718717	0,330288189
4	77	90	0,481283	0,731298947
5	107	55,6	0,297326	1,212925416

Πίνακας 12.2 : Συγκέντρωση χρώματος 100 mg/l.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	89,8	0,955319	0,045709807
2	17	82,7	0,879787	0,12807518
3	47	67,2	0,714894	0,335621535
4	77	50,3	0,535106	0,625289705
5	107	33,6	0,357447	1,028768715

Πίνακας 12.3 : Συγκέντρωση χρώματος 50 mg/lit.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	32,9	0,98209	0,018072781
2	17	30,1	0,898507	0,107020267
3	47	24,8	0,740299	0,300701786
4	77	20	0,597015	0,515813165
5	107	15,9	0,474627	0,74522633

Πίνακας 12.4 : Συγκέντρωση χρώματος 20 mg/lit.

13. Πειράματα σε θερμοκρασία 75 °C, με συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit και περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο 2% κ.ο. διαλύματος, για διάφορες τιμές του pH.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	365	1	0
2	1	284,1	0,778356	0,250571065
3	3	229,9	0,629863	0,462252922
4	5	183,6	0,503014	0,687137875
5	8	132,4	0,36274	1,01406971

Πίνακας 13.1 : pH = 3

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	375	1	0
2	1	364,8	0,9728	0,027576768
3	6	323,8	0,863467	0,146799985
4	11	173,2	0,461867	0,77247903

Πίνακας 13.2 : pH = 5

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	370	1	0
2	1	358,4	0,968649	0,031853325
3	3	335,4	0,906486	0,098179156
4	8	98,5	0,266216	1,323446457

Πίνακας 13.3 : pH = 7

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	365	1	0
2	2	292,6	0,801644	0,221090865
3	4	208	0,569863	0,562359274
4	6	132,6	0,363288	1,012560276

Πίνακας 13.4 : pH = 9

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	365	1	0
2	2	231,2	0,633425	0,456614217
3	4	199,9	0,547671	0,602080112
4	6	161,8	0,443288	0,813536349

Πίνακας 13.5 : pH = 11

14. Πειράματα σε θερμοκρασία 75 °C, με αρχική συγκέντρωση χρώματος ίση με 200 mg/lit σε όξινο περιβάλλον (pH = 5), για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	375	1	0
2	1	364,8	0,9728	0,027576768
3	6	323,8	0,863467	0,146799985
4	11	173,2	0,461867	0,77247903

Πίνακας 14.1 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου είναι ίση με 2% κατ' όγκο διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	365	1	0
2	2	354,2	0,970411	0,030035628
3	4	337,3	0,92411	0,078924612
4	6	302,7	0,829315	0,187155138
5	9	224,1	0,613973	0,487804973
6	11	145,7	0,399178	0,91834764

Πίνακας 14.2 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου είναι ίση με 5% κατ' όγκο διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	375	1	0
2	2	368,9	0,983733	0,016400421
3	4	349,9	0,933067	0,069278627
4	6	311,9	0,831733	0,184243402
5	8	227,8	0,607467	0,498457975
6	10	133,5	0,356	1,032824548

Πίνακας 14.3 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου είναι ίση με 10% κατ' όγκο διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	375	1	0
2	2	344,7	0,9192	0,084251552
3	4	310	0,826667	0,190353728
4	6	197,6	0,526933	0,640681241
5	8	92,7	0,2472	1,397557553

Πίνακας 14.4 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου είναι ίση με 25% κατ' όγκο διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	375	1	0
2	2	326	0,869333	0,140028645
3	5	244,9	0,653067	0,426076062
4	7	106,7	0,284533	1,256904868

Πίνακας 14.5 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου είναι ίση με 50% κατ' όγκο διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	365	1	0
2	2	328,9	0,901096	0,1041436
3	4	293,1	0,803014	0,219383506
4	6	260,1	0,712603	0,338831181
5	8	220,8	0,604932	0,502640039
6	10	180,6	0,494795	0,703612713
7	12	144,4	0,395616	0,927310127

Πίνακας 14.6 : Η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου είναι ίση με 90% κατ' όγκο διαλύματος.

15. Πειράματα σε θερμοκρασία 75 °C, με συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ίση με 2% κ.ο. διαλύματος σε όξινο περιβάλλον (pH = 5), για διαφορετικές τιμές της συγκέντρωσης του χρώματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	378	1	0
2	2	376,6	0,996296	0,003710579
3	17	232,9	0,616138	0,484285019
4	27	97,6	0,258201	1,354016702

Πίνακας 15.1 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	189	1	0
2	2	188,8	0,998942	0,001058761
3	17	104,9	0,555026	0,5887395
4	27	39,1	0,206878	1,575624548

Πίνακας 15.2 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 100 mg/lit.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	95	1	0
2	2	87,1	0,916842	0,086820008
3	17	53,1	0,558947	0,581699963
4	27	24,7	0,26	1,347073648

Πίνακας 15.3 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 50 mg/lit.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	48	1	0
2	4	31,4	0,654167	0,424393118
3	9	23,8	0,495833	0,70151543
4	14	14,3	0,297917	1,210941474

Πίνακας 15.4 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 20 mg/lit.

16. Πειράματα σε θερμοκρασία 75 °C, με συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ίση με 2% κ.ο. διαλύματος σε αλκαλικό περιβάλλον (pH = 9), για διαφορετικές τιμές της συγκέντρωσης του χρώματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	365	1	0
2	2	321,5	0,880822	0,12689981
3	5	259,2	0,710137	0,342297389
4	7	204,2	0,559452	0,580797448
5	9	165,3	0,452877	0,792135349

Πίνακας 16.1 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	182,5	1	0
2	2	120,9	0,662466	0,411786415
3	4	73,9	0,404932	0,904037345
4	6	45,5	0,249315	1,389037847
5	8	29,2	0,16	1,832581464

Πίνακας 16.2 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 100 mg/lit.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	92	1	0
2	2	74,3	0,807609	0,213677625

3	4	47,7	0,518478	0,656857179
4	6	25,6	0,278261	1,279196226

Πίνακας 16.3 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 50 mg/l.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	46	1	0
2	2	35,6	0,773913	0,256295759
3	4	20,9	0,454348	0,788892238
4	6	13,2	0,286957	1,248424567

Πίνακας 16.4 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 20 mg/l.

**Πίνακες πειραματικών μετρήσεων και στοιχείων
φασματοφωτομετρικής ανάλυσης με τη χρήση UV ακτινοβολίας**

1. Πειράματα με αρχική συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit σε όξινο pH, για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του H₂O₂.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	340,4	0,9867	0,01342302
2	24	285,2	0,8267	0,190353728
3	44	254	0,7362	0,30621015
4	64	230	0,6667	0,405465108

Πίνακας 1.1 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 0,001% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	332,8	0,9509	0,050391446
2	12	289,7	0,8277	0,18908725
3	34	237,8	0,6794	0,38650317
4	55	197,5	0,5643	0,57219457
5	65	182	0,52	0,653926467

Πίνακας 1.2 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 0,004% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	328,7	0,9391	0,062787674
2	24	260,6	0,7446	0,29494649

3	44	210,8	0,6023	0,507023338
4	64	177,8	0,508	0,677273831

Πίνακας 1.3 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 0,4% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	328,5	0,9806	0,019593694
2	12	305,9	0,9131	0,090872281
3	32	247,7	0,7394	0,301912195
4	62	183,5	0,5478	0,601915864

Πίνακας 1.4 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 0,1% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	324,5	0,9833	0,016807118
2	4	317,8	0,963	0,0376704
3	6	310,9	0,9421	0,059621337
4	11	297,6	0,9018	0,103342352
5	21	277,5	0,8409	0,173271721
6	51	223,7	0,6779	0,388786786
7	61	204,9	0,6209	0,476570599

Πίνακας 1.5 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 1% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	319,9	0,9843	0,015816735
2	12	299,3	0,9209	0,082378767
3	32	269,2	0,8283	0,188370585
4	62	223,9	0,6889	0,372625659
5	82	192,7	0,5929	0,522690607

Πίνακας 1.6 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 4% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	342,1	0,9916	0,008441325
2	12	323,2	0,9368	0,06527309
3	32	296,2	0,8586	0,152509515
4	72	242,6	0,7032	0,352130421
5	112	189,3	0,5487	0,600211359

Πίνακας 1.7 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 10% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	349,4	0,9842	0,015900392
2	13	324	0,9127	0,091374274
3	73	232,7	0,6555	0,422367719
4	103	185,5	0,5225	0,649062907

Πίνακας 1.8 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 25% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ, (min)	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	338,8	0,982	0,018134454
2	22	272,8	0,7907	0,234805491
3	42	224,1	0,6496	0,431452036
4	62	188,1	0,5452	0,606570681

Πίνακας 1.9 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 45% κ.ο. διαλύματος.

2. Πειράματα με αρχική συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit σε ουδέτερο pH, για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του H₂O₂.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	369,2	0,9925	0,00755535
2	17	345,5	0,9288	0,07390121
3	47	307,9	0,8277	0,1891188
4	77	279,8	0,7522	0,28481879

Πίνακας 2.1 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 0,001% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	372,1	0,9923	0,007763391
2	22	317,5	0,8467	0,166448208
3	52	244,6	0,6523	0,427301803
4	82	190,3	0,5075	0,678324252

Πίνακας 2.2 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 0,004% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	368,7	0,9832	0,01694272
2	12	343,3	0,9155	0,08832133
3	32	302,5	0,8067	0,21484475
4	62	246,3	0,6568	0,42037572
5	92	199	0,5307	0,6336212

Πίνακας 2.3 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 0,1% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	367,8	0,9808	0,019386714
2	23	300,7	0,8019	0,220812936
3	43	245,7	0,6552	0,422814746
4	63	197,2	0,5259	0,642707584

Πίνακας 2.4 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 0,4% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	365,3	0,9873	0,01278407
2	17	319,1	0,8624	0,14799847
3	32	273,2	0,7384	0,30329888
4	47	229,4	0,62	0,4780358

Πίνακας 2.5 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 1% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	373,6	0,9963	0,00374032
2	17	324,7	0,8659	0,144024347
3	32	281,3	0,7501	0,28750431
4	47	236,1	0,6296	0,462670582

Πίνακας 2.6 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 4% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	361,6	0,988	0,0120947
2	17	317,2	0,8667	0,14310084
3	47	239,6	0,6546	0,42366247
4	77	173,6	0,4743	0,74587953

Πίνακας 2.7 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 10% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	356,7	0,9773	0,023002261
2	12	328,2	0,8992	0,106274175
3	27	287,7	0,7882	0,237979083
4	42	250,3	0,6858	0,377237155

Πίνακας 2.8 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 25% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	321,2	0,9733	0,02702867
2	12	277,7	0,8415	0,17255126
3	27	222	0,6727	0,39641527
4	42	173,6	0,5261	0,64233885

Πίνακας 2.9 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 45% κ.ο. διαλύματος.

3. Πειράματα με αρχική συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit σε αλκαλικό pH, για τις διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του H₂O₂.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	367	0,9919	0,00814116
2	12	351,5	0,95	0,05129329
3	32	325,2	0,8789	0,12906263
4	62	294	0,7946	0,22992324

Πίνακας 3.1 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 0,001% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	367	0,9787	0,021564178
2	12	344,4	0,9184	0,085122253
3	32	305,5	0,8147	0,204976247
4	52	269,8	0,7195	0,329245082
5	72	237,4	0,6331	0,457179544

Πίνακας 3.2 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 0,004% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	370,9	0,9891	0,01099354
2	12	343,4	0,9157	0,08803008
3	32	298,4	0,7957	0,22849116
4	62	238	0,6347	0,45465535

Πίνακας 3.3 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 0,01% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	367,3	0,9795	0,020747073
2	12	322,3	0,8595	0,151443237
3	32	252,4	0,6731	0,395910895
4	52	196	0,5227	0,648811367
5	72	149,4	0,3984	0,920298753

Πίνακας 3.4 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 0,4% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	359,8	0,9724	0,02795468
2	12	304,7	0,8235	0,19417532
3	32	201,6	0,5449	0,60721747
4	52	128	0,3459	1,06147274

Πίνακας 3.5 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 1% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	367,1	0,9789	0,021291735
2	12	331,5	0,884	0,123298216
3	32	264,6	0,7056	0,348706774
4	52	206,1	0,5496	0,598564538
5	62	177,8	0,4741	0,746266703

Πίνακας 3.6 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 4% κ.ο. διαλύματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	2	344,6	0,9846	0,01554883
2	22	287	0,82	0,19845094
3	42	222,7	0,6363	0,45210758
4	72	154,5	0,4414	0,81773906

Πίνακας 3.7 : Συγκέντρωση υπεροξειδίου 10% κ.ο. διαλύματος.

4. Πειράματα με συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ίση με 2% κ.ο. διαλύματος σε όξινο περιβάλλον (pH = 5), για διαφορετικές τιμές της συγκέντρωσης του χρώματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	355	1	0
2	2	350	0,9865	0,01361337
3	12	327	0,9223	0,080935125
4	22	305	0,8594	0,151478198
5	32	284	0,7994	0,223848025
6	92	188	0,53	0,6348
7	152	124	0,3504	1,0488

Πίνακας 4.1 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 200 mg/l.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	182	1	0
2	2	178,4	0,9802	0,01997847
3	12	156,6	0,8604	0,1503119
4	22	137	0,7527	0,28402576
5	32	117,8	0,6473	0,43501842
6	92	53,5	0,2942	1,2236
7	152	24,1	0,1324	2,0216

Πίνακας 4.2 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 100 mg/l.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	95	1	0
2	2	92,2	0,9705	0,029916761
3	12	75,8	0,7979	0,225778599
4	22	61,8	0,6505	0,429973527
5	32	48	0,5053	0,682675881
6	92	14,3	0,1503	1,8952
7	152	4,2	0,0437	3,1312

Πίνακας 4.3 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 50 mg/lit.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	41,5	1	0
2	2	39	0,9398	0,06213178
3	12	26,96	0,6496	0,43133914
4	22	15,4	0,3711	0,99132592
5	32	9,7	0,2337	1,45356754
6	92	0,7	0,0167	4,094
7	152	0,05	0,0012	6,764

Πίνακας 4.4 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 20 mg/lit.

5. Πειράματα με συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ίση με 2% κ.ο. διαλύματος σε αλκαλικό περιβάλλον (pH = 9), για διαφορετικές τιμές της συγκέντρωσης του χρώματος.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	362	1	0
2	2	355	0,9807	0,019526422
3	12	309	0,8547	0,157009274
4	22	261	0,7196	0,329041351
5	32	216	0,5972	0,515440307
6	92	87	0,2403	1,426
7	152	34,3	0,0948	2,356

Πίνακας 5.1 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 200 mg/lit.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	183	1	0
2	2	179,4	0,9803	0,0198682
3	12	146,6	0,8011	0,22177836
4	22	113,8	0,6219	0,47504363
5	32	86,3	0,4716	0,75165655
6	92	23	0,1262	2,07
7	152	6	0,0327	3,42

Πίνακας 5.2 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 100 mg/lit.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	94	1	0
2	2	91,4	0,9723	0,028049304
3	12	71,9	0,7649	0,268018518
4	22	53,5	0,5691	0,563613128
5	32	39	0,4149	0,879733136
6	92	3	0,0321	3,438
7	152	1,7	0,0178	4,028

Πίνακας 5.3 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 50 mg/lit.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	ΕΜΒΑΔΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	ΛΟΓΟΣ A/A ₀	ΤΙΜΕΣ -ln(A/A ₀)
1	0	39	1	0
2	2	37,2	0,9662	0,03434948
3	12	27,1	0,7039	0,35112451
4	22	17,9	0,4649	0,76585753
5	32	11,8	0,3065	1,18255871
6	92	1,5	0,0378	3,2752
7	152	0,2	0,0045	5,4112

Πίνακας 5.4 : Αρχική συγκέντρωση χρώματος 20 mg/lit.



ΣΥΓΓΡΑΦΕΑΣ	
ΤΙΤΛΟΣ	
Λ Η Ξ Η	ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΔΑΝΕΙΖΟΜΕΝΟΥ
13/09/02	ΑΛΕΞΙΟΥ
14.11.02	ΡΑΓΑ
01/07/03	Γ...

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ**

Τηλ.: 74.760-61

71233-5

