

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Επίδραση της Πηγής Ακτινοβολίας στην
Φωτοκαταλυτική Επεξεργασία Αποβλήτων
Νηματοβαφείου»

ΠΕΤΡΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

Επιβλέπων: ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ
Καθηγητής

Χανιά, Νοέμβριος 2010

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
2.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	5
2.1.	ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	5
2.2.	ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ	5
2.3.	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ	8
2.4.	ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ	10
2.5.	ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ	12
2.6.	ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ	13
2.6.1.	<i>Χημικώς ενεργά χρώματα</i>	<i>14</i>
2.6.2.	<i>Reactive black 5</i>	<i>14</i>
2.6.3.	<i>Τοξικότητα Reactive black 5</i>	<i>15</i>
2.6.4.	<i>Χαρακτηριστικά αζωχρωμάτων.....</i>	<i>15</i>
2.6.5.	<i>Χρησιμότητα αζωχρωμάτων.....</i>	<i>16</i>
2.6.6.	<i>Τοξικότητα αζωχρωμάτων.....</i>	<i>16</i>
2.6.7.	<i>Διάθεση στο περιβάλλον.....</i>	<i>17</i>
2.6.8.	<i>Απομάκρυνση από το περιβάλλον</i>	<i>17</i>
2.7.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΕΡΙΣΜΟΥ	18
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	19
3.1.	ΑΠΟΒΛΗΤΟ.....	19
3.2.	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	20
3.3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ UV ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ	21
3.4.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ	23
3.5.	ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	23
3.5.1.	<i>Μέτρηση χρώματος.....</i>	<i>23</i>
3.5.2.	<i>Μέτρηση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου – COD.....</i>	<i>24</i>
3.5.3.	<i>Μέτρηση pH.....</i>	<i>26</i>
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	27
4.1.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΗΓΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΣΤΟ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ	27

4.2.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO_2 ΣΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ UV-A 400 WATT ΣΤΟ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ.....	28
4.3.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH ΣΤΗΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ	30
4.4.	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ REMAZOL BLACK B ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΗΛΙΑΚΟΥ ΦΩΤΟΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO_2	32
4.5.	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΗΛΙΑΚΟΥ ΦΩΤΟΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ TiO_2	35
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	37
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	39
7.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	42

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάζεται η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα καταλύτη TiO_2 σε συνθετικά απόβλητα υφαντουργίας. Τα υγρά απόβλητα των βαφείων είναι τα υπολείμματα χρώματος που φέρουν αυτά καθώς απορρίπτονται στο περιβάλλον. Κατά συνέπεια έχει μεγάλη σημασία η απομάκρυνση του χρώματος από αυτά. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση επιδρά στο χρώμα και στην μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου. Στις πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, ο αποχρωματισμός ήταν αποτελεσματικός και σε κάποιες περιπτώσεις πλήρης. Αντίστοιχα συμπεράσματα παρατηρήθηκαν και στην μείωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD). Κατά την διάρκεια αυτών των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά είδη ακτινοβολίας (λαμπτήρας ηλιακού φωτός, λαμπτήρας UV-A ισχύος 9 Watt και 400 Watt), διαφορετικές συγκεντρώσεις TiO_2 , μελετήθηκε η επίδραση του pH του διαλύματος και η φωτοκαταλυτική απόδοση με χρήση φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας. Για τις διαδικασίες σημαντικός ήταν ο αερισμός των διαλυμάτων. Η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας αποδείχτηκε ικανοποιητική ως προς τη μείωση του χρώματος και του COD του αποβλήτου.

1. Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες οι συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας για την απομάκρυνση των ρύπων από το περιβάλλον, (όπως η καθίζηση, η διήθηση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα) δεν κρίνονται ικανοποιητικές από μόνες τους, διότι κατά μεγάλο μέρος μεταφέρουν απλά το πρόβλημα από την μία φάση στην άλλη. Αλλά και οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σήμερα, σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και αντισυμβατικές, λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν βιοαποδομούνται ή αποδομούνται πολύ δύσκολα (π.χ. τασιενεργές ουσίες, χρωστικές κ.α.). Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες (π.χ. φυτοφάρμακα, χρωστικές, κ.τ.λ.).

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρύπανσης (Advanced Oxidation Processes) δηλαδή τεχνολογιών που στηρίζονται σε μεθόδους όπως η ετερογενής φωτοκατάλυση ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$). Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση και αφετέρου στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Οι φωτοχημικές αυτές τεχνολογίες είναι απλές, καθαρές, οικονομικά-αποτελεσματικές και σε πολλές περιπτώσεις παρέχουν και περιβαλλοντική διαχείριση των ρύπων και συγχρόνως απολύμανση.

Η αποτελεσματικότητά τους, με εξαίρεση την φωτόλυση, στηρίζεται στην δημιουργία ριζών του υδροξυλίου, οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας υδρογόνο και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O και ανόργανα άλατα (Πούλιος Ι., 2004).

2. Θεωρητικό μέρος

2.1. Ετερογενής φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η ανάμειξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ. TiO_2), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως, επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο αντιρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση (Πούλιος Ι., 2004).

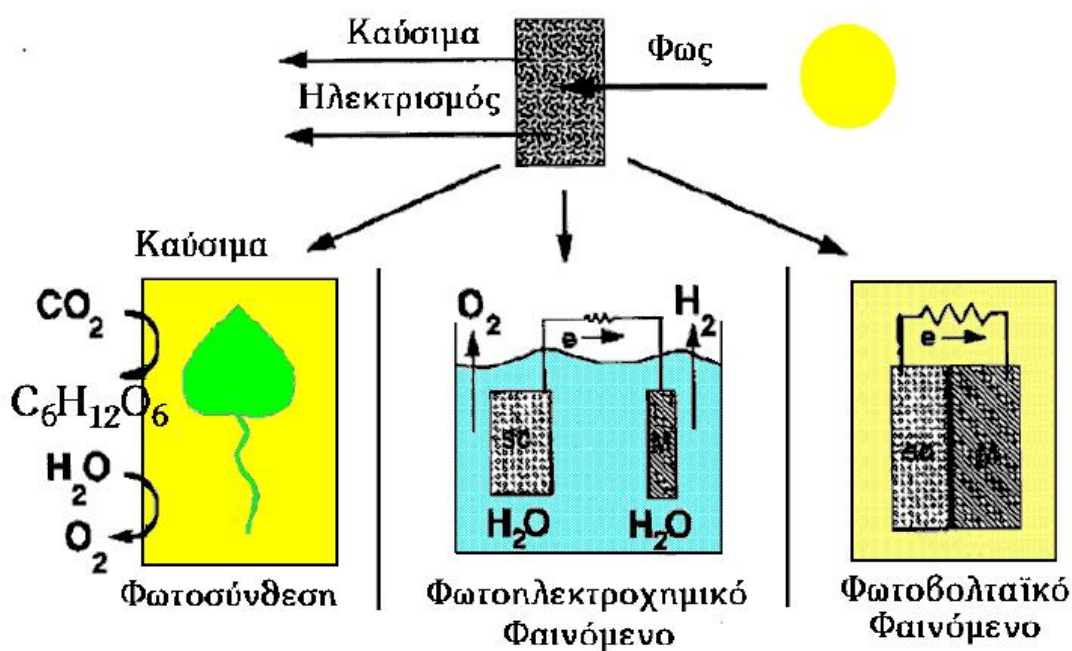
2.2. Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των διαφόρων οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, δηλαδή στο φαινόμενο που εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής (διαφασικής περιοχής) μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος, ο οποίος περιέχει και το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί έναν από τους τρεις τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική (Σχήμα 2-1).

Γενικά ως φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο ορίζεται το φαινόμενο εκείνο όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοικτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διαφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα). Τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Στη συνέχεια αναφέρονται ορισμένα στοιχεία βάσει των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός των στερεών μεταξύ τους, λόγω του ότι η

διαφορετικότητα τους αυτή αντικατοπτρίζεται και στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές/φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες τους.

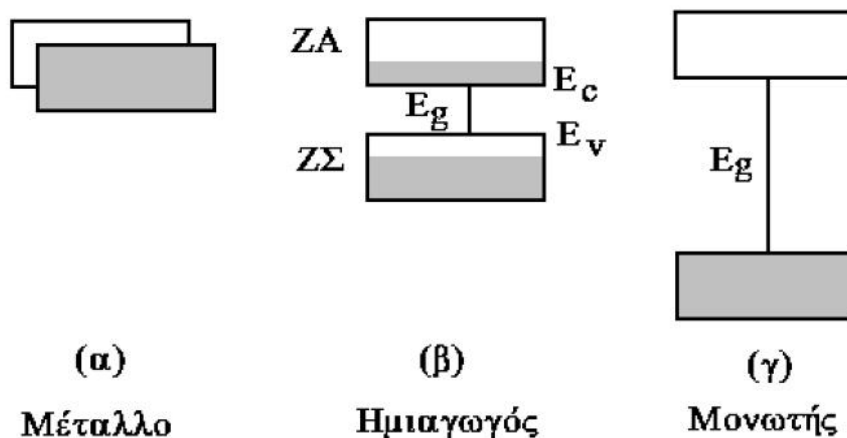
Μακροσκοπικά η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης από τη θερμοκρασία.



Εικόνα 2-1:Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και χημική ενέργεια

Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει τη συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν. Σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών, μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους (ΖΣ) και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) ενός στερεού, παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη ή αλλιώς απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα (E_g). Όταν $E_g \ll kT$, ή αλλιώς όταν μεταξύ της ζώνης σθένους (ΖΣ) και της ζώνης αγωγιμότητας (ΖΑ) δημιουργείται ένα ενεργειακό συνεχές τότε το στερεό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και κατατάσσεται στα μέταλλα (Σχήμα 2-2). Για μεγαλύτερες τιμές του E_g (~ 1 eV) η ΖΣ είναι κατά το μεγαλύτερο

μέρος πλήρης από e^- , ενώ η ΖΑ κενή. Τα υλικά αυτά ανήκουν στην κατηγορία των ημιαγωγών. Τέλος σε ενώσεις με $E_g > 1.5 \text{ eV}$ η συγκέντρωση των e^- στη ΖΑ, λόγω θερμικής διέγερσης στη ΖΣ, είναι τόσο χαμηλή, ώστε πρακτικά τα στερεά αυτά είναι ηλεκτρικοί μονωτές (Σχήμα 2-2).

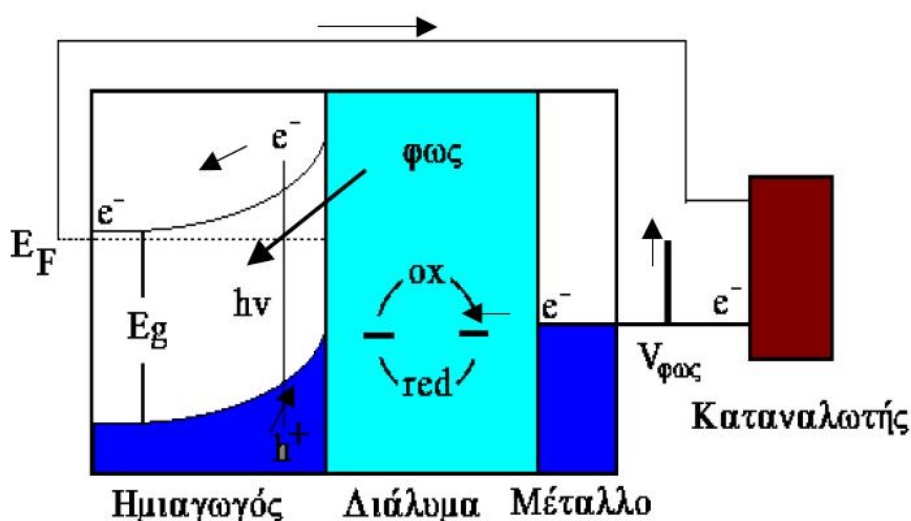


Εικόνα 2-2: Διαχωρισμός των στερεών σε α)Μέταλλα, β)Ημιαγωγούς και γ)Μονωτές σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών

Πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, οι διαφορές μεταξύ των τελευταίων και των μονωτών είναι περισσότερο ποσοτικής και λιγότερο ποιοτικής φύσης. Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αποτελεί μία σημαντική παράμετρο, η οποία και καθορίζει την συμπεριφορά των υλικών, σχετικά με τις φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονικής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι και η διαφορετική ηλεκτροχημική και κατ' επέκταση φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους. Η εμφάνιση του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου αφετέρου προϋποθέτει την ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγώγιμων υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να την μετατρέψουν σε φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος (e^-/h^+), καθώς και αφενός την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Κατά το φωτισμό του συστήματος ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ταινίας σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που

αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$), και μεταπηδούν στην ταινία αγωγιμότητας δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές στην ταινία σθένους.

Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διαφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου και αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια (Σχήμα 2-3) (Πούλιος Ι., 2004).

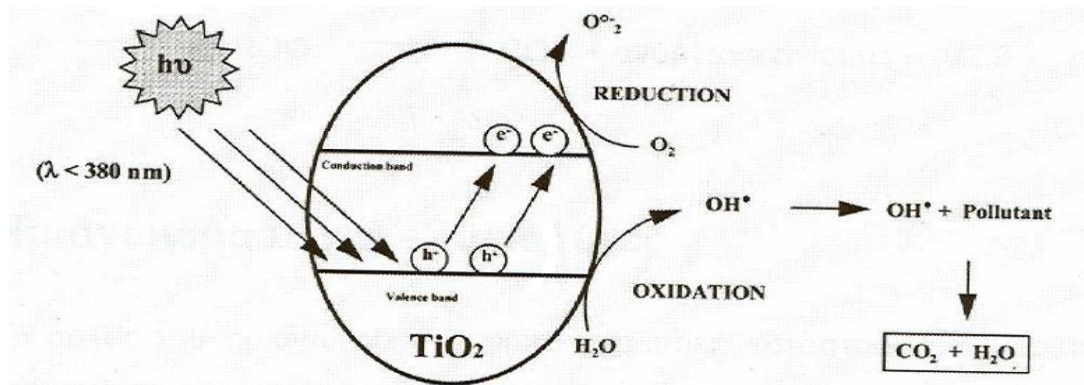


Εικόνα 2-3: Αρχή λειτουργίας του φωτοηλεκτρικού στοιχείου

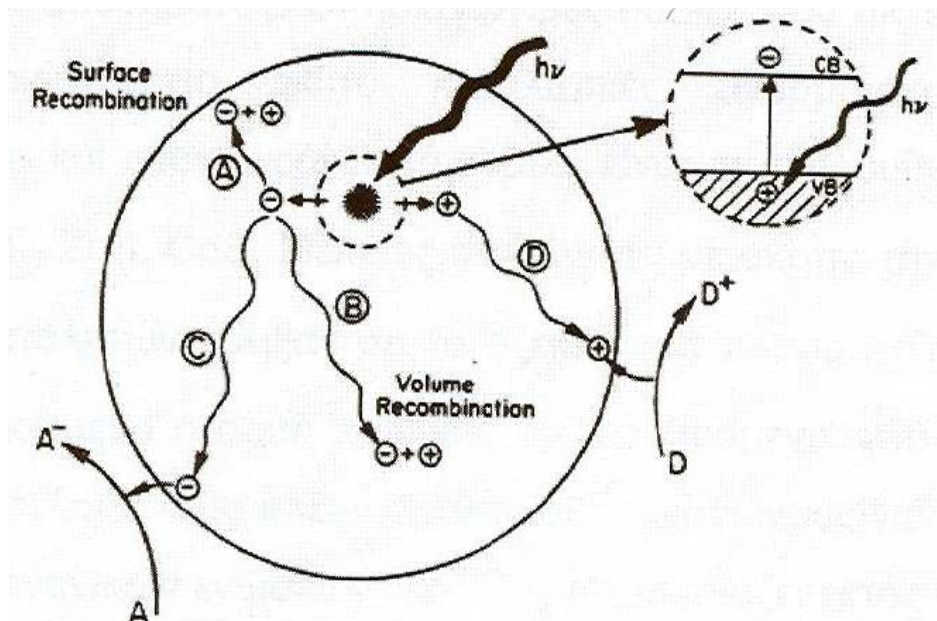
2.3. Φωτοκαταλυτική οξείδωση

Ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως (π.χ. TiO_2) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος (Σχήμα 2-4). Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στο εσωτερικό του κόκκου όπως και προηγουμένως ζεύγη ηλεκτρονίων (e^-) και οπών (h^+) τα οποία διαχωρίζονται και οδεύουν προς την επιφάνεια του κόκκου. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του

H₂O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου (Σχήμα 2-5). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO₂ και ανόργανα άλατα (Πούλιος Ι., 2004).



Εικόνα 2-4: Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγικής σκόνης με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο



Εικόνα 2-5: Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγωγικής σκόνης ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξείδωση, αναγωγή, επανασύνδεση h^+ / e^-)

2.4. Ετερογενής φωτοκατάλυση με ηλιακή ακτινοβολία

Η ετερογενής φωτοκατάλυση, ως μέθοδος αντιρρύπανσης, παρουσιάζει το μεγάλο πλεονέκτημα, ότι η ενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να γίνει εξίσου αποτελεσματικά και με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, κάτι πολύ σημαντικό σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια, όπως η Ελλάδα. Σύμφωνα δε με πρόσφατες έρευνες η απόδοσή της είναι ικανοποιητική και σε περιόδους μικρής ηλιοφάνειας, καθώς λειτουργεί και με το διάχυτο φως.

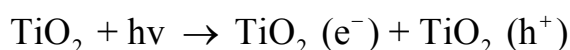
Η ενέργεια των φωτονίων, που απαιτείται να απορροφηθεί και να ενεργοποιήσει τον καταλύτη, είναι αυτή που χρειάζεται να προσφερθεί από τον τεχνητό ή φυσικό φωτισμό στην διεργασία της φωτοκατάλυσης και αυτή αποτελεί την πιο σημαντική πηγή κόστους όταν χρησιμοποιείται τεχνητός φωτισμός, σε σχέση με την οικονομική και οικολογική λύση του ηλιακού φωτός. Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του ημιαγωγού αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστικής μείωσης των λειτουργικών εξόδων. Το μεγάλο όμως μειονέκτημα του TiO_2 είναι το μεγάλο ενεργειακό του χάσμα, $E_g=3,2$ eV, εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση του επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Παρόλα αυτά και με το ποσοστό αυτό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.

Όταν το διάλυμα το οποίο βρίσκεται σε αιώρηση ακτινοβολείται από ηλιακό φως, παρατηρείται σχετικά γρήγορος αποχρωματισμός σαν απόδειξη της διάσπασης του αζωδεσμού. Παρατηρώντας την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας δυο μηχανισμοί, φωτοοξείδωση και φωτοευαισθητοποίηση, πρακτικά συμβαίνουν κατά την επίδραση του ηλιακού φωτός στο διάλυμα για την διάσπαση των έγχρωμων, οργανικών ενώσεων που εξαρτώνται από την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων. Κατά την φωτοοξείδωση το TiO_2 πρέπει να δεχθεί ακτινοβολία και να διεγερθεί στην περιοχή του φάσματος εγγύς - UV για να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός φορτίου. Από την άλλη πλευρά, τα χρώματα περισσότερο από το TiO_2 διεγείρονται από το ορατό φως και κατόπιν ακολουθεί μια έγχυση ηλεκτρονίων πάνω στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , η οποία οδηγεί στην φωτοευαισθητοποιημένη οξείδωση. Είναι δύσκολο να συμπεράνει κανείς πότε η φωτοκαταλυτική οξείδωση υπερσχύει και είναι ανώτερη της φωτοευαισθητοποιημένης οξείδωσης, αλλά ο συγκεκριμένος μηχανισμός της

φωτοευαισθητοποίησης υποβοηθά την συνολική αποδοτικότητα και καθιστά εφικτή την φωτοδιάσπαση των αζωχρωμάτων χρησιμοποιώντας ηλιακό φως.

Είναι τεκμηριωμένο ότι όταν τα απορροφημένα φωτόνια κατέχουν ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού, τότε συμβαίνει διαχωρισμός φορτίου σύμφωνα με την αντίδραση όταν ως καταλύτης χρησιμοποιείται το TiO_2 :

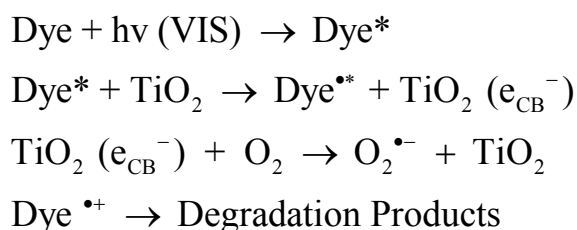
Εξίσωση 2-1: Διαχωρισμός φορτίου με καταλύτη TiO_2



Οι φωτοδημιουργούμενες οπές μπορούν τότε να αντιδράσουν με το προσροφημένο αζώχρωμα και να οξειδώσουν τα μόρια του χρώματος άμεσα ή έμμεσα, με τον σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου κατά έναν μη εκλεκτικό τρόπο. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας αντιδρούν με το προσροφημένο οξυγόνο για να παράγουν ρίζες οξυγόνου οι οποίες αντιδρούν κι αυτές με το χρώμα.

Εκτιμάται επίσης ότι ο αζωδεσμός επηρεάζεται εκλεκτικά από την ακτινοβολία του ορατού φάσματος. Όταν το χρώμα διεγείρεται από το ορατό φάσμα τα προϊόντα του αποδίδουν ηλεκτρόνια από το διεγερμένο μόριό τους στα σωματίδια της ζώνης αγωγιμότητας του καταλύτη και κατά αυτόν τον τρόπο μετατρέπουν το χρώμα σε κατιονικές ρίζες χρώματος, $\text{Dye}^{\bullet+}$, και κατόπιν υφίστανται διάσπαση. Οι κατιονικές ρίζες χρώματος, $\text{Dye}^{\bullet+}$, αντιδρούν με ιόντα υδροξυλίου και υφίστανται οξείδωση ή αντιδρούν αποτελεσματικά με ρίζες υδροξυλίου, ρίζες οξυγόνου και μετατρέπονται σε προϊόντα διάσπασης και τελικά σε CO_2 , H_2O και ανόργανα προϊόντα. Ο μηχανισμός της διέγερσης του προσροφημένου αζωχρώματος που λαμβάνει χώρα υπό ορατό φως είναι ο ακόλουθος :

Εξίσωση 2-2: Μηχανισμός διέγερσης



2.5. Καταλύτες

Μελέτες που έγιναν με σκοπό τη σύγκριση διαφόρων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2 , ημιαγωγός n-τύπου και συγκεκριμένα η δομή anatase αποτελεί τον πλέον δραστικό ημιαγωγό για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 , παρουσιάζει εκτός από μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό. Από τις τρεις δομές του TiO_2 , δηλαδή του anatase, rutile, και του brookite εκείνη που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι η πρώτη λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ . Τα τελευταία χρόνια το TiO_2 σε νάνο μέγεθος, και ειδικότερα η ανατάση μορφή του διοξειδίου του τιτανίου χρίζουν ιδιαίτερης σημασίας εξαιτίας των πολλών εφαρμογών του σαν υλικό «κλειδί» για την φωτοκατάλυση, τις ηλεκτροχημικές συσκευές και τους ηλιοσυσσωρευτές. Πρωταρχικά, το TiO_2 προσδιορίζεται από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες όπως τη μορφολογία του, την κρυσταλλική του δομή, το μέγεθος των σωματιδίων του, την ειδική του επιφάνεια, το πορώδες του, και τη θερμική του σταθερότητα.

Το TiO_2 είναι θερμοδυναμικά ασταθές και μπορεί εύκολα να μετασχηματιστεί στη σταθερή φάση rutile όταν θερμανθεί στους $500\text{ }^\circ\text{C}$ έως $600\text{ }^\circ\text{C}$. Έτσι ο μετασχηματισμός της κρυσταλλικής φάσης συνήθως συνοδεύεται από ισχυρή σύντηξη και κατά συνέπεια ανάπτυξη κρυστάλλων μεγαλύτερου μεγέθους TiO_2 , με αποτέλεσμα την μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Επιπλέον, το anatase TiO_2 με μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα προτιμάται στην φωτοκατάλυση αφού αυτό σημαίνει λιγότερες ατέλειες για την επανασύνδεση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων οπών. (Παπαδάμ, 2005)

Η φωτοκατάλυση με καταλύτη TiO_2 έχει δείξει ότι υπάρχει η δυνατότητα να γίνει πλήρης αποδόμηση των αποβλήτων σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και ανόργανα οξέα. Ανάμεσα στις AOP's, η ετερογενής φωτοκατάλυση χρησιμοποιώντας για καταλύτη TiO_2 φαίνεται να είναι η πιο χρήσιμη μέθοδος καταστροφής των αζωχρωμάτων. Αυτό συμβαίνει γιατί δεν περιλαμβάνει μεταφορά της μάζας αλλά γίνεται κάτω από συνθήκες

περιβάλλοντος με τη χρήση ηλιακού φωτός σαν ενέργεια και με ατμοσφαιρικό οξυγόνο σαν οξειδωτικό. Επιπλέον, το διοξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιείται σαν φωτοκαταλύτης, είναι μη τοξικό, διαθέσιμο, πολύ σταθερό, ισχυρά οξειδωτικό (Κωνσταντίνου και Αλμπάνης, 2004) και φωτοκαταλύει μια μεγάλη ποσότητα αζωχρωμάτων διαλυμάτων ή στερεών μειγμάτων (Βελεγράκη, 2004). Όμως, το μειονέκτημα του είναι ότι έχει μεγάλο ενεργειακό χάσμα (3,2 eV για την ανατάση) γεγονός που σημαίνει ότι ενεργοποιείται μόνο από ακτινοβολία UV για μήκη κύματος κάτω από 385 nm. (Στυλίδη et al, 2003).

2.6. Αζωχρώματα

Τα αζωχρώματα (azo dyes) είναι η πιο συνηθισμένη και πιο ευρέως κατασκευαζόμενη ομάδα συνθετικών χρωμάτων. Ανήκουν στην ευρύτερη ομάδα των οργανικών χρωμάτων και αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος αυτών. Η χημική οργανική σύνθεση των αζωχρωμάτων είναι σχετικά απλή και φθηνή (Øllgard et al, 1998).

Το μέρος του μορίου ενός αζωχρώματος που παράγει το χρώμα, η χρωμοφόρα δηλαδή ομάδα, είναι ένας διπλός αζωδεσμός. Η αζωομάδα αποτελείται από δύο άτομα αζώτου τα οποία επίσης συνδέονται με δύο άτομα άνθρακα. Τουλάχιστον ένα από τα δύο άτομα άνθρακα ανήκει σε ένα αρωματικό δακτύλιο (συνήθως παράγωγο του βενζόλιου ή του ναφθαλενίου) και το άλλο μπορεί να ανήκει σε ένα αλειφατικό παράγωγο (Chen et al, 1998). Ο αζωδεσμός θεωρείται το πιο ασταθές τμήμα ενός αζωχρώματος. Υφίσταται πολύ εύκολα ενζυματική, θερμική και φωτοχημική κατάλυση. Η αναγωγική διάσπαση του αζωδεσμού οδηγεί σε μοριακό διαχωρισμό και στην εκπομπή των αμινών από τις οποίες προέρχεται το αζώχρωμα (Øllgard et al, 1998).

Τα αζωχρώματα μπορούν να έχουν μια ή παραπάνω αζωομάδα. Τα αζωχρώματα με μία αζωομάδα ονομάζονται μόνο-άζω, με δύο ονομάζονται δι-άζω, με τρία τρι-άζω και πολυ-άζω όταν έχουν παραπάνω από τρεις. Τα πιο εμπορικά σημαντικά είναι τα μόνο- και δι-αζωχρώματα.

Η ομαδοποίηση των βαφών βασίζεται στον τρόπο που χρωματίζουν ή στις κύριες δομικές ομάδες που τις χαρακτηρίζουν (Banat et al, 1996). Έτσι υπάρχουν τα:

- όξινα (acid)
- βασικά (basic)

- διασποράς (disperse)
- άμεσα (direct)
- πρόστυψης (mordant)
- ενεργά (reactive)
- διαλυτικά (solvent)

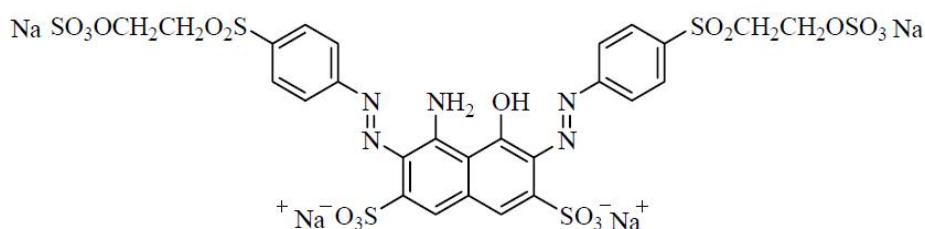
Τα όξινα, βασικά, άμεσα και ενεργά είναι ιοντικά χρώματα ενώ τα διαλυτικά και τα πρόστυψης είναι μη ιοντικά χρώματα (Øllgard et al, 1998).

2.6.1. Χημικώς ενεργά χρώματα

Τα ενεργά χρώματα είναι μία ομάδα αζωχρωμάτων που σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τις ίνες που χρωματίζουν πχ. βαμβάκι, τεχνητό μετάξι, μάλλινο, μετάξι και νάιλον. Το μόριο τους περιέχει συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να υφίστανται προσθετικές ή εναλλακτικές αντιδράσεις με τις $-OH$, $-SH$ και $-NH_2$ ομάδες των ινών. Υδρολύονται σε ένα αρκετά μεγάλο βαθμό και ένα από τα χαρακτηριστικά τους είναι ότι τα αρωματικά τους τμήματα περιέχουν σουλφονικές ομάδες. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ενεργά χρώματα είναι μία από τις πιο σημαντικές ομάδες για την βαφή των υφασμάτων (Øllgard et al, 1998). Περίπου ένα ποσοστό ίσο με το 50% των ενεργών χρωμάτων χάνεται μέσω υδρόλυσης κατά τις διαδικασίες της κλωστοϋφαντουργικής βιομηχανίας (Zollinger, 2003).

2.6.2. Reactive black 5

Το ενεργό χρώμα το οποίο χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι το Reactive Black 5 ή Remazol Black B. Το χρώμα αυτό είναι δι-αζώχρωμα δηλαδή έχει δύο αζωομάδες (Εικόνα 2-6). Το χρώμα αυτό συναντάται σε ποσότητες μεγαλύτερες από όλα τα αζωχρώματα.



Remazol Black B, C.I. Reactive Black 5
Εικόνα 2-6: Χημική δομή Reactive Black 5

Μερικά από τα φυσικά χαρακτηριστικά του Reactive Black 5 παρατίθενται στον Πίνακα 2-1.

Μοριακό Βάρος	Σημείο Τήξης	Σημείο Βρασμού	Διαλυτότητα στο νερό
991.83	350 °C	1,309 °C	98,590 mg/L

Πίνακας 2-1: φυσικά χαρακτηριστικά του Reactive Black 5

2.6.3. Τοξικότητα Reactive black 5

Το Reactive Black 5 έχει μελετηθεί για πρόκληση παρενεργειών στην υγεία πειραματόζων και έχει βρεθεί αρνητικό. Το LD₅₀ που μας παρέχει τον δείκτη τοξικότητας έχει βρεθεί μεγαλύτερο από τα 14000 mg/kg βάρος σώματος και η συγκεκριμένη βαφή δεν προκαλούσε ερεθισμό στο δέρμα ή τα μάτια. Ωστόσο έχουν παρατηρηθεί μερικές περιπτώσεις αλλεργικών αντιδράσεων.

Έχει μικρή πιθανότητα να επιδράσει τοξικά σε υδρόβιους οργανισμούς (για τα ψάρια 100-500 mg/L, για τα βακτήρια EC₅₀ > 2,000 mg/L) όπως και το υδρολυμένο χρώμα (για τα ψάρια LC₅₀ > 500 mg/L, *Daphnia Magna* EC₅₀ (48h) > 128 mg/L) (Hunger and Jung, 1991). Υπάρχουν πολύ λίγες πληροφορίες για την τοξικότητα των υδρολυμένων ενεργών χρωμάτων, αλλά η έλλειψη της ικανότητάς τους να αντιδρούν με διάφορες ομάδες ζωτικών οργανικών υλικών, όπως οι πρωτεΐνες και το DNA, μειώνει την πιθανότητα του κινδύνου σημαντικά (ETAD, 1991).

2.6.4. Χαρακτηριστικά αζωχρωμάτων

Η αλληλεπίδραση της χρωμοφόρας ομάδας με τον αρωματικό δακτύλιο δημιουργεί και το λαμπερό χρώμα των αζωχρωμάτων. Τα συνθετικά αζωχρώματα συγκρινόμενα με τα φυσικά, παρουσιάζουν πολύ πιο αποτελεσματικές και χρήσιμες τεχνικές ιδιότητες όπως για παράδειγμα η μεγαλύτερη αντίσταση στο φως.

Η χημική τους ποικιλία επιτρέπει την παραγωγή ενός μεγάλου φάσματος από αποχρώσεις κυρίως στην κλίμακα του κόκκινου. Ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι ότι κανένα από τα αζωχρώματα δεν είναι πράσινο (Øllgaard et al, 1998). Τα περισσότερα από τα αζωχρώματα είναι διαλυτά στο νερό και χρωματίζουν διάφορα υποστρώματα,

προσαρτώντας φυσικώς σε αυτά. Η προσάρτηση μπορεί να οφείλεται σε προσρόφηση ή σε μηχανική προσκόλληση. Περίπου το 60-70% των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, είναι αζωχρώματα. Επίσης, παραπάνω από το 50% της παγκόσμιας παραγωγής οργανικών βαφών είναι βαφές υφασμάτων (Zollinger, 2003).

2.6.5. Χρησιμότητα αζωχρωμάτων

Οι συνθετικές αυτές βαφές χρησιμοποιούνται για τον χρωματισμό πλαστικών, δερμάτων, καλλυντικών, φαγητών, χαρτιού, κεριών, συνθετικών και φυσικών ινών υφασμάτων, για την κατασκευή βερνικιών καθώς και σαν συστατικά στα φάρμακα για την καταπολέμηση βακτηριακών μολύνσεων. Έτσι έχουν ένα ευρύ πεδίο βιομηχανικών εφαρμογών (Øllgard et al, 1998).

2.6.6. Τοξικότητα αζωχρωμάτων

Τα αζωχρώματα παρουσιάζουν μία πολύ ευρεία ποικιλία τοξικολογικών ιδιοτήτων. Τα περισσότερα από αυτά (όλα τα συνθετικά αζωχρώματα) σχετίζονται με τον ανθρώπινο καρκίνο ωστόσο μερικά από αυτά δεν είναι καρκινογόνα.

Ο αζωδεσμός των αζωχρωμάτων μπορεί να υποστεί μεταβολικό διαχωρισμό ελευθερώνοντας αρωματικές αμίνες. Από αυτές, 22 αμίνες αναγνωρίζονται ως πιθανώς καρκινογενείς προς τον άνθρωπο και/ή μερικές από αυτές έχουν επιδείξει καρκινογόνα συμπεριφορά σε πειραματόζωα. Η τοξικότητα των αζωχρωμάτων οφείλεται λοιπόν κυρίως στην τοξικότητα των αμινών από τις οποίες προέρχονται. Οι αρωματικές αμίνες αποτελούν μία από τις πρώτες τάξεις οργανικών ενώσεων των οποίων οι δομικές και μοριακές βάσεις για καρκινογεννητικότητα είναι πολύ καλά γνωστές. Παρόλο που η κύρια πηγή αρωματικών αμινών είναι ο μεταβολικός διαχωρισμός των αζωχρωμάτων, μπορούν επίσης να παρουσιαστούν και σαν ακαθαρσίες στα αζωχρώματα (Øllgard et al, 1998). Έκθεση στις αρωματικές αμίνες μπορεί να προκαλέσει μεθεμογλομπινεμία (methemoglobinemia). Οι αμίνες δεσμεύουν το οξυγόνο του αίματος, οπότε προκύπτουν συμπτώματα όπως κυάνωση των χειλιών και της μύτης, αδυναμία και ζαλάδα (Παπαδάμ, 2004).

Έχουν παρατηρηθεί κάποιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, όταν ο δείκτης τοξικότητας LD₅₀ ήταν μεταξύ 250 και 2000 mg/kg βάρος σώματος. Λίγα αζωχρώματα βρέθηκαν να έχουν δείκτη τοξικότητας LD₅₀<250 mg/kg βάρος σώματος (οξεία

τοξικότητα με την κατάποση και ερεθισμός με την επαφή στο δέρμα) (Øllgard et al, 1998).

2.6.7. Διάθεση στο περιβάλλον

Τα αζωχρώματα μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον απευθείας από τις μονάδες παραγωγής τους, αλλά η βασική ροή ξεκινά από τη χρήση τους σε δευτερεύουσες βιομηχανικές μονάδες, όπως η υφαντουργία, η βιομηχανία χαρτιού, δέρματος, πλαστικών, τροφίμων και φαρμάκων, αλλά και κατά την παραγωγή μπογιών και βερνικιών. Επίσης, διαφυγή προς το περιβάλλον μπορεί να γίνει κατά τη χρήση των τελικών προϊόντων (υφάσματα, μπογιές, βερνίκια) σε βιομηχανίες ή νοικοκυριά αλλά και κατά την επεξεργασία με συμβατικές μεθόδους. Εξαιτίας της υψηλής τους διαλυτότητας στο νερό, μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις από ρέματα ή ποτάμια. Σημαντικές ποσότητες αζωχρωμάτων εισάγονται στο περιβάλλον από τις χωματερές όπου καταλήγουν τα συγκεκριμένα υλικά μετά το τέλος της χρήσης τους (Pinheiro, 2004). Η λίπανση της αγροτικής γης με ίλυ που περιέχει αζωχρώματα οδηγεί στη ρύπανση του εδάφους και του υπόγειου νερού (Παπαδάμ, 2004). Τουλάχιστον 15% των αζωχρωμάτων απελευθερώνονται σαν ρυπαντές στο περιβάλλον.

Ειδικότερα, η υφαντουργία περιλαμβάνει αρκετές διαδικασίες όπως την λεύκανση, το ξέπλυμα, το τρίψιμο, την επεξεργασία των ινών και το βάψιμο που δημιουργούν μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων. Αυτές οι εκροές περιέχουν διάφορες συστατικές ουσίες με σχετικά χαμηλές τιμές του BOD και υψηλές τιμές COD (Mantzavinos and Psillakis, 2004).

Στη βιομηχανία υφασμάτων κατευθύνονται περίπου τα 2/3 της αγοράς χρωμάτων ενώ υπολογίζεται ότι το 12% των αζωχρωμάτων που χρησιμοποιούνται εκεί καταλήγει στα υγρά απόβλητα. Οι συγκεντρώσεις που συναντώνται στις εκροές των υφαντουργείων κυμαίνονται από 5 έως 1500 mg/L λόγω της ανεπαρκούς προσρόφησης τους στα υφάσματα. (Παπαδάμ, 2004).

2.6.8. Απομάκρυνση από το περιβάλλον

Εξαιτίας της σταθερότητας και του μεγάλου ποσοστού σε οργανικό υλικό που παρουσιάζουν τα σύγχρονα συνθετικά χρώματα υφασμάτων οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας κρίνονται αναποτελεσματικές για την αποδόμηση και τον αποχρωματισμό

τους. Μερικές από τις φυσικές, χημικές και βιολογικές επεξεργασίες που χρησιμοποιούνται είναι: προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση, ιοντοανταλλαγή σε συνθετικές προσροφητικές ρητίνες, οξείδωση με όζον και χλώριο, ηλεκτροχημική οξείδωση, κροκίδωση και η συσσωμάτωση με μετέπειτα καθίζηση ή με επίπλευση, αναγωγικός μοριακός διαχωρισμός, αερόβια και αναερόβια βιολογική επεξεργασία. Έχει παρατηρηθεί ότι στην αερόβια βιολογική επεξεργασία συμβαίνει πολύ μικρή βιοαποδόμηση του χρώματος και ο αποχρωματισμός που συμβαίνει οφείλεται στην προσρόφηση του χρώματος στην ενεργό ίλυ. Οι προαναφερόμενες τεχνικές είναι μη καταστροφικές, μιας και απλά μεταφέρουν την ρύπανση από τη μία φάση στην άλλη. Η μετεπεξεργασία που απαιτείται για τη στερεή φάση καθιστά τις φυσικές μεθόδους ασύμφορες οικονομικά (Reife and Freeman, 1996).

Σαν καταλληλότερος μηχανισμός επεξεργασίας και απομάκρυνσης των αποβλήτων που περιέχουν αζωχρώματα θεωρείται η ετερογενής φωτοκατάλυση καθώς πετυχαίνει σε ένα μεγάλο βαθμό τον καθαρισμό των οργανικών υλικών των αποβλήτων και συγχρόνως αποτελεί μια πολύ συμφέρουσα οικονομικά λύση. Επιπλέον, ο καταλύτης δεν κοστίζει πολύ, διατίθεται στην αγορά σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές, είναι μη τοξικός και φωτοχημικά σταθερός. (Konstantinou et al., 2004; Parsons, 2004).

2.7. Επίδραση αερισμού

Η ανεπιθύμητη επανασύνδεση του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στην προσροφητικότητα του καταλύτη. Με την παρουσία ενός κατάλληλου δέκτη ηλεκτρονίων παράγονται επιπλέον ρίζες και οξειδωτικά οπότε αυξάνεται ο ρυθμός οξείδωσης των ενδιάμεσων προϊόντων (Velegaki et al., 2005 ; Konstantinou et al., 2004).

Το μοριακό οξυγόνο αποτελεί τέτοιου είδους δέκτη ηλεκτρονίων και αποτρέπει την επανασύνδεση του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων, και προωθώντας παράλληλα την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου οι οποίες έχουν ιδιαίτερη οξειδωτική επίδραση. Επομένως το μοριακό οξυγόνο επενεργεί αποδοτικά στην φωτοοξειδωτική επεξεργασία των οργανικών ρύπων υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (Παπαδάμ, 2005).

3. Πειραματικό μέρος

3.1. Απόβλητο

Από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούν τα υγρά απόβλητα βαφείων είναι τα υπολείμματα χρώματος που φέρουν αυτά καθώς απορρίπτονται στο περιβάλλον. Συνεπώς, πέρα από τους υπόλοιπους ρύπους που πρέπει να απομακρυνθούν, αυτό που προέχει είναι η απομάκρυνση του χρώματος από τα απόβλητα. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκε ένα συνθετικό απόβλητο βαφείου (Πίνακας 3-1) με το ίδιο περιεχόμενο σε χρώμα με ένα πραγματικό απόβλητο βαφείου έτσι ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά των συγκεκριμένων χρωμάτων κατά την ηλεκτρολυτική τους επεξεργασία και οι ρυθμοί απομάκρυνσης αυτών από το υγρό απόβλητο.

Συστατικό	Συγκέντρωση C (mg/L)
Remazol Black B	159.0
Remazol Red RB	37.3
Remazol Golden Yellow RNL	20.3
Cibacron Black WNN	94.2
Cibacron Red FN-R	0.1
Cibacron Blue FN-G	0.6
Drimaren Red K-8B	6.7
Drimaren Scarlet K-2G	9.4
Drimaren Yellow K-2R	12.1
Drimaren Navy K-BNN	5.6
Drimaren Yellow K-4G	12.0
Drimaren Orange X-3LG	0.1
Drimaren Blue X-3LR	0.05
Drimaren Violet K-2RL	0.3
Drimaren Red K-4BL	0.4
Drimaren Blue K-2RL	2.6
Na ₂ SO ₄	5500
Na ₂ CO ₃	440
NaOH	110
COD	404

Πίνακας 3-1:Σύσταση του αποβλήτου

3.2. Δειγματοληψία

Δείγματα λαμβάνονται στην αρχή του κάθε πειράματος, κατά τη διάρκεια και στο τέλος. Οι χρονικές στιγμές που λαμβάνονταν τα δείγματα στα πειράματα με τεχνητή ακτινοβολία ήταν: 0 sec μετά την ανάμειξη, 30 sec, 60 sec, 120 sec, 180 sec. Στα πειράματα ηλιακής ακτινοβολίας γινόταν στα: 0 sec μετά την ανάμειξη και ανά μία ώρα μέχρι το πέρας το πειράματος. Οι ποσότητες των δειγμάτων ήταν περίπου 5 mL.

Φυγοκέντρωση: Κατά την δειγματοληψία των δειγμάτων του εκάστοτε πειράματος, στα φιαλίδια ο καταλύτης αιωρούνταν στο διάλυμα. Το γεγονός αυτό καθιστούσε εξαιρετικά δύσκολη την ασφαλή μέτρηση των δειγμάτων για τον αποχρωματισμό και το COD . Απαραίτητη λοιπόν διαδικασία ήταν η φυγοκέντρωση, όπου μετά το τέλος αυτής λαμβάνονταν δείγματα ικανά ώστε να δώσουν ασφαλή συμπεράσματα. Τα δείγματα τοποθετούνταν σε μικρά φιαλίδια των 4 mL και φυγοκεντρήστηκαν με την συσκευή Centrifuge 5415D (Eppendorf) (Εικόνα 3-1).



Εικόνα 3-1: Συσκευή Φυγοκέντρωσης Centrifuge 5415D της Eppendorf

Μέτρηση ηλιακής ακτινοβολίας: Το ποσό της ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας ορατής ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός μετρήθηκε με το ακτινόμετρο 764 Environmental Monitor (ELSEL).

Ζύγιση: Όλα τα στερεά ζυγίστηκαν σε ζυγό SBC21 (SCALTEC) με μέγιστο βάρος του ζυγού 80/220 gr και ελάχιστο βάρος 0.001 gr.

3.3. Πειράματα UV φωτοκατάλυσης

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το συνθετικό απόβλητο βαφείου σε όγκους που απαιτούσε η κάθε διαδικασία καθώς και διαφορετικών τύπων λαμπτήρα. Η ακτινοβολία γινόταν με λάμπες υδραργύρου: τεχνητού ηλιακού φωτός, UV ισχύος 9 Watt και ισχύος 400 W, με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 χωρίς αλλαγή του αρχικού pH (6.78). Όπου χρειάστηκε το αρχικό pH μετατοπίστηκε στην τιμή 11.16 χρησιμοποιώντας διάλυμα NaOH 2M.

Το απόβλητο τοποθετούνταν σε φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα της εταιρείας Ace (εικόνα 3-2) και μετά πάνω στο μηχανισμό ανάδευσης. Στη συνέχεια ζυγιζόταν η κατάλληλη ποσότητα καταλύτη TiO_2 σε anatase μορφή, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση. Η ζύγιση πραγματοποιούνταν στο ζυγό SBC 21.



Εικόνα 3-2: Αντιδραστήρας φωτοκατάλυσης α) Σύστημα Ψύξης με νερό βρύσης β) Θερμόμετρο
γ) Σύστημα Αερισμού δ) Μηχανισμός Ανάδευσης ε) Τροφοδοσία Λάμπας

Ο καταλύτης και το απόβλητο αναδεύονταν μαγνητικά για 30 λεπτά χωρίς ακτινοβολία στο σκοτάδι (η συσκευή είχε τυλιχτεί με αλουμινόχαρτο), για να εξασφαλιστεί η προσρόφηση των οργανικών συστατικών στην επιφάνεια του καταλύτη. Μετά το πέρας των 30 λεπτών και εφόσον είχε επιτευχθεί η ομογενοποίηση ενεργοποιούνταν ανάλογα με την πειραματική διαδικασία η εκάστοτε λάμπα ακτινοβολίας, όπου η ακτινοβολία είχε διάρκεια 3 ωρών. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων περιεχόταν αέρας στην διαδικασία. Μετά το πέρας των 3 ωρών απενεργοποιούνταν η ακτινοβολία (Εικόνα 3-3).



Εικόνα 3-3:Συσκευή Ace Glass μετά το πείραμα

3.4. Πειράματα με ηλιακή ακτινοβολήση

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ο όγκος του αποβλήτου που χρησιμοποιήθηκε ήταν 160 mL και τοποθετούνταν σε γυάλινες κωνικές φιάλες διαπερατές από την ηλιακή ακτινοβολία. Αρχικά τοποθετούνταν η εκάστοτε ποσότητα καταλύτη TiO_2 ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη συγκέντρωση σε κάθε κωνική φιάλη, όπου στη συνέχεια αναδεύονταν για 30 λεπτά απουσία φωτός για ομογενοποίηση. Στη συνέχεια εκτίθονταν στην ηλιακή ακτινοβολία με ταυτόχρονη ανάδευση. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν ηλιόλουστες ημέρες μεταξύ 11:00 π.μ και 12:30 μ.μ και η διάρκεια τους ήταν 5 ώρες, στον χώρο του Πολυτεχνείου Κρήτης.

3.5. Αναλυτικές μετρήσεις δειγμάτων

3.5.1. Μέτρηση χρώματος

Στην πραγματικότητα μετρήθηκε το ποσοστό αποχρωματισμού του κάθε δείγματος σε σχέση με το αρχικό δείγμα του πειράματος. Για τις τιμές των δειγμάτων που προσδιορίστηκαν με την φασματοφωτομετρική μέθοδο, η διαδικασία περιελάμβανε:

- i. Αραίωση όλων των δειγμάτων με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:15, δηλαδή σε 100 μL διαλύματος τοποθετούνταν 1400 μL απιονισμένου νερού.
- ii. Τοποθέτηση κυψελίδας με απιονισμένο νερό ως διάλυμα αναφοράς για βαθμονόμηση του οργάνου.
- iii. Εμφάνιση διαγράμματος φάσματος και εύρεση του μήκους κύματος της απορρόφησης στα 598 nm.
- iv. Μέτρηση της απορρόφησης όλων των δειγμάτων και αναγωγή σε ποσοστό αποχρωματισμού.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην φασματοφωτομετρική συσκευή Shimadzu UV 1240 (Εικόνα 3-4).



Εικόνα 3-4: φασματοφωτομετρική συσκευή Shimadzu UV 1240.

3.5.2. Μέτρηση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου – COD

Για τη μέτρηση του COD των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική μέθοδος όπου η διαδικασία περιελάμβανε:

- i. Παρασκευή τυφλού δείγματος, για βαθμονόμηση όλων των δειγμάτων με απιονισμένο νερό και αραίωση 1:2.
- ii. Αραίωση όλων των δειγμάτων με αναλογία 1:2 ή 1:3 με απιονισμένο νερό, ώστε οι τιμές του COD να είναι εντός του ορίου τιμών από 0 έως 1500 mg/L.
- iii. Τοποθέτηση των φιαλιδίων των δειγμάτων στον αντιδραστήρα COD και θέρμανση διάρκειας 2 ωρών στους 150 °C.
- iv. Ψύξη των δειγμάτων σε θερμοκρασία δωματίου.
- v. Ανάλυση των δειγμάτων σε φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 420 nm και επιλογή προγράμματος 430.

Χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρας COD, COD Reactor HACH, model 45600 (Εικόνα 3-5) και φασματοφωτόμετρο Portable Dataloggin Spectrophotometer HACH DR/2010 (Εικόνα 3-6).



Εικόνα 3-5: Αντιδραστήρας COD Reactor HACH, model 45600



Εικόνα 3-6: Φασματοφωτόμετρο Portable Datalogging Spectrophotometer HACH DR/2010

3.5.3. Μέτρηση pH

Το pH των δειγμάτων ρυθμιζόταν ανάλογα με την πειραματική διαδικασία, μέσω διαλύματος βάσης NaOH 2M (για μείωση pH).

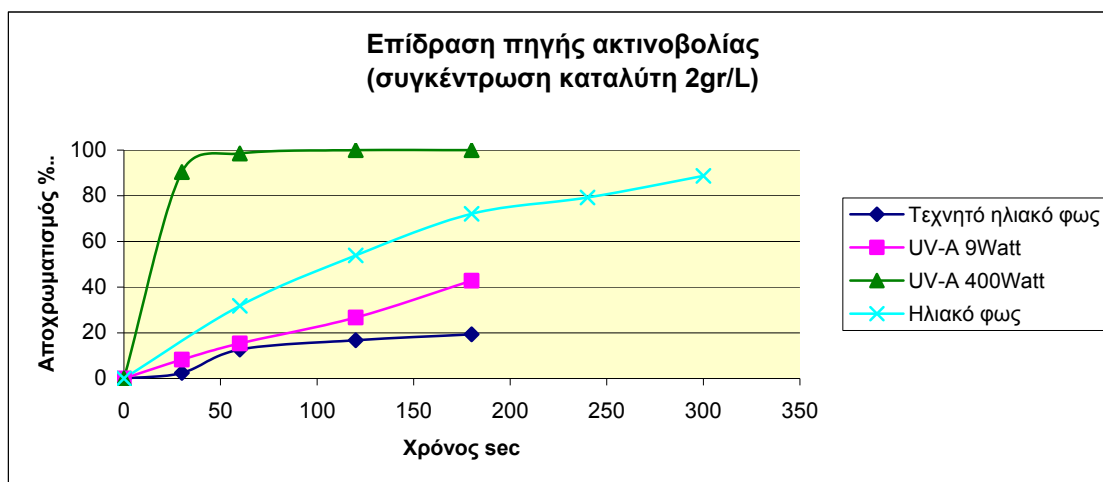
Τα δείγματα μετρήθηκαν με ψηφιακό πεχάμετρο, MP225pH Meter 209 (Mettler Toledo).

4. Αποτελέσματα

4.1. Επίδραση της πηγής ακτινοβολίας στο συνθετικό απόβλητο

Η επίδραση της πηγής ακτινοβολίας στην φωτοκαταλυτική διεργασία είναι σημαντική. Στην συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων η συγκέντρωση του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 2 gr/L TiO_2 και οι πηγές ακτινοβολίας (1) λαμπτήρας τεχνητού ηλιακού φωτός, (2) λαμπτήρας UV-A 9 Watt, (3) 400 Watt και (4) φυσικό ηλιακό φως.

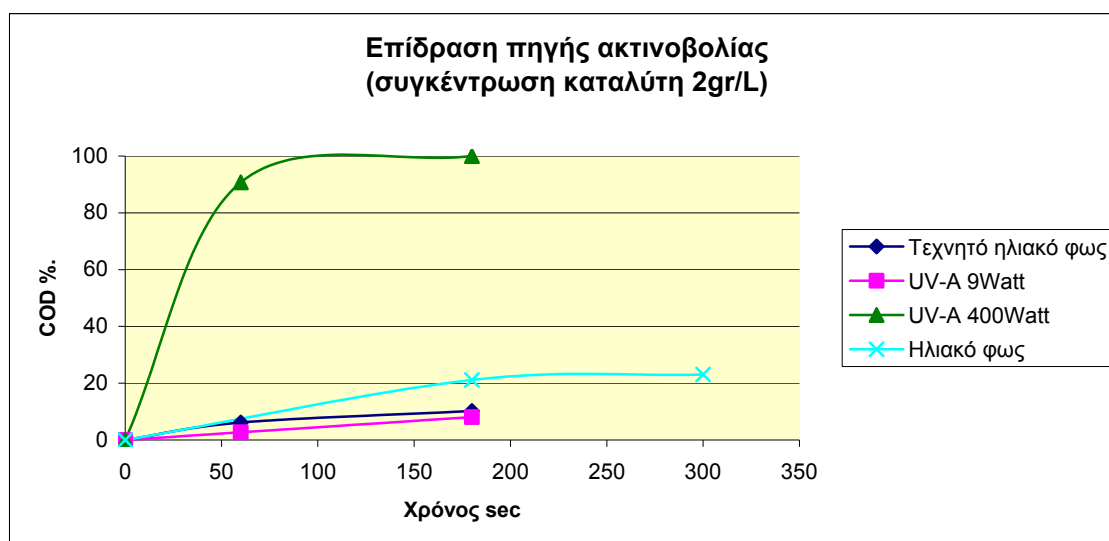
Από το διάγραμμα 4-1 παρατηρείται ότι για συγκέντρωση καταλύτη 2 gr/L TiO_2 σε ακτινοβολία UV-A 400 Watt ο αποχρωματισμός είναι πλήρης σε διάστημα μιας ώρας. Αντίθετα, ο αποχρωματισμός του αποβλήτου με ακτινοβολία με λαμπτήρα UV-A 9 Watt φθάνει στο 43% και λαμπτήρα τεχνητού ηλιακού φωτός στο 19%, σε διάστημα τριών ωρών. Ικανοποιητικά αποτελέσματα προέκυψαν με ακτινοβολία φυσικού ηλιακού φωτός, όπου σε διάστημα τριών ωρών ο αποχρωματισμός φθάνει στο 72% και στο πέρας των πέντε ωρών είναι σχεδόν πλήρης φθάνοντας στο 89%.



Διάγραμμα 4-1: Επίδραση πηγής ακτινοβολίας (συγκέντρωση καταλύτη 2gr/L)

Η επίδραση των διαφορετικών τύπων ακτινοβολίας μελετήθηκε και ως προς την απομάκρυνση του COD όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4-2. Για ακτινοβολία με λαμπτήρα UV-A 400 Watt, η απομάκρυνση ήταν 91% σε διάστημα μιας ώρας. Αντίθετα για ακτινοβολία με λαμπτήρα τεχνητού ηλιακού φωτός και UV-A 9 Watt η απομάκρυνση του COD φθάνει στο 8% σε διάστημα τριών ωρών. Στην φωτοκαταλυτική

δραστηριότητα του αποβλήτου παρουσία ηλιακού φωτός φθάνει στο 21% σε διάστημα τριών ωρών και σε διάστημα πέντε ωρών στο 23%.

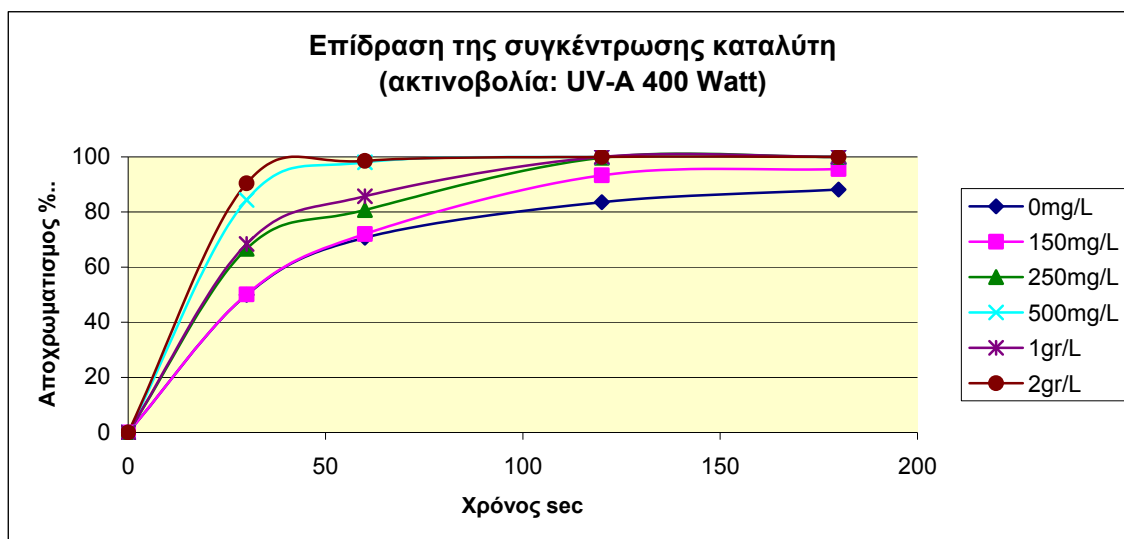


Διάγραμμα 4-2: Επίδραση πηγής ακτινοβολίας (συγκέντρωση καταλύτη 2gr/L)

4.2. Επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη TiO_2 σε ακτινοβολία UV-A 400 Watt στο συνθετικό απόβλητο

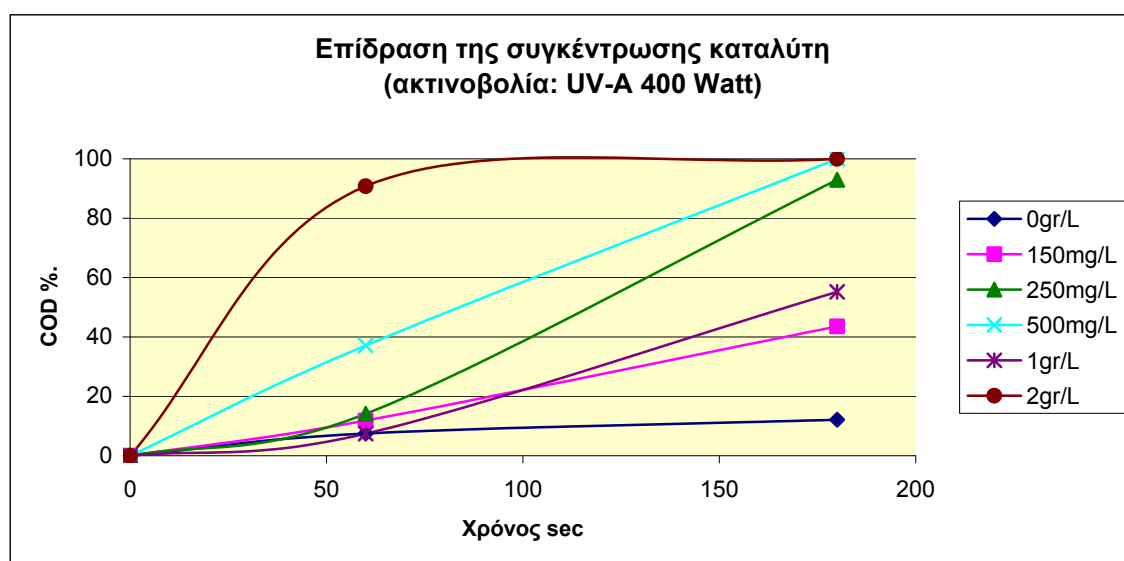
Η επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη TiO_2 στην φωτοκαταλυτική διαδικασία είναι αρκετά σημαντική. Η διάσπαση του αζωχρώματος αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ημιαγωγού, επιβεβαιώνοντας την θετική επίδραση της αύξησης των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη. Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη επιλέγεται με δύο άξονες: την αποφυγή της υπερβολικής δόσης καταλύτη και την βεβαιότητα της πλήρους απορρόφησης των απαιτούμενων φωτονίων από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη για την ενεργοποίηση του.

Κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία του συνθετικού αποβλήτου μελετήθηκε η επίδραση έξι διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλύτη TiO_2 . Από το διάγραμμα 4-3 παρατηρείται ότι ο αποχρωματισμός για τις συγκεντρώσεις 2 gr/L TiO_2 , 1 gr/L TiO_2 , 500 mg/L TiO_2 και 250 mg/L TiO_2 είναι πλήρης σε διαστήματα: μιας ώρας, δύο ωρών, μιας ώρας και δύο ωρών αντίστοιχα. Αντίθετα στις συγκεντρώσεις 150 mg/L TiO_2 και 0 gr/L TiO_2 ο αποχρωματισμός φθάνει στο 96% και 88% αντίστοιχα σε διάστημα τριών ωρών.



Διάγραμμα 4-3: Επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη (ακτινοβολία: UV-A 400 Watt)

Η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων του καταλύτη παρατηρήθηκε και στην απομάκρυνση του COD, διάγραμμα 4-4. Για την συγκέντρωση 2 gr/L TiO_2 η απομάκρυνση ήταν 91% σε διάστημα μιας ώρας. Για την συγκέντρωση 500 mg/L TiO_2 η απομάκρυνση ήταν πλήρης σε διάστημα τριών ωρών. Για την συγκέντρωση 250 mg/L TiO_2 η απομάκρυνση είναι ικανοποιητική σε βαθμό 93% σε διάστημα τριών ωρών. Μικρότερη ποσότητα COD απομακρύνεται για συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 , 1 gr/L, 150 mg/L και 0 gr/L, να φθάνει το 55%, 44% και 12% αντίστοιχα σε διάστημα τριών ωρών.



Διάγραμμα 4-4: Επίδραση της συγκέντρωσης καταλύτη (ακτινοβολία: UV-A 400 Watt)

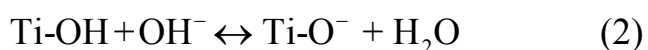
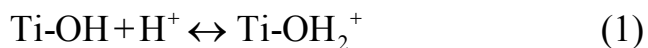
4.3. Επίδραση του pH στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία συνθετικού αποβλήτου

Η μεταβολή του pH αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα στη διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Η μεταβολή στο pH ενός υδατικού διαλύματος επηρεάζει το φορτίο της επιφάνειας του καταλύτη και κατά συνέπεια οι προσροφητικές ικανότητες των μορίων του εξαρτώνται άμεσα από τις αλλαγές αυτές.

Το ισοηλεκτρικό σημείο pH_{zpc} για τον καταλύτη TiO_2 δηλαδή το σημείο αυτό κατά το οποίο η επιφάνεια του καταλύτη δεν έχει ηλεκτρικό φορτίο είναι το σημείο 6. Λόγω του αμφοτερικού χαρακτήρα του διοξειδίου του τιτανίου μπορεί να αναπτύσσεται στην επιφάνεια του είτε θετικό είτε αρνητικό φορτίο. Αλλάζοντας το pH του διαλύματος πάνω ή κάτω από αυτό το σημείο αυτό αλλάζει και ολόκληρη η συμπεριφορά της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, δηλαδή επιταχύνεται ή επιβραδύνεται.

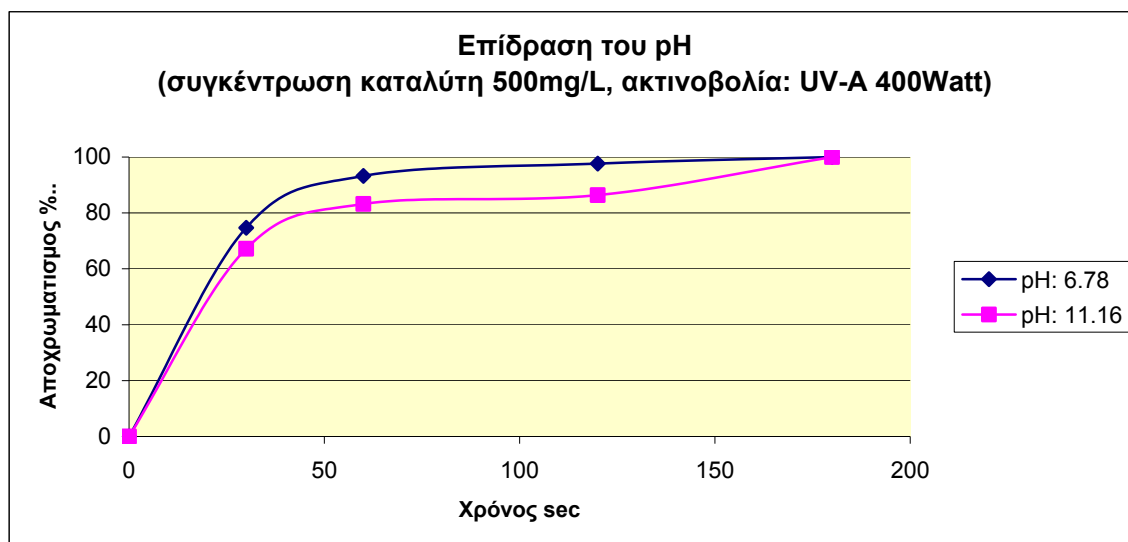
Η επίδραση της μεταβολής του pH σε ένα υδατικό αιώρημα TiO_2 αντικατοπτρίζεται στις αντιδράσεις (1), (2). Στην αντίδραση 1 παρατηρείται ότι σε όξινο pH η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά, ενώ σε αλκαλικό, αντίδραση 2, φορτίζεται αρνητικά.

Εξίσωση 4-1: Η επίδραση της μεταβολής του pH σε ένα υδατικό αιώρημα TiO_2



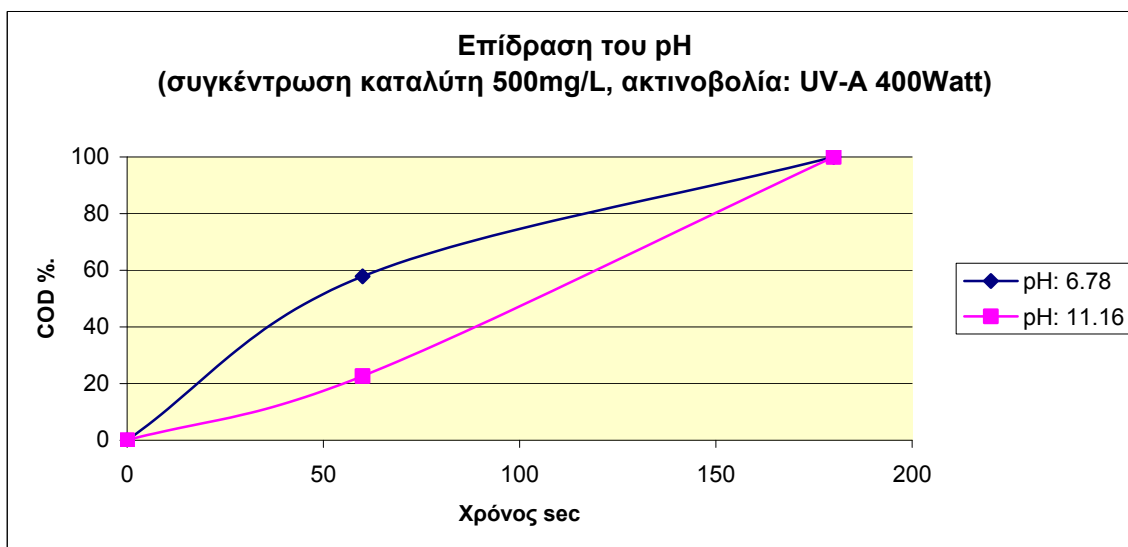
Το φυσικό pH του διαλύματος είναι 6.78, βρίσκεται δηλαδή σε ουδέτερο σημείο. Κατά την πειραματική διαδικασία επιλέγεται συγκέντρωση καταλύτη TiO_2 500 mg/L και ακτινοβολία UV-A 400 Watt. Αρχικά το pH του διαλύματος αφήνεται όπως έχει (pH 6.78) και στην συνέχεια μεταβάλλεται σε pH=11.16 με διάλυμα NaOH 2M.

Στο διάγραμμα 4-5 παρατηρείται αποχρωματισμός στο διάλυμα με pH=6.78 σε βαθμό 98% σε διάστημα 2 ωρών, αντίθετα στο βασικό διάλυμα την ίδια χρονική στιγμή ο αποχρωματισμός φθάνει το 86% όπου και αποχρωματίζεται στις τρεις ώρες ακτινοβολίας. Αυτό συμβαίνει διότι στο βασικό διάλυμα (pH 11.16) το αζώχρωμα δεν προσροφάται εύκολα στην επιφάνεια του καταλύτη ο οποίος βρίσκεται σε αιώρηση.



Διάγραμμα 4-5: Επίδραση του pH (συγκέντρωση καταλύτη 500mg/L, ακτινοβολία: UV-A 400Watt)

Στο διάγραμμα 4-6 παρουσιάζεται η επίδραση του pH στην απομάκρυνση του COD. Στο ουδέτερο διάλυμα (pH=6.78) το ποσοστό απομάκρυνσης του COD σε διάστημα μιας ώρας είναι 58%, αρκετά υψηλό συγκριτικά με του βασικού διαλύματος που στο ίδιο διάστημα είναι 23%. Παρ' όλα αυτά και στις δύο περιπτώσεις το ποσοστό απομάκρυνσης φθάνει το 100% σε διάστημα τριών ωρών.

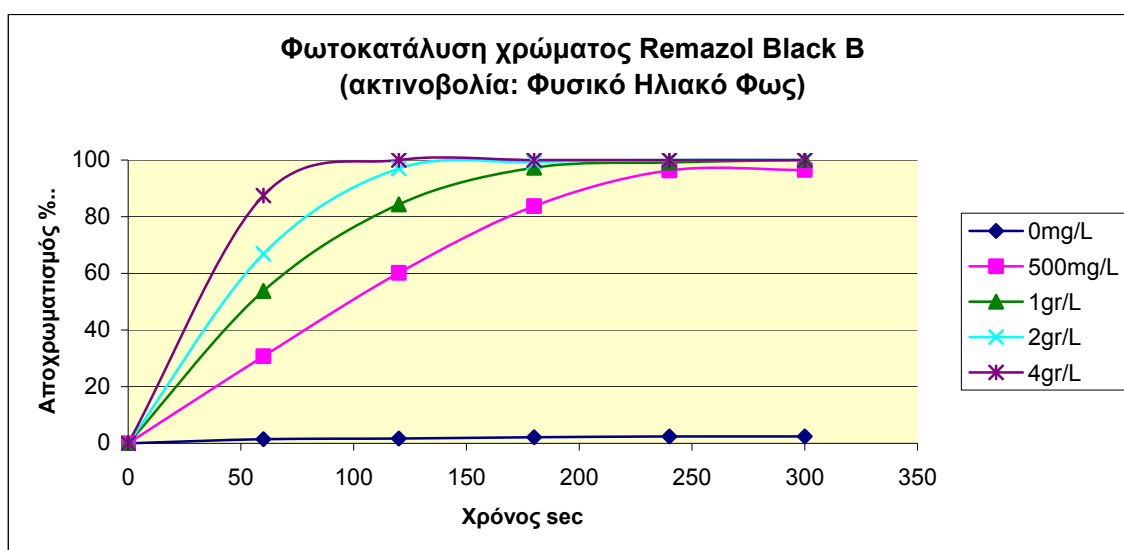


Διάγραμμα 4-6: Επίδραση του pH (συγκέντρωση καταλύτη 500mg/L, ακτινοβολία: UV-A 400Watt)

4.4. Φωτοκατάλυση χρώματος Remazol Black B με χρήση φυσικού ηλιακού φωτός σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας μελετήθηκε η απόδοση του αποχρωματισμού σε διάλυμα χρώματος Remazol Black B, όταν σε αυτό επιδρά ηλιακό φως με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 . Η διάρκεια της διαδικασίας ήταν πέντε ώρες.

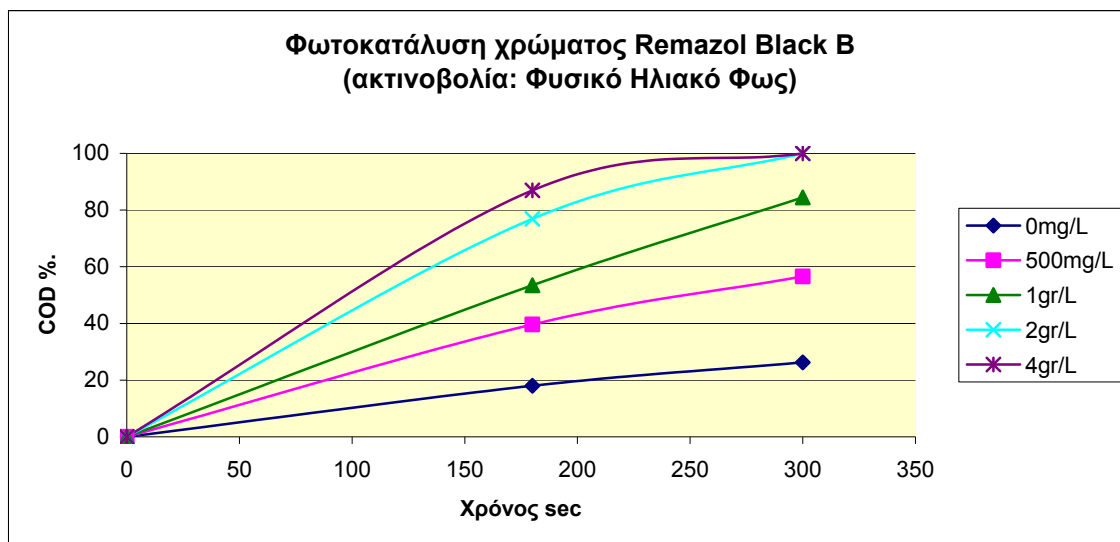
Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 4-7, όπου γίνεται η σύγκριση του αποχρωματισμού στις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Ο αποχρωματισμός στα διαλύματα με συγκεντρώσεις καταλύτη 4 gr/L TiO_2 , 2 gr/L TiO_2 και 1 gr/L TiO_2 ήταν πλήρης σε διάστημα τριών ωρών ενώ στο διάλυμα με 4 gr/L επετεύχθει πλήρης αποχρωματισμός σε διάστημα δύο ωρών. Σχεδόν πλήρης ήταν ο αποχρωματισμός και στο διάλυμα με 500 mg/L TiO_2 φθάνοντας στο 97% σε διάστημα τεσσάρων ωρών όπου και σταθεροποιήθηκε σε αυτήν την τιμή. Αποχρωματισμός δεν πραγματοποιήθηκε στο διάλυμα με συγκέντρωση καταλύτη 0 gr/L TiO_2 φθάνοντας στο 2%.



Διάγραμμα 4-7: Φωτοκατάλυση χρώματος Remazol Black B (ακτινοβολία: Φυσικό Ηλιακό Φως)

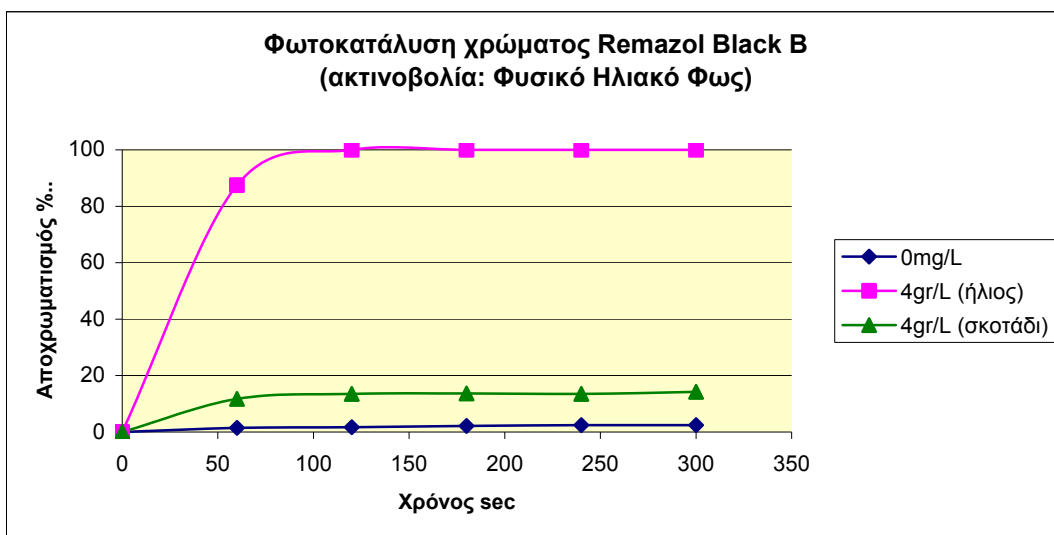
Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη σε ακτινοβόληση φυσικού ηλιακού φωτός παρατηρήθηκε και στην απομάκρυνση του COD, διάγραμμα 4-8. Σε συγκεντρώσεις καταλύτη 4 gr/L TiO_2 και 2 gr/L TiO_2 η απομάκρυνση ήταν πλήρης σε

διάστημα πέντε ωρών. Σε συγκεντρώσεις καταλύτη 1 gr/L TiO_2 , 500 mg/L TiO_2 και 0 ,g/L TiO_2 η απομάκρυνση έφθασε στο 84%, 57% και 26% αντίστοιχα.



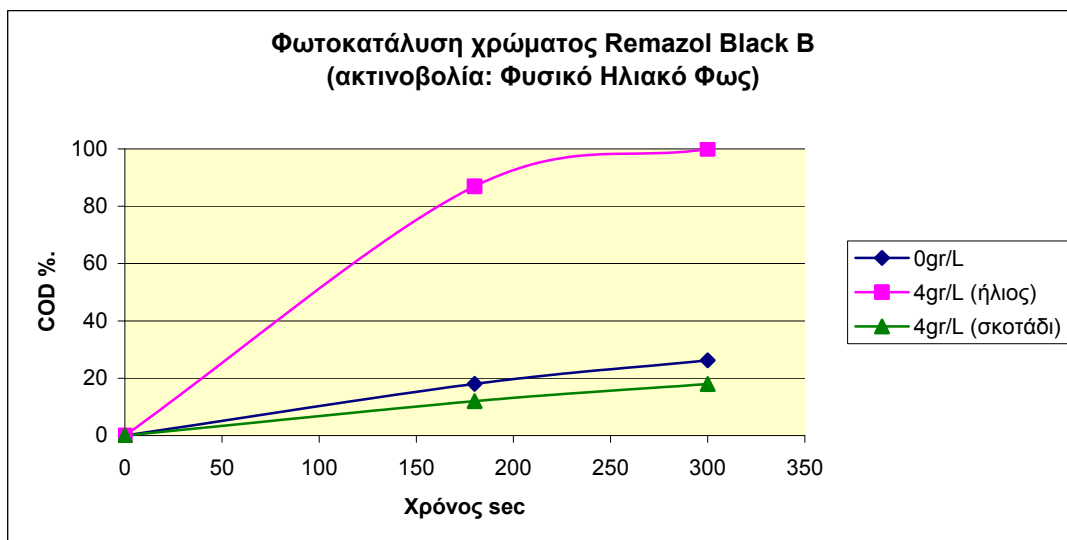
Διάγραμμα 4-8: Φωτοκατάλυση χρώματος Remazol Black B (ακτινοβολία: Φυσικό Ηλιακό Φως)

Στις ίδιες συνθήκες μελετήθηκε η επίδραση του καταλύτη σε συνθήκες απουσίας φωτός. Τα αποτελέσματα του αποχρωματισμού φαίνονται στο διάγραμμα 4-9. Ο αποχρωματισμός σε διάλυμα συγκέντρωσης 4 gr/L TiO_2 ήταν πλήρης σε διάστημα δυο ωρών και μέχρι το πέρας της διαδικασίας. Ο αποχρωματισμός του διαλύματος με συγκέντρωση 4 gr/L TiO_2 και συνθήκες απουσίας ηλιακού φωτός σταθεροποιήθηκε στο 14% σε διάστημα δυο ωρών. Αντίθετα στο διάλυμα με συγκέντρωση καταλύτη 0 gr/L TiO_2 (όπως έχουμε αναφερθεί) έφθασε στο 2% σε διάστημα 5 ωρών.



Διάγραμμα 4-9: Φωτοκατάλυση χρώματος Remazol Black B (ακτινοβολία: Φυσικό Ηλιακό Φως)

Ίδια συγκριτική διαδικασία ακολουθήθηκε και για την μέτρηση του ποσοστού απομάκρυνσης COD, διάγραμμα 4-10. Στο διάλυμα συγκέντρωσης 4gr/L TiO_2 με ακτινοβολία φυσικού ηλιακού φωτός η απομάκρυνση ήταν πλήρης σε διάστημα πέντε ωρών. Αντίθετα στα διαλύματα συγκέντρωσης 4gr/L TiO_2 απουσία ηλιακού φωτός και 0 gr/L TiO_2 η απομάκρυνση ήταν 18% και 26% αντίστοιχα.

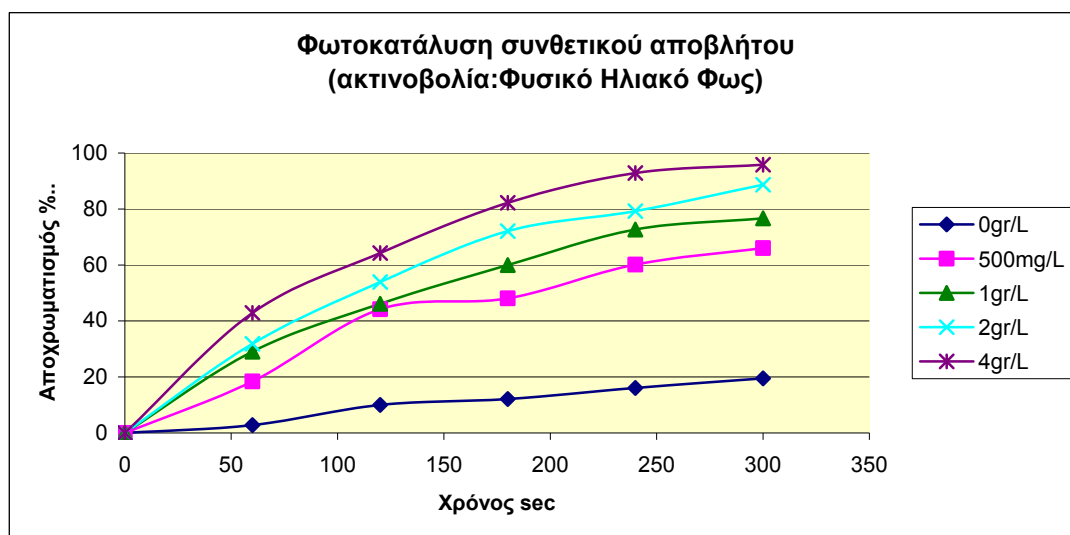


Διάγραμμα 4-10: Φωτοκατάλυση χρώματος Remazol Black B (ακτινοβολία: Φυσικό Ηλιακό Φως)

4.5. Φωτοκατάλυση συνθετικού αποβλήτου με χρήση φυσικού ηλιακού φωτός σε διάφορες συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2

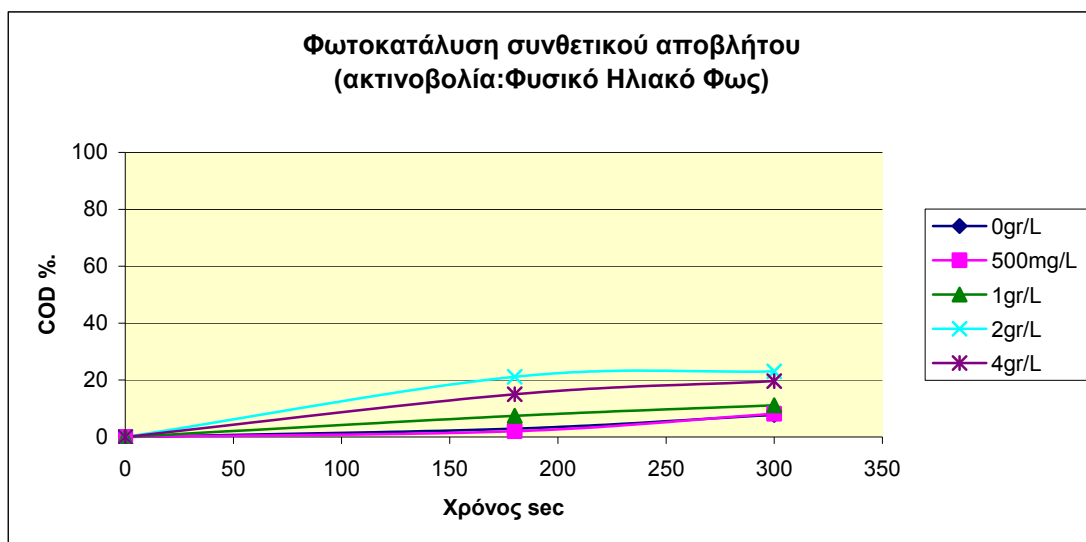
Κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας μελετήθηκε η απόδοση του αποχρωματισμού στο συνθετικό απόβλητο, όταν σε αυτό επιδρά ηλιακό φως με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη TiO_2 . Η διάρκεια της διαδικασίας ήταν πέντε ώρες.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 4-11, όπου γίνεται η σύγκριση του αποχρωματισμού στις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Ο αποχρωματισμός στα διαλύματα με συγκεντρώσεις 4 gr/L TiO_2 , 2 gr/L TiO_2 , 1gr/L TiO_2 και 500 mg/L TiO_2 ήταν 96%, 89%, 77% και 66% αντίστοιχα, σε διάστημα πέντε ωρών. Ο αποχρωματισμός κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα, όπου η συγκέντρωση καταλύτη ήταν 0 gr/L TiO_2 .



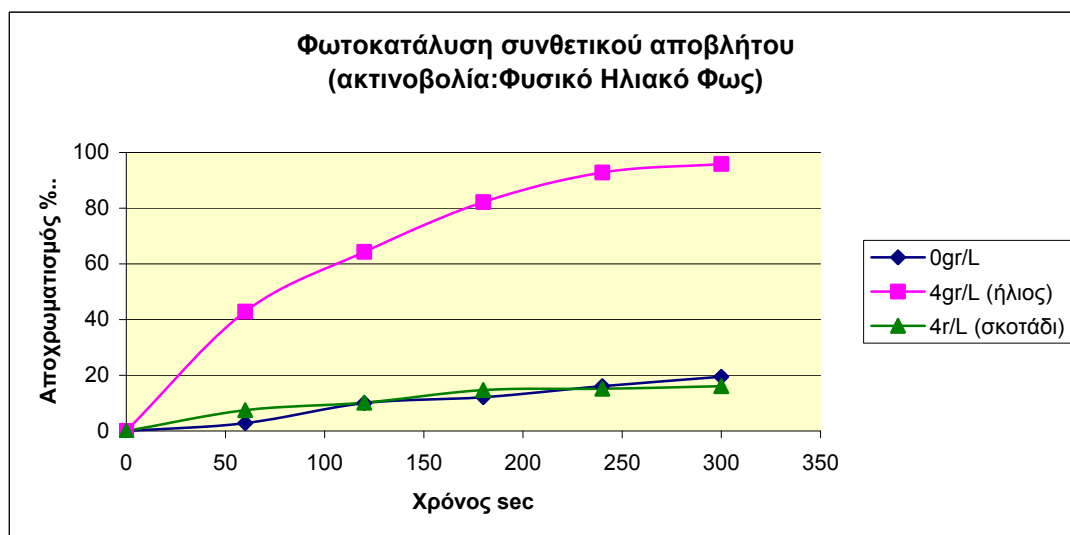
Διάγραμμα 4-11: Φωτοκατάλυση συνθετικού αποβλήτου (ακτινοβολία:Φυσικό Ηλιακό Φως)

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη σε ακτινοβόληση φυσικού ηλιακού φωτός παρατηρήθηκε και στην απομάκρυνση του COD, διάγραμμα 4-12, αν και αυτή κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα. Στα διαλύματα συγκέντρωσης 4 gr/L TiO_2 και 2 gr/L TiO_2 έφθασε στο 20% και 23% αντίστοιχα. Αντίθετα στα διαλύματα συγκέντρωσης 1 gr/L TiO_2 , 500 mg TiO_2 και 0 gr/L TiO_2 έφθασε στα 11%, 8% και 8% αντίστοιχα.



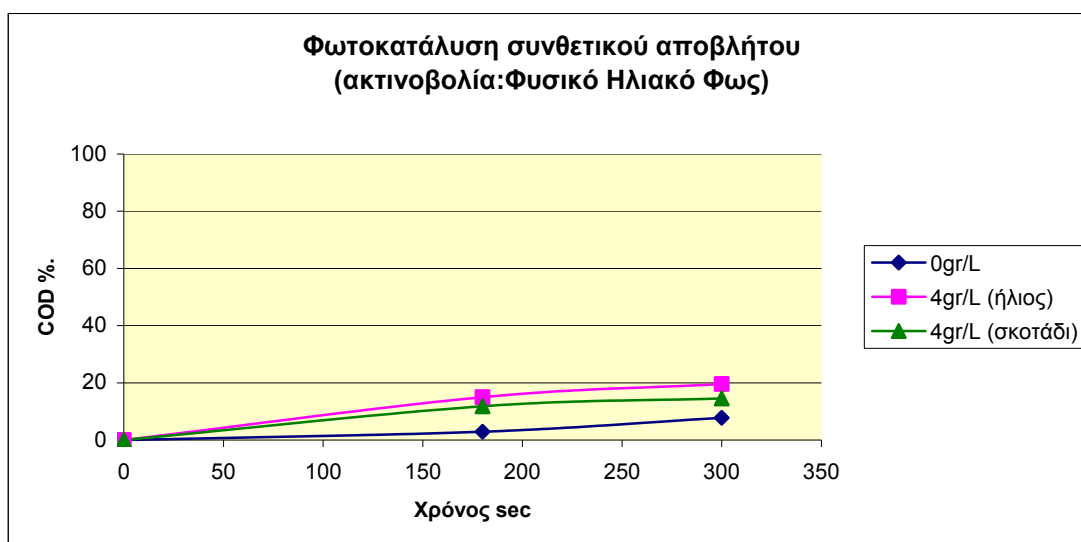
Διάγραμμα 4-12: Φωτοκατάλυση συνθετικού αποβλήτου (ακτινοβολία: Φυσικό Ηλιακό Φως)

Στις ίδιες συνθήκες μελετήθηκε η επίδραση του καταλύτη σε συνθήκες απουσίας φωτός. Τα αποτελέσματα του αποχρωματισμού φαίνονται στο διάγραμμα 4-13. Ο αποχρωματισμός σε διάλυμα συγκέντρωσης 4 gr/L TiO_2 έφθασε στο 96% σε διάστημα πέντε ωρών. Οι τιμές αποχρωματισμού σε διάλυμα συγκέντρωσης 4 gr/L TiO_2 απουσία ηλιακού φωτός κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα με το διάλυμα συγκέντρωσης 0 gr/L TiO_2 . Οι τιμές ήταν 16% και 19% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4-13: Φωτοκατάλυση συνθετικού αποβλήτου (ακτινοβολία: Φυσικό Ηλιακό Φως)

Ίδια συγκριτική διαδικασία ακολουθήθηκε και για την μέτρηση του ποσοστού απομάκρυνσης COD, διάγραμμα 4-14. Στο διάλυμα συγκέντρωσης 4 gr/L TiO_2 με φυσική ηλιακή ακτινοβολία η απομάκρυνση ήταν 20% σε διάστημα πέντε ωρών. Σε χαμηλά επίσης επίπεδα κυμάνθηκαν και τα διαλύματα 4 gr/L TiO_2 απουσία ηλιακού φωτός και 0 gr/L TiO_2 φθάνοντας στο 15% και 8% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4-14: Φωτοκατάλυση συνθετικού αποβλήτου (ακτινοβολία: Φυσικό Ηλιακό Φως)

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική επεξεργασία και οι συνθήκες που την ευνοούν. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι τα εξής:

- Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία με χρήση τεχνητής ακτινοβολίας UV-A επιφέρει πλήρη αποχρωματισμό και πλήρη μείωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) των αποβλήτων υφαντουργίας που περιέχουν ενεργές χρωστικές ουσίες, ανόργανα και διάφορα οργανικά συστατικά. Η απόδοση της επεξεργασίας εξαρτάται από τις συνθήκες διενέργειας της και οι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι το είδος της πηγής ακτινοβολίας, η συγκέντρωση του καταλύτη TiO_2 (Degussa P25), η ρύθμιση του pH του διαλύματος.

- ii. Μελετήθηκε διεξοδικά ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται το καταλυτικό σύστημα TiO_2 /χρωστική από το είδος της ακτινοβολίας. Η απόδοση ενός τέτοιου συστήματος επηρεάζεται σημαντικά ανάλογα με το εάν η φωτεινή ακτινοβολία είναι υπεριώδης (UV) ή ηλιακή (solar). Ο αποχρωματισμός που επιτυγχάνεται με χρήση UV ακτινοβολίας είναι ικανοποιητικός και πλήρης σε ορισμένες συνθήκες. Ικανοποιητικά αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στην απομάκρυνση του COD. Παρ' όλα αυτά και στις δυο περιπτώσεις η απόδοση είναι διαφορετική κάθε φορά.
- iii. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την φωτοκαταλυτική επεξεργασία και την ταχύτητα της αντίδρασης είναι η συγκέντρωση του καταλύτη. Στις πειραματικές μελέτες διαπιστώθηκε ότι πάνω από μια τιμή συγκέντρωσης καταλύτη στο σύστημα ο ρυθμός απομάκρυνσης του COD μειώνεται. Όμοια αποτελέσματα λαμβάνουμε και για την ταχύτητα αποχρωματισμού. Οι περισσότερες μελέτες έδειξαν ότι για συγκέντρωση καταλύτη 500mg/L λαμβάνουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα.
- iv. Το pH του διαλύματος των χρωστικών αποτελεί σημαντική παράμετρο με πολύπλοκη επίδραση στην ταχύτητα αποχρωματισμού και στην ταχύτητα απομάκρυνσης του COD. Το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά το στάδιο της προσρόφησης της χρωστικής. Οι πειραματικές μελέτες έδειξαν καλύτερη απόδοση στον αποχρωματισμό και στην απομάκρυνση του COD από το διάλυμα όταν αυτό βρισκόταν σε ουδέτερο σημείο (pH=6.78).
- v. Ανάλογα με το είδος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα, το φυσικό ηλιακό φως μέσω διαφόρων μηχανισμών λειτουργεί ως εκκινητής φωτοχημικών αντιδράσεων, που οδηγούν στην φωτοδιάσπαση οργανικών ενώσεων και σε ορισμένες περιπτώσεις ανόργανων ρύπων. Ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα στον αποχρωματισμό και στην απομάκρυνση του COD των διαλυμάτων. Παράλληλα καθιστά το κόστος της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πιο οικονομικό.

6. Βιβλιογραφία

Αλμπάνης Α. Τ., Σάκκας Α. Β., «Μείωση των τοξικών χημικών παραγώγων στο περιβάλλον: φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων με χρήση υδατικών αιωρημάτων TiO_2 και ηλιακού φωτός», Ερευνητικό Εργαστήριο Τεχνολογίας, Προστασίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

Augugliaro V., et al., (2002), "Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO_2 under solar irradiation", *Chemosphere*, Vol. 49, pp. 1223-1230.

Βελεγράκη Θ., (2005), «Επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων αζοχρωμάτων με προχωρημένες οξειδωτικές διεργασίες», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά.

Bhatkhande S. D., Pangarkar G. V., Beenackers A., (2001), "Photocatalytic degradation for environmental applications – a review", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 77, pp. 102-116.

Comparelli R., et al., (2004), "Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO_2 nanocrystals immobilized onto substrates", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 55, pp. 75-85.

Γκότση Μ., (2005), «Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτροχημική οξείδωση», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά.

Herrmann J., (1999), "Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today*, Vol. 53, pp.115-129.

Hunger K., (2003), "Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications", Wiley – VCH, Germany.

Independent Environmental Technical Evaluation Group, (2005), "Cromium (VI) Handbook", CRC Press.

Kabra K., Chaudhary R., Saheny R., (2004), "Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous – phase photocatalysis : A review", *American chemical society, Ind. Eng Chem. Res.*, Vol. 43, No. 24, pp.7683-7696.

Konstantinou I., Albanis t., (2004), " TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review.", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 49, pp. 1-14.

Kyun H., Lee J., Choi W., (2005), "Simultaneous and Synergistic conversion of dyes and heavy metal ions in aqueous TiO₂ suspensions under visible light", American chemical society, Environ Sci & Technol.

Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T., (1995), "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected results", Chem Rev. Vol. 95, pp. 735-758.

Liu Y., Chen X., Li J., Burda., (2005), "Photocatalytic Degradation of azo dyes by nitrogen – doped TiO₂ nanocatalysts", Chemosphere.

Malato S., Blakco J., Vidal A., Richter C., (2002), "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 37, pp. 1-1.

Μήτρακας Μ., (1996), "Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού", 1η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλας, Θεσσαλονίκη.

Muneer M., Saquib M., (2003), "Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of a textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions", Desalination, Vol. 155, pp. 255-263.

Poulios I., Kositzi M., Kouras A., (1998), "Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions", Journal of photochemistry and photobiology, Vol. 115, pp. 175-183.

Πούλιος Ι., (2004), "Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α), Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη".

Πούλιος Ι., (2004), "Ετερογενής Φωτοκαταλυτική και Φωτοηλεκτροκαταλυτική Αποικοδόμηση Ρύπων", Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.

Robert D., malato S., (2002), "Solar photocatalysis : a clean process for water detoxification", The science of the total environment, Vol. 291, pp. 85-97.

Sauer T., Neto G., Jose J. H., Moreira R., (2002), "Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor", Journal of photochemistry and photobiology, Vol. 149, pp. 147-154.

Schrank G. S., Jose J. H., Moreira R., (2002), "Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO₂ slurry reactor", Journal of photochemistry and photobiology, Vol. 147, pp. 71-76.

Shifu C., Gengyu C., (2005), "Study on the photocatalytic reduction of dichromate and photocatalytic oxidation of dichlorovos", *Chemosphere*, Vol. 60, pp. 1308-1315.

Stylidi M., Kondarides D., Verykios X., (2003), "Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions", *Applied Catalysis*. Vol. 40, pp. 271-286.

Stylidi M., Kondarides D., Verykios X., (2004), "Visible light-induced photocatalytic degradation of acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions", *Applied Catalysis*. Vol. 47. pp. 189-201.

Subramanian V., Kamat P., Wolf E., (2003), "Mass transfer and kinetic studies during the photocatalytic degradation of an Azo dye on optically transparent electrode thin film", *American chemical society, Ind. Eng Chem. Res.*, Vol.42, pp. 2131-2138.

Sun B., Reddy P. E., Smirniotis P., (2005), "Visible light Cr(VI) reduction and organic chemical oxidation by TiO₂ photocatalysis", *American chemical society, Environ Sci&Technol*.

Wang H., Wu Y., Xu B., (2005), "Preparation and characterization of nanosized anatase TiO₂ cuboids for photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 59, pp. 139-146.

Zollinger H., (2003), "Color Chemistry", V.H. Chimica Acta, Germany.

7. Παράρτημα

Πείραμα	[TiO ₂]	Καταλύτης	Διάλυμα	Date	Άλλες παράμετροι		
1	500 mg/L	100 mg	200 mL	21-Απρ	UV solar	Αραίωση COD - 1:2	συνθετικό απόβλητο
2	2 gr/L	400 mg	200 mL	22-Απρ	UV solar	Αραίωση COD - 1:2	συνθετικό απόβλητο
3	4 gr/L	800 mg	200 mL	26-Απρ	UV solar	Αραίωση COD - 1:2	συνθετικό απόβλητο
4	2 gr/L	700 mg	350 mL	27-Απρ	UV-A / 9 W	Αραίωση COD - 1:2	συνθετικό απόβλητο
5	2 gr/L	640 mg	320 mL	28-Απρ	UV-A / 400 W	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο
6	1 gr/L	320 mg	320 mL	29-Απρ	UV-A / 400 W	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο
7	500 mg/L	160 mg	320 mL	3-Μαϊ	UV-A / 400 W	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο
8	250 mg/L	80 mg	320 mL	6-Μαϊ	UV-A / 400 W	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο
9	150 mg/L	48 mg	320 mL	7-Μαϊ	UV-A / 400 W	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο
10	0 mg/L	0 mg	320 mL	10-Μαϊ	UV-A / 400 W	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο
12	500 mg/L	160 mg	320 mL	18-Μαϊ	UV-A / 400 W	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο pH(11.16)
13	500 mg/L	160 mg	320 mL	19-Μαϊ	UV-A / 400 W	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο pH(6.78)
14	0 gr/L	0 mg	160 mL	10-Ιουν	ηλιακό φως	Αραίωση COD - 1:2	remazol black b
15	500mg/L	80 mg	160 mL	10-Ιουν	ηλιακό φως	Αραίωση COD - 1:2	remazol black b

16	1 gr/L	160 mg	160 mL	10-Ιουν	ηλιακό φως	Αραίωση COD - 1:2	remazol black b
17	2 gr/L	320 mg	160 mL	10-Ιουν	ηλιακό φως	Αραίωση COD - 1:2	remazol black b
18	4 gr/L	640 mg	160 mL	10-Ιουν	ηλιακό φως	Αραίωση COD - 1:2	remazol black b
19	4 gr/L	640 mg	160 mL	10-Ιουν	σκοτάδι	Αραίωση COD - 1:2	remazol black b
20	0 gr/L	0 mg	160 mL	12-Ιουν	ηλιακό φως	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο
21	500mg/L	80 mg	160 mL	12-Ιουν	ηλιακό φως	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο
22	1 gr/L	160 mg	160 mL	12-Ιουν	ηλιακό φως	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο
23	2 gr/L	320 mg	160 mL	12-Ιουν	ηλιακό φως	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο
24	4 gr/L	640 mg	160 mL	12-Ιουν	ηλιακό φως	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο
25	4 gr/L	640 mg	160 mL	12-Ιουν	σκοτάδι	Αραίωση COD - 1:3	συνθετικό απόβλητο