

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:**

**«ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ,  
ΣΟΝΟΛΥΣΗ ΚΑΙ ΣΟΝΟΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ»**

**ΚΡΗΤΙΚΟΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**Μαντζαβίνος Δ. (Επιβλέπων)**  
**Τσούτσος Θ.**  
**Γιδαράκος Ε.**

**Χανιά, Μάρτιος 2006**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Θα ήθελα σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Διονύσιο Μαντζαβίνο για την ανάθεση της παρούσης διπλωματικής και την πολύ καλή συνεργασία του, καθώς και τον κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για την πολύτιμη και πάντα πρόθυμη βοήθεια του καθόλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε ο αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος του αζώχρωματος Reactive Black 5. Το αζώχρωμα αυτό χρησιμοποιείται περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο κυρίως στην υφαντουργική βιομηχανία καθώς και σε διάφορες άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Στο κεφάλαιο 1 περιγράφονται τα χαρακτηριστικά, η χρησιμότητα και η τοξικότητα των αζώχρωμάτων καθώς και οι τρόποι εισαγωγής και απομάκρυνσής τους στο περιβάλλον.

Οι τρόποι απομάκρυνσης της ρύπανσης από το περιβάλλον (προηγμένες οξειδωτικές μέθοδοι), που προκαλεί το αζώχρωμα Reactive Black 5, περιγράφονται στο κεφάλαιο 2. Οι μέθοδοι που επιλέχθηκαν για τον αποχρωματισμό υδατικού διαλύματος Reactive Black 5 στην παρούσα εργασία ήταν η φωτοκατάλυση, η σονόλυση και η σονοφωτοκατάλυση. Σαν καταλύτης στις προαναφερθέντες μεθόδους χρησιμοποιήθηκε το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ).

Στα πειράματα με φωτοκατάλυση μελετήθηκε μία πληθώρα παραγόντων που την επηρεάζουν οι οποίοι είναι η συγκέντρωση του χρώματος, ο τύπος, η συγκέντρωση και η φθορίωση του καταλύτη (διοξείδιο του τιτανίου), η μεταβολή του pH και η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Από την σύγκριση των διάφορων καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν (Degusa P25, Hombikat UV100, Tronox Anatase, Aldrich Anatase, Millenium καθώς και ένας συνθετικός καταλύτης) βρέθηκε ότι ο πιο αποτελεσματικός, όσον αφορά τον αποχρωματισμό του διαλύματος, είναι ο Hombikat UV100.

Στα πειράματα με σονόλυση μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του αζώχρωματος καθώς και η επίδραση του αργού αερίου στην ταχύτητα του αποχρωματισμού του διαλύματος.

Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σονοφωτοκατάλυση, από τα οποία παρατηρήθηκε ότι αποτελεί την πιο αποτελεσματική μέθοδο αποχρωματισμού συγκριτικά με τη φωτοκατάλυση και τη σονόλυση.

Οι διαδικασίες των πειραμάτων με τις παραπάνω μεθόδους καθώς και ο τρόπος παρασκευής του συνθετικού καταλύτη, περιγράφονται στο κεφάλαιο 3.

Τέλος στο κεφάλαιο 4 αναλύονται και συγκρίνονται τα αποτελέσματα από όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|  |    |
|--|----|
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ</b> .....                              | 1  |
| 1.1 Γενικά.....  | 1  |
| 1.2 Ενεργά αζωχρώματα.....                                       | 2  |
| 1.2.1 Reactive Black 5.....                                      | 2  |
| 1.2.2 Τοξικότητα Reactive Black 5.....                           | 3  |
| 1.3 Χαρακτηριστικά αζωχρωμάτων.....                              | 3  |
| 1.4 Χρησιμότητα αζωχρωμάτων.....                                 | 4  |
| 1.5 Τοξικότητα αζωχρωμάτων.....                                  | 4  |
| 1.6 Εισαγωγή στο περιβάλλον.....                                 | 5  |
| 1.7 Απομάκρυνση από το περιβάλλον.....                           | 6  |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ</b> .....        | 7  |
| 2.1 Γενικά.....  | 7  |
| 2.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση.....                                 | 8  |
| 2.2.1 Ημιαγώγιμοι καταλύτες-Διοξείδιο του τιτανίου.....          | 12 |
| 2.3 Σονόλυση.....  | 13 |
| 2.3.1 Παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της σπηλαίωσης..... | 16 |
| 2.4 Σονοφωτοκατάλυση.....  | 17 |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....                       | 19 |
| 3.1 Όργανα μέτρησης.....   | 19 |
| 3.1.1 Ζύγιση.....  | 19 |
| 3.1.2 Μέτρηση του pH.....  | 19 |
| 3.1.3 Μέτρηση της απορρόφησης.....                               | 19 |
| 3.1.4 Φυγοκέντριση.....  | 19 |
| 3.2 Καμπύλη βαθμονόμησης.....                                    | 20 |
| 3.3 Παρασκευή τυφλού διαλύματος.....                             | 21 |
| 3.4 Πειραματική διαδικασία φωτοκατάλυσης.....                    | 21 |
| 3.5 Πειραματική διαδικασία σονόλυσης.....                        | 24 |
| 3.6 Πειραματική διαδικασία σονοφωτοκατάλυσης.....                | 25 |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.7 Πειραματική διαδικασία παρασκευής φθοριομένου Hombikat UV100.....  | 26        |
| 3.7.1 Διαχωρισμός του καταλύτη.....                                    | 27        |
| 3.7.2 Πλύση και ξήρανση του καταλύτη.....                              | 28        |
| 3.8 Παρασκευή συνθετικού καταλύτη.....                                 | 28        |
| 3.9 Συνολικός πίνακας πειραμάτων.....                                  | 29        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>                      | <b>31</b> |
| 4.1 Φωτοκατάλυση.....  | 31        |
| 4.1.1 Αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής μεθόδου.....              | 31        |
| 4.1.2 Σύγκριση διάφορων καταλυτών.....                                 | 32        |
| 4.1.3 Σύγκριση διάφορων συγκεντρώσεων του καταλύτη Hombikat UV100..... | 34        |
| 4.1.4 Σύγκριση διάφορων συγκεντρώσεων του Reactive Black 5.....        | 35        |
| 4.1.5 Σύγκριση Hombikat UV100 και φθοριομένου Hombikat UV100.....      | 36        |
| 4.1.6 Επίδραση της μεταβολής του pH.....                               | 39        |
| 4.1.7 Επίδραση προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.....           | 41        |
| 4.2 Σονόλυση.....  | 43        |
| 4.2.1 Επίδραση του αργού αερίου στην διεργασία της σονόλυσης.....      | 44        |
| 4.3 Σονοφωτοκατάλυση.....  | 45        |
| <b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>   | <b>48</b> |
| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>   | <b>50</b> |

## 1. ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ

### 1.1 Γενικά

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 πολύ-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 πρόστουψης είναι μη ιοντικά χρώματα (Øllgard et al, 1998).

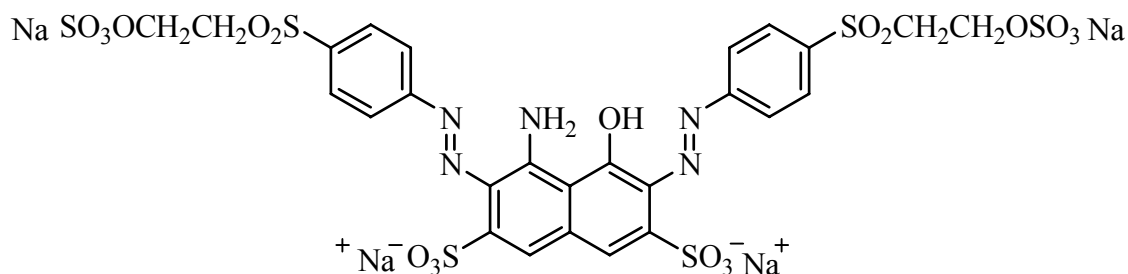
## 1.2 Ενεργά χρώματα (Reactive dyes)

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),

### 1.2.1 Reactive Black 5

Το ενεργό χρώμα το οποίο χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι το Reactive Black 5 ή Reactive Black 5. Το χρώμα αυτό είναι δι-αζώχρωμα δηλαδή έχει δύο αζωομάδες. Η χημική του δομή του φαίνεται στο Σχήμα 1. Το χρώμα αυτό συναντιέται σε ποσότητες μεγαλύτερες από όλα τα αζωχρώματα.



**Remazol Black B, C.I. Reactive Black 5**

Σχήμα 1. Χημική δομή Reactive Black 5



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

|                             |             |
|-----------------------------|-------------|
| <b>Μοριακό Βάρος</b>        | 991.83      |
| <b>Σημείο Τήξης</b>         | 350 °C      |
| <b>Σημείο Βρασμού</b>       | 1,309 °C    |
| <b>Διαλυτότητα στο νερό</b> | 98,590 mg/l |

Πίνακας 1 Φυσικά χαρακτηριστικά Reactive Black 5

### 1.2.2 Τοξικότητα Reactive Black 5

Το Reactive Black 5 έχει μελετηθεί για πρόκληση παρενεργειών στην υγεία πειραματόζωων και έχει βρεθεί αρνητικό. Το LD<sub>50</sub> πού 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 EC<sub>50</sub> > 2,000 mg/l) όπως και το υδρολυμένο χρώμα (για τα ψάρια LC<sub>50</sub> > 500 mg/l, Daphnia Magna EC50 (48h) > 128 mg/l) (Hunger & 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).

### 1.3 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 (Øllgard 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).

#### **1.4 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).

#### **1.5 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. 22 από αυτές τις αμίνες αναγνωρίζονται ως πιθανώς καρκινογενείς προς τον άνθρωπο και/ή μερικές από αυτές έχουν επιδείξει καρκινογόνα συμπεριφορά προς 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 καρκινογενητικότητα 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 Θ., 2004).

Έχουν παρατηρηθεί κάποιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, όταν ο δείκτης τοξικότητας  $LD_{50}$  ήταν μεταξύ 250 και 2000 mg/kg βάρους σώματος. Λίγα αζωχρώματα βρέθηκαν να έχουν δείκτη τοξικότητας  $LD_{50} < 250$  mg/kg βάρους σώματος (οξεία τοξικότητα με την κατάποση και ερεθισμός με την επαφή στο δέρμα) (Øllgard et al, 1998).

## 1.6 Εισαγωγή 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 μογιόλας και βερνικιών. Επίσης, διαφυγή προς το περιβάλλον μπορεί να γίνει κατά τη χρήση των τελικών προϊόντων (υφάσματα, μογιόλας, 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 Θ., 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 προσρόφησής τους στα υφάσματα. (Παπαδάμ Θ., 2004)

### **1.7 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. ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1 Γενικά

Τις τελευταίες δεκαετίες οι συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας για την απομάκρυνση των ρυπαντών 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 αντιοικονομικές, λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν βιοαποικοδομούνται ή αποικοδομούνται 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 φωτόλυση (UV-B,C), η οζονόλυση ( $O_3$ ,  $O_3/UV-B$ ,  $O_3/H_2O_2$ ),  $H_2O_2/UV-B$ , η ετερογενής φωτοκατάλυση ( $TiO_2/UV-A$ ), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η σονόλυση κ.α (web.auth.gr).

Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες 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 και καθαρές, οικονομικά-αποτελεσματικές σε πολλές περιπτώσεις παρέχουν και περιβαλλοντική διαχείριση των ρυπαντών και συγχρόνως απολύμανση (web.auth.gr).

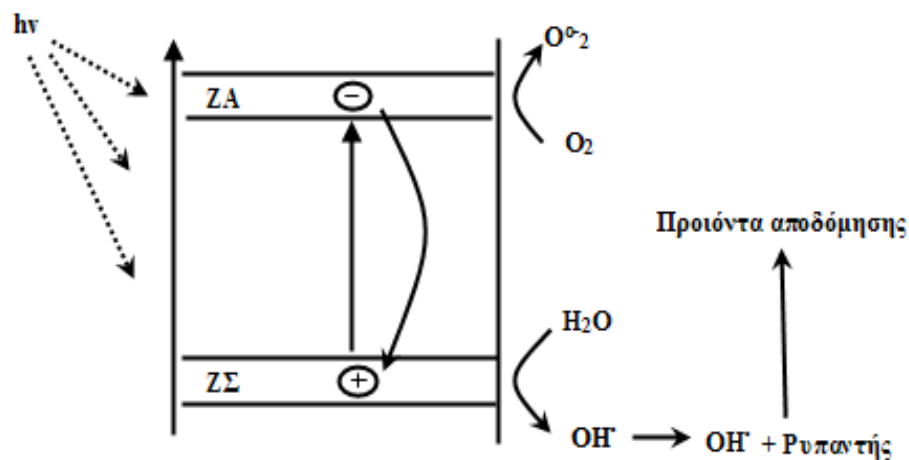
Η αποτελεσματικότητά τους, με εξαίρεση την φωτόλυση, στηρίζεται στην δημιουργία ριζών του υδροξυλίου ( $OH^\cdot$ ), οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Πρόκειται για ιδιαίτερα

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  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και ανόργανα άλατα (Πούλιος Ι., 2004).

## 2.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση ένα ημιαγώγιμο υλικό αποτελεί το στοιχείο αυτό που απορροφά την ακτινοβολία. Η ηλεκτρονική δομή των περισσότερων ημιαγώγιμων υλικών περιλαμβάνει μια μέγιστα κατειλημμένη ζώνη από ηλεκτρόνια  $e^-$ , η οποία ονομάζεται ζώνη σθένους (ΖΣ) και μια μη κατειλημμένη ζώνη η οποία ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ). Οι ζώνες αυτές χωρίζονται από μία περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη και η ενεργειακή διαφορά των ζωνών ονομάζεται ενέργεια χάσματος  $E_{bg}$  (Parsons, 2004).

Κατά το φωτισμό των ημιαγώγιμων υλικών αυτών με τεχνητό (ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος) ή ηλιακό φως, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ( $h\nu \geq E_g$ ), και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας (Σχήμα 2). Έτσι δημιουργούνται ζεύγη ιδιαίτερα ισχυρών οξειδωτικών (οπές  $h^+$ ) και αναγωγικών (ηλεκτρόνια  $e^-$ ) σωματιδίων (Πεκάκης Π., 2005).

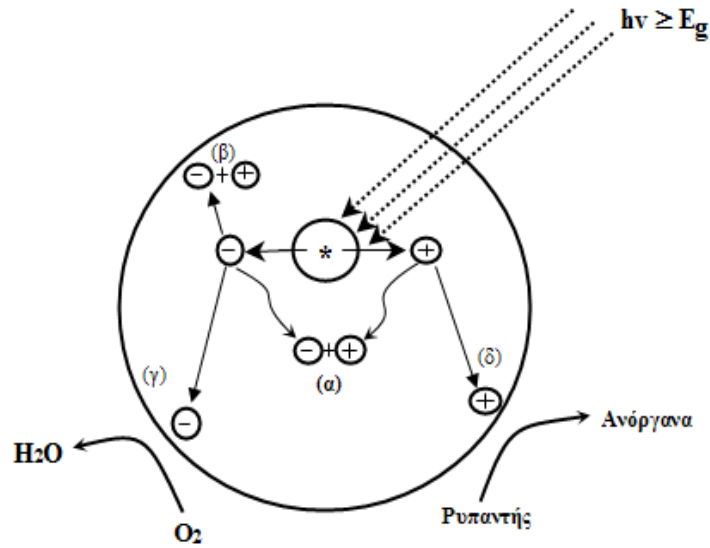


Σχήμα 2 Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγωγικής σκόνης ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξειδωση, αναγωγή, επανασύνδεση  $h^+ / e^-$ ).

Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του μορίου του ημιαγωγού, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου αντιδρούν με τα μόρια του H<sub>2</sub>O που είναι προσροφημένα σε αυτήν και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου (OH<sup>•</sup>) (Πεκάκης Π., 2005). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO<sub>2</sub> και ανόργανα άλατα (Πούλιος Ι., 2004).

Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.

Οι σημαντικότερες διαδικασίες που συμβαίνουν σε ένα ημιαγωγίμο φωτοκαταλημμένο μόριο κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε ένα υδατικό διάλυμα οξειδώσιμου ρυπαντή και διαλυμένου οξυγόνου φαίνεται στο Σχήμα 3 (Parsons, 2004).

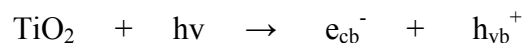


Σχήμα 3 Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης σκόνης με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο

- α) Επανασύνδεση ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου στο εσωτερικό του κόκκου.
- β) Επανασύνδεση ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου στην επιφάνεια
- γ) Μείωση του οξυγόνου ή των οξειδωτικών ενδιάμεσων από τα φωτοδημιουργημένα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του καταλύτη.
- δ) Οξείδωση του ρυπαντή ή ενός οξειδωμένου ενδιάμεσου από τις αυτοδημιουργημένες οπές στην επιφάνεια του καταλύτη, οδηγώντας προφανώς στην ελαχιστοποίησή του.

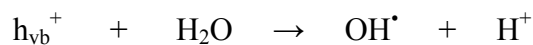
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ετερογενή φωτοκαταλυτική διεργασία είναι οι εξής:

Ακτινοβολήση καταλύτη  $TiO_2$  και φώτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων:





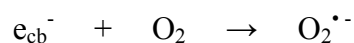
Αντίδραση των θετικά φορτισμένων οπών με  $\text{OH}^-$  σε αλκαλικό περιβάλλον ή με το  $\text{H}_2\text{O}$  οξειδώνοντάς τα σε  $\text{OH}^\bullet$  :



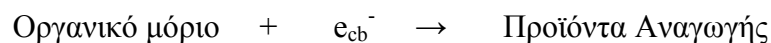
Οξείδωση προσροφώμενων οργανικών μορίων, από τις φωτοδημιουργημένες οπές, στην επιφάνεια του καταλύτη σε διάφορα οξειδωτικά προϊόντα:



Αντίδραση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων με ηλεκτρονιολήπτες όπως το προσροφώμενο  $\text{O}_2$  στην επιφάνεια του καταλύτη ή όπως το διαλυμένο  $\text{O}_2$  και μετατροπή σε ανιονικές ρίζες του υπεροξειδίου  $\text{O}_2^{\bullet -}$  (Konstantinou et al., 2004):



Αντίδραση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων με τα προσροφώμενα οργανικά συστατικά στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω αναγωγικών αντιδράσεων:



Επανασύνδεση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων και των φωτοδημιουργημένων οπών (Kaneko and Okura, 2002):



Ετερογενής  $\text{TiO}_2$  φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων από τις ρίζες  $\text{TiO}_2$ :

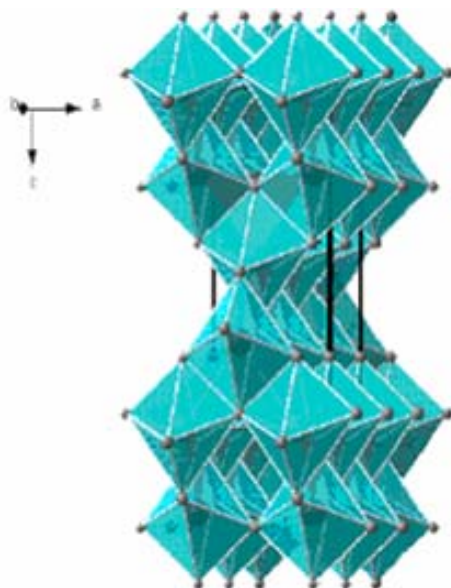


### 2.2.1 Ημιαγώγιμοι καταλύτες-Διοξειδίο του τιτανίου

Ένας ημιαγώγιμος φωτοκαταλύτης, ο οποίος χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του νερού πρέπει να είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, ενεργός φωτοκαταλυτικά, να παράγεται και να χρησιμοποιείται εύκολα και να ενεργοποιείται κάτω από την επίδραση του ηλιακού φωτός. Εκτός του διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), το οποίο δεν απορροφά το ορατό φως, κανένας άλλος ημιαγωγός δεν πληρεί όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις (Parsons, 2004).

Το διοξειδίο του τιτανίου είναι ευρέως διαθέσιμο, σχετικά φθινό, μη τοξικό και έχει μεγάλη χημική σταθερότητα. Ο καταλύτης  $\text{TiO}_2$  έχει μεγάλη  $E_{bg} \cong 3.2 - 3.0 \text{ eV}$  και σαν συνέπεια μπορεί να απορροφήσει μόνο το υπεριώδες φως, ειδικά αυτό με μήκος κύματος μικρότερο του 380 nm, το οποίο αντιπροσωπεύει ένα μικρό μόνο μέρος του ηλιακού φάσματος (περίπου 6%). Παρ'όλα αυτά, η ύπαρξη τόσων πολλών πλεονεκτημάτων του  $\text{TiO}_2$  σαν ημιαγώγιμος φωτοκαταλύτης καθιστά όχι και τόσο σημαντικούς τους περιορισμούς όσον αφορά το φασματικό προφίλ του και γι'αυτό αποτελεί το ιδανικότερο ημιαγώγιμο υλικό για τον καθαρισμό του νερού μέσω ημιαγώγιμης φωτοκατάλυσης (Parsons, 2004).

Συναντάται σε τρεις κρυσταλλικές μορφές, την ρουτίλη (rutile), την μπρουκίτη (brookite) και την ανατάση (anatase) (Εικόνα 1) η οποία είναι και η πιο ενεργή φωτοκαταλυτικά λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των  $\text{OH}^-$  και  $\text{H}_2\text{O}$  στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων  $e_{cb}^-$  και  $h_{v}^+$  παράγεται πιο εύκολα από τις άλλες δύο (Πούλιος Ι., 2004).



**Εικόνα 1 Κρυσταλλική μορφή ανάτασης καταλύτη TiO<sub>2</sub>**

Κατά την φωτοελαχιστοποίηση ρυπαντών μέσω TiO<sub>2</sub> τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια μειώνουν το οξυγόνο στο νερό και οι φωτοδημιουργούμενες οπές ελαχιστοποιούν τον ρυπαντή. Το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας περιλαμβάνει την αρχική οξείδωση των υδροξυλ-ομάδων που βρίσκονται πάνω στη επιφάνεια του καταλύτη σε ρίζες υδροξυλίου οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνουν τον ρυπαντή και κάθε επόμενο ενδιάμεσο. Το τελικό προϊόν είναι συνήθως το CO<sub>2</sub> και το νερό (Parsons, 2004). Παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Παρολ'αυτά η υποχρέωση του διαχωρισμού των πολύ μικρών μορίων του από το αιώρημα μετά την επεξεργασία περιορίζει την πρόοδο της διαδικασίας. Βέβαια ο καταλύτης αυτής της μορφής μπορεί να ακινητοποιηθεί σε ένα κατάλληλο αδρανές υλικό το οποίο εξαλείφει το στάδιο απομάκρυνσης του καταλύτη. Σαν συνέπεια όμως αυτού η επιφάνεια του καταλύτη μειώνεται (Aguedach et al, 2004).

### **2.3 Συνόλωση**

Η συνόλωση αποτελεί μια σχετικά νέα μέθοδο αποδόμησης οργανικών ρυπαντών. Η ικανότητα των υπερηχητικών κυμάτων να προκαλέσουν αντιδράσεις οξείδωσης των ρύπων, στηρίζεται στο φαινόμενο της ακουστικής σπηλαίωσης (acoustic cavitation), το

οποίο περιλαμβάνει τη δημιουργία, ανάπτυξη και έκρηξη φυσαλίδων, στις οποίες αναπτύσσονται τοπικά εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (της τάξης των μερικών χιλιάδων βαθμών) και πιέσεις (της τάξης των μερικών εκατοντάδων ατμοσφαιρών). Υπό μία έννοια, οι φυσαλίδες λειτουργούν ως θερμικοί σημειακοί μικροαντιδραστήρες που περιβάλλονται από ψυχρό υγρό.

Το πλεονέκτημα έναντι των άλλων προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων (web.auth.gr) είναι ότι η αποδόμηση των ρύπων επεκτείνεται και στην αέρια φάση, στο εσωτερικό των φυσαλίδων που δημιουργούνται μέσα στο υγρό. Εκτός αυτού η απλότητα της χρήσης της σονόλυσης, επιτρέπει τη χρήση φθηνότερων υλικών σε σχέση με άλλες μεθόδους, λιγότερο ακραίες φυσικές καταστάσεις οι οποίες οδηγούν σε φθηνότερες και ίσως μικρότερες εγκαταστάσεις (Brodnjak and Marechal, 2003).

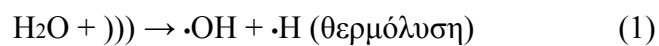
Υπέρηχος ορίζεται κάθε ήχος με συχνότητα μεγαλύτερη από την μέγιστη συχνότητα που το ανθρώπινο αυτί μπορεί να αντιδρά δηλαδή μεγαλύτερες συχνότητες από 16KHz (Σχήμα 4). Οι υπέρηχοι με βάση τις εφαρμογές τους και την συχνότητα τους χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

1. Υπέρηχοι χαμηλής συχνότητας (Συμβατικής ισχύος) (20-100 KHz)
2. Μεσαίας συχνότητας (Υπέρηχοι χημικών αντιδράσεων) (100 KHz-2MHz)
3. Υψηλής συχνότητας (Διαγνωστικοί υπέρηχοι) (2 -10 MHz)

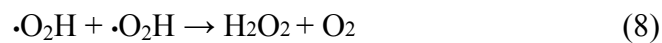
Κατά τη διάσπαση με υπέρηχους του νερού παράγονται ρίζες  $\text{OH}\cdot$  και  $\text{H}\cdot$ , οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν μέσα στη φυσαλίδα, στην αέρια δηλαδή φάση, είτε να επαναντιδράσουν μεταξύ τους στην διεπιφάνεια ή στο σώμα του διαλύματος και να παράγουν  $\text{H}_2\text{O}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  (Αντιδράσεις 1, 2, 3, 4). Αν το διάλυμα είναι κορεσμένο με οξυγόνο, σχηματίζονται υπεροξειδικές και υδροξυλιακές ρίζες στην αέρια φάση και η επαναντίδραση τους στην διεπιφάνεια ή το σώμα του διαλύματος παράγει επιπλέον  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Αντιδράσεις 5, 6, 7, 8) (Παπαδάμ Θ., 2004).

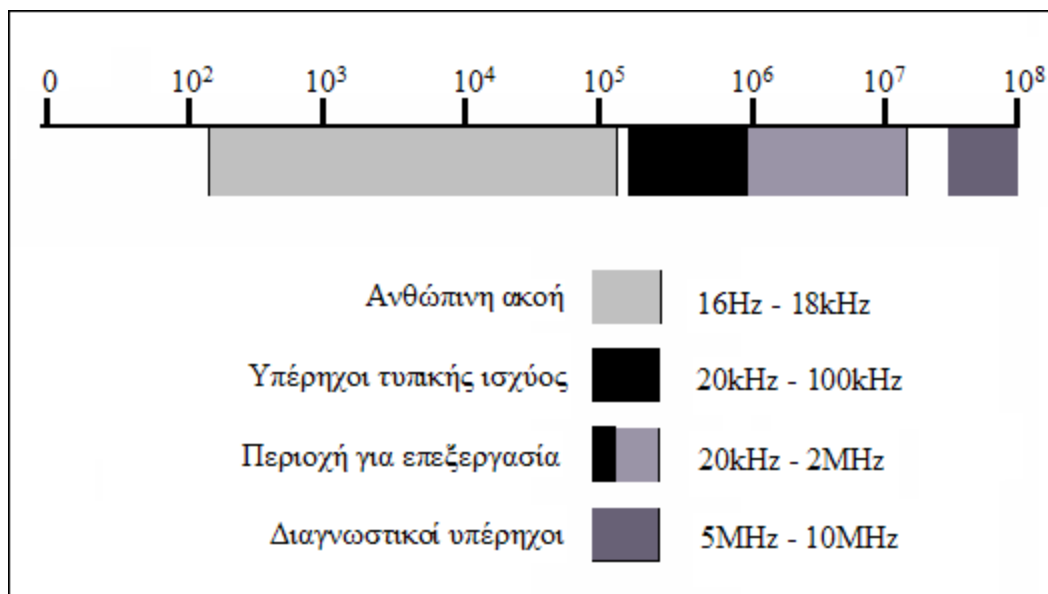
Οι παραγόμενες αυτές ρίζες είναι ικανές να προκαλέσουν πολλές γρήγορες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, δηλαδή αντιδράσεις μείωσης οργανικών αλλά και ανόργανων συστατικών.

Ο μηχανισμός των αντιδράσεων που συμβαίνει κατά τη διάρκεια του φαινομένου της σονόλυσης καθαρού νερού είναι οι εξής (Güyer and Ince, 2004):



Όταν το διάλυμα είναι κορεσμένο σε οξυγόνο τότε πρόσθετες ρίζες παράγονται στην αέρια φάση (Güyer and Ince, 2004):





Σχήμα 4 Κατηγοριοποίηση υπερήχων ανάλογα με την συχνότητα

### 2.3.1 Παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της σπηλαιώσης

Οι συνθήκες του περιβάλλοντος επηρεάζουν τα φαινόμενα σπηλαιώσης, άρα και τον ρυθμό της αντίδρασης αποδόμησης. Οι συνθήκες αυτές είναι η θερμοκρασία, η ατμοσφαιρική πίεση, η συχνότητα των κυμάτων και η ακουστική ισχύς.

Η χημεία των υπερήχων είναι αρκετά περίπλοκη από την άποψη ότι η φύση αλλά και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύτη του διαλυμένου σώματος ή του αερίου στις φυσαλίδες μπορούν να έχουν πολύ σημαντικές αντιδράσεις πάνω στο φαινόμενο της σπηλαιώσης (Παπαδάμ Θ., 2004).

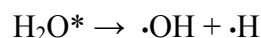
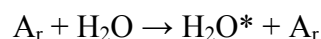
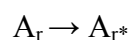
Σημαντικό ρόλο παίζει και η ύπαρξη και η φύση διαλυμένων αερίων, τα οποία χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν την ταχύτητα της αντίδρασης και επομένως και της αποδόμησης. Τα διαλυμένα αέρια λειτουργούν μέσα στο διάλυμα ως πυρήνες για τον σχηματισμό κοιλοτήτων. Ο λόγος των ειδικών θερμοτήτων  $C_p/C_v$  των αερίων ή αλλιώς πολυτροπικός λόγος  $\gamma$ , είναι ιδιαίτερα σημαντικός αφού συνδέεται (με εκθετική συνάρτηση) άμεσα με τη τελική θερμοκρασία της υπό κατάρρευση φυσαλίδας (Suslick, 1990). Όσο αυξάνεται ο λόγος  $\gamma$ , τόσο αυξάνονται οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις μέσα στο διάλυμα και επομένως τόσο πιο γρήγορος είναι και ο ρυθμός αποδόμησης (Εξισώσεις 1, 2).

$$T_{\max} = T_0 \left[ \frac{P_a (\gamma - 1)}{P_v} \right] \quad (1)$$

$$P_{\max} = P_v \left[ \frac{P_a (\gamma - 1)}{P_v} \right]^{\left[ \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right]} \quad (2)$$

Επομένως μονατομικά αέρια με υψηλές τιμές  $\gamma$  προτιμώνται για τέτοιες επεξεργασίες αποδόμησης. Τέτοια αέρια είναι τα ευγενή των οποίων η θερμική αγωγιμότητα μειώνεται με τη σειρά: He>Ne>Ar>Kr>Xe όπως αντίστοιχα μειώνεται και η απώλεια θερμότητας προς το περιβάλλον υγρό μέσο (Παπαδάμ Θ., 2004).

Για παράδειγμα ο μηχανισμός των αντιδράσεων όταν συμμετέχει και το αργό αέριο είναι ο εξής:



## 2.4 Sonoφωτοκατάλυση

Στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, το πιο σύνηθες πρόβλημα είναι η μειωμένη αποδοτικότητα του καταλύτη ενδεχομένως λόγω της προσρόφησης των ρυπαντών στην επιφάνεια η οποία οδηγεί στο φράξιμο των ενεργών περιοχών, αν και αποτελεί μια από τις πιο αποτελεσματικές προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους. Κατά συνέπεια ο στόχος πρέπει να είναι στην επινόηση μιας τεχνικής για τον κατάλληλο καθαρισμό της επιφάνειας του καταλύτη κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας έτσι ώστε να μην απαιτείται ο διαχωρισμός στερεών-υγρών μέσα σε ένα αντιδραστήρα. Η συνόλωση αποτελεί μια τέτοια τεχνική. Η μέθοδος που προκύπτει από το συνδυασμό των δύο τεχνικών αυτών ονομάζεται sonoφωτοκατάλυση. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της sonoφωτοκατάλυσης είναι το γεγονός ότι ο βασικός μηχανισμός αντίδρασης και στις δύο μεθόδους περιλαμβάνει την παραγωγή των ελεύθερων ριζών και επομένως όταν

χρησιμοποιούνται μαζί, η παραγωγή είναι ακόμα μεγαλύτερη με αποτέλεσμα την πιο γρήγορη αποδόμηση οργανικών ειδών. Επομένως αν οι δύο αυτές τεχνικές συνδυαστούν τότε προκύπτει μία πολύ πιο χρήσιμη και αποτελεσματική μέθοδος όσον αφορά την αποδόμηση οργανικών ουσιών (Gogate and Pandit, 2004). Η συνεργασία των δύο μεθόδων οφείλεται στα εξής φαινόμενα:

- Φαινόμενα σπηλαιώσης που οδηγούν σε αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις και επομένως σε ταχύτερη ρυθμούς αποδόμησης.
- Καθαρισμός και ‘σκούπισμα’ της επιφάνειας του καταλύτη, το οποίο παρέχει περισσότερες ενεργές περιοχές για την πραγματοποίηση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, καβάλοι τη διάρκεια της επεξεργασίας.
- Η μεταφορά μάζας των αντιδρώντων και των προϊόντων αυξάνεται από και προς την επιφάνεια του καταλύτη.
- Η στερεά περιοχή της επιφάνειας που είναι διαθέσιμη για την προσρόφιση των ρύπων αυξάνεται από θρυμματισμό και καταστροφή των συσσωματωμάτων του καταλύτη.
- Οι δραστικές ενδιάμεσες ελεύθερες ρίζες που προέχοντα από το φαινόμενο της σπηλαιώσης συνεισφέρουν στην καταστροφή των οργανικών μορίων μαζί με την άμεση αντίδραση μεταξύ των φωτοδημιουργημένων οπών και ηλεκτρονίων της επιφάνειας με το υπόστρωμα.



### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Όργανα μέτρησης

##### 3.1.1 Ζύγιση

Όλα τα αντιδραστήρια ζυγίστηκαν σε ζυγό SBC 21 της εταιρίας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης του ζυγού 80/220g και ελάχιστο βάρος 0,001g.

##### 3.1.2 Μέτρηση του pH

Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε σε ψηφιακό πεχάμετρο, MP 225 pH Meter 209, της εταιρείας METTLER TOLEDO.

##### 3.1.3 Μέτρηση της απορρόφησης

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας των δειγμάτων μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Helios Unicam (Εικόνα 2).



Εικόνα 2 Helios Unicam

##### 3.1.4 Φυγοκέντριση

Η φυγοκέντριση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στην φυγόκεντρο Centrifuge 5415D της εταιρίας Eppendorf (Εικόνα 3)

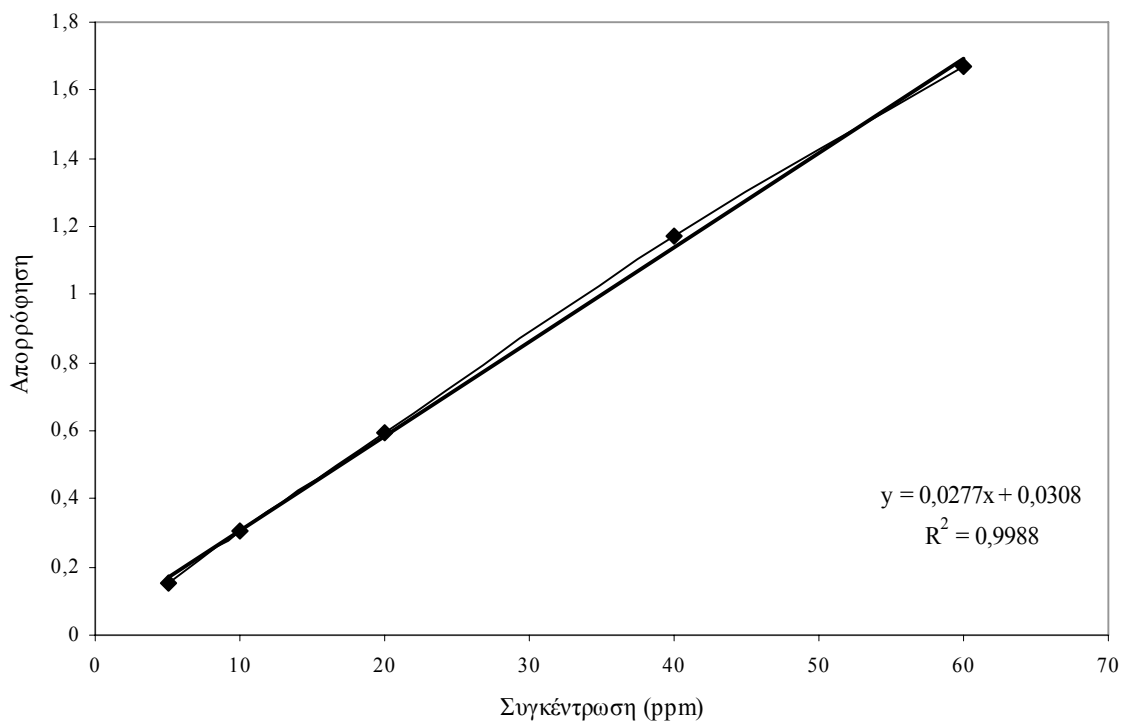


Εικόνα 3 Centrifuge 5415D

### 3.2 Καμπύλη Βαθμονόμησης

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα Reactive Black 100 ppm και μετρήθηκε η απορρόφηση του στο φασματοφωτόμετρο σε 598 nm μήκος κύματος. Στη συνέχεια με αραιώσεις παρασκευάστηκαν διαλύματα των 60, 40, 20, 10, 5 ppm και μετρήθηκαν οι απορροφήσεις τους. Από τις τιμές της απορρόφησης που μετρήθηκαν και τις τιμές των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων κατασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης (Διάγραμμα 1).

Σύμφωνα με το νόμο του Beer-Lambert ( $A=abc$ ), η σχέση μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης παρουσιάζει γραμμική συμπεριφορά μέχρι ενός ορίου και επομένως από την καμπύλη βαθμονόμησης και γνωρίζοντας την απορρόφηση ανά πάσα στιγμή λαμβάνονται οι τιμές της συγκέντρωσης αγνώστου διαλύματος.



Διάγραμμα 1 Καμπύλη βαθμονόμησης Reactive Black 5

### 3.3 Παρασκευή τυφλού διαλύματος

Αφού καθορίστηκε η συγκέντρωση του χρώματος Reactive Black 5 που θα χρησιμοποιόταν, υπολογίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα χρώματος. Στη συνέχεια ζυγίστηκε η ποσότητα του χρώματος στο ζυγό. Σαν διαλύτης επιλέχθηκε το υπερκάθαρο νερό (απιονισμένο δύο φορές). Ο όγκος του νερού ήταν 400 ml. Από το διάλυμα αυτό χρησιμοποιόταν κάθε φορά τα 350 ml, όγκος ορισμένος από τα εργοστασιακά χαρακτηριστικά της φιάλης.

Πραγματοποιήθηκαν αρχικά δύο πειράματα με το τυφλό διάλυμα, το ένα μόνο με την επίδραση της λάμπας Hg χαμηλής πίεσης 9W και ένα μόνο με την επίδραση καταλύτη TiO<sub>2</sub> Degusa P25.

Όσον αφορά το πρώτο πείραμα αφού κατασκευάστηκε το διάλυμα 350 ml-100 ppm Reactive Black 5 τοποθετήθηκε στην φιάλη και τοποθετήθηκε η λάμπα 9W αφού προηγουμένως είχε προθερμανθεί για 30 λεπτά. Η φιάλη καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε το πείραμα να πραγματοποιείται μόνο με την επίδραση της ακτινοβολίας της λάμπας. Παράλληλα καθόλη την διάρκεια του πειράματος χρησιμοποιήθηκε συσκευή σταθερής ψύξης έτσι ώστε η θερμοκρασία να μην ξεπερνάει τους 25 °C καθώς και ανάδευση. Σαν χρόνος μηδέν ορίστηκε η χρονική στιγμή κατά την οποία τέθηκε σε λειτουργία η λάμπα.

Δείγματα πάρθηκαν τις χρονικές στιγμές 0, 10, 20, 30, 60 min. Τα δείγματα μετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 598 nm.

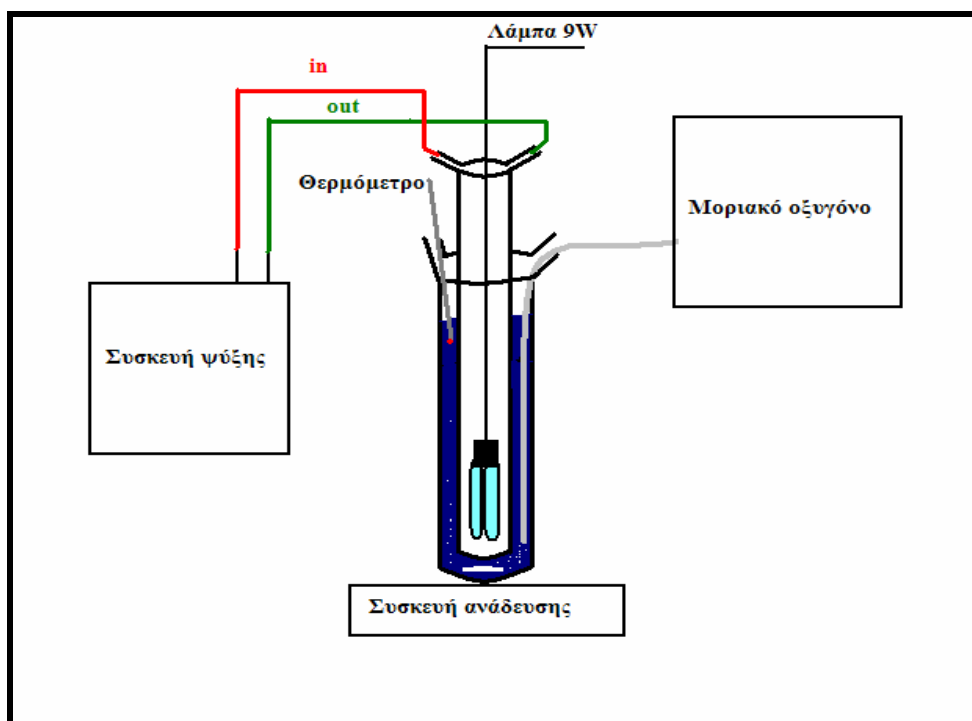
Όσον αφορά το δεύτερο πείραμα κατασκευάστηκε διάλυμα 100 ml-100 ppm Reactive Black 5 και τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη η οποία καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε η ανάδευση να πραγματοποιείται σε σκοτεινό περιβάλλον. Ο καταλύτης που επιλέχθηκε ήταν TiO<sub>2</sub> Degusa P25 και η συγκέντρωση του ήταν 0.25 gr/l. Τα δείγματα ελήφθησαν τις χρονικές στιγμές 0, 15, 30, 60, 1440 min.

### 3.4 Πειραματική διαδικασία φωτοκατάλυσης

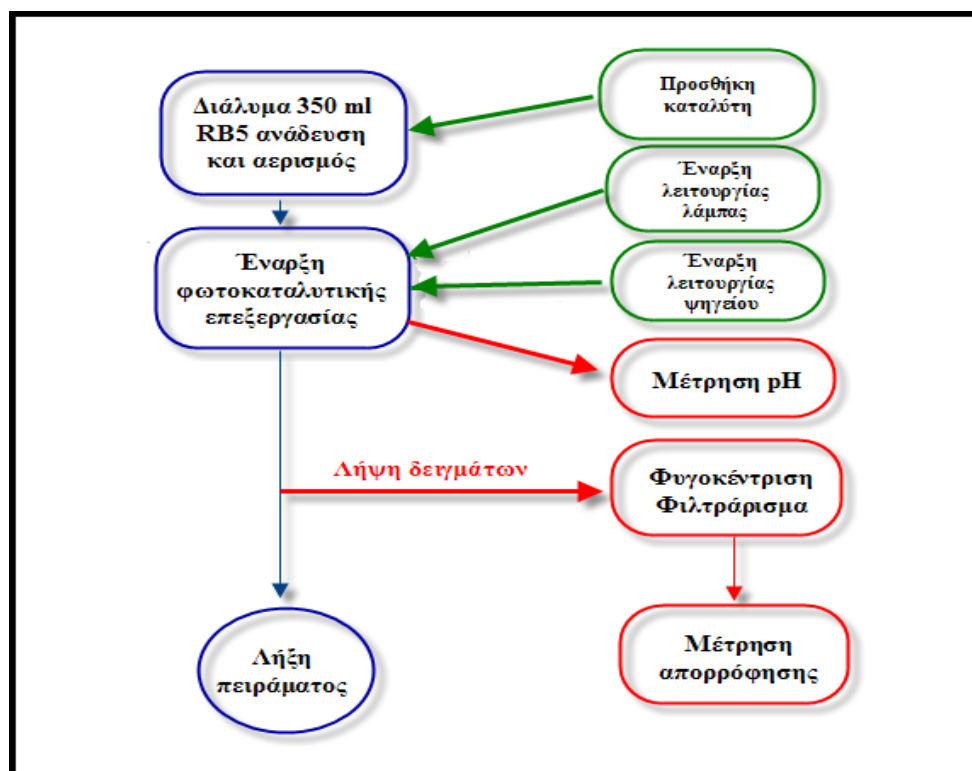
Η συγκέντρωση του χρώματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 60 ppm Reactive Black 5. Η συγκέντρωση αυτή αντιστοιχεί σε ποσότητα 0.024 gr. Έπειτα η ποσότητα αυτή ζυγίστηκε

στον ζυγό και προστέθηκε σε 400 ml υπερκάθαρου νερού μέσα σε μια κωνική φιάλη αναδεύοντας συνεχώς έτσι ώστε το διάλυμα να είναι ομογενές.

Χρησιμοποιήθηκε καταλύτης Hombikat UV100 σε συγκέντρωση 0.25 gr/l και έπειτα υπολογίσθηκε η ποσότητα του έτσι ώστε να ζυγιστεί στον ζυγό. Η ποσότητα αυτή ήταν  $m=(0.25 \text{ gr/l}) \cdot (0.35 \text{ l})=0.0875 \text{ gr}$ . Από τα 400 ml διαλύματος που κατασκευάστηκε χρησιμοποιήθηκαν τα 350 ml για την επεξεργασία τους μέσω της φωτοκατάλυσης και εισήχθησαν στην φιάλη. Έπειτα εφόσον είχε στηθεί ο μηχανισμός του πειράματος (Σχήμα 5) της φωτοκατάλυσης τοποθετήθηκαν στο διάλυμα χρώματος τα 350 ml το οποίο αναδύοταν καθ'όλη την διάρκεια της επεξεργασίας. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε η ποσότητα του καταλύτη μέσα στο διάλυμα και συγχρόνως σταθερή παροχή μοριακού οξυγόνου. Μετά από 30 min ανάδευσης και αερισμού του διαλύματος από τη στιγμή που προστέθηκε ο καταλύτης, τέθηκε σε λειτουργία η λάμπα Hg 9 watt υπεριώδους ακτινοβολίας η οποία είχε προθερμανθεί για μισή ώρα. Από τη χρονική αυτή στιγμή και για όλη τη διάρκεια του πειράματος λειτούργησε συσκευή ψύξης έτσι ώστε η θερμοκρασία να μην υπερβαίνει τους 25 ° C και να μην υπάρχουν απώλειες λόγω εξάτμισης. Η φιάλη καλύφθηκε από αλουμινοχαρτό έτσι ώστε το διάλυμα να βρίσκεται στο σκοτάδι για να μην επηρεάζεται από κάποια άλλη πηγή ακτινοβολίας εκτός από αυτήν της λάμπας. Σαν χρονική στιγμή  $t_0$  ορίστηκε η στιγμή κατά την οποία τέθηκε σε λειτουργία η λάμπα. Τα δείγματα ελήφθησαν ανά δέκα λεπτά την πρώτη ώρα και μετά από αυτήν το τελευταίο λήφθηκε μετά από μιάμιση ώρα όπου και τερματίστηκε το πείραμα. Η ποσότητα των δειγμάτων ήταν 2 ml. Η μέτρηση του pH του διαλύματος πραγματοποιήθηκε από το δείγμα που πάρθηκε αμέσως μετά τα 30 πρώτα λεπτά από τη στιγμή που τοποθετήθηκε ο καταλύτης στο διάλυμα μέσω του πεχαμέτρου. Αμέσως μετά το πέρας του πειράματος τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην φυγόκεντρο για 20 min έτσι ώστε να διαχωριστεί ο καταλύτης από το χρώμα. Αφού τραβήχτηκε προσεκτικά η ποσότητα του χρώματος χωρίς να αναταραχτεί ο καταλύτης, που βρισκόταν στο κάτω μέρος των φιαλιδίων που τοποθετήθηκαν στη φυγόκεντρο, μεταφέρθηκε για να μετρηθεί η απορρόφηση της ακτινοβολίας μέσω του φασματοφωτομέτρου σε μήκος κύματος 598 nm. Όταν δεν ήταν δυνατός ο πλήρης διαχωρισμός του διαλύματος με τον καταλύτη χρησιμοποιήθηκαν δισκία διήθησης (Millipore's discs) των 0,45  $\mu\text{m}$ , προκειμένου να κατακρατηθούν τα σωματίδια του καταλύτη.



Σχήμα 5 Σχηματική διάταξη πειράματος φωτοκατάλυσης

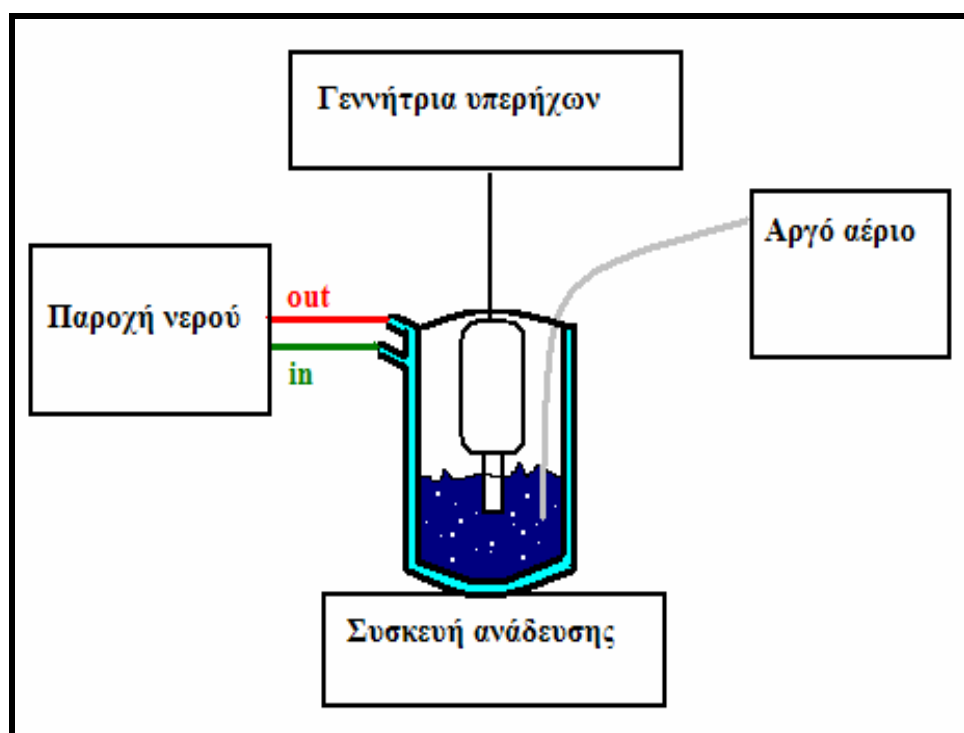


Σχήμα 6 Διαγραμματική ανάλυση πειράματος φωτοκατάλυσης

### 3.5 Πειραματική διαδικασία συνόλωσης

Η παρασκευή του αντιδραστηρίου που χρησιμοποιήθηκε κατά την διαδικασία της συνόλωσης παρασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο όπως και στην πειραματική διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε γυάλινο κυλινδρικό δοχείο το οποίο αποτελούνταν από δύο τοιχώματα. Στον εσωτερικό χώρο του δοχείου κυκλοφορούσε νερό το οποίο προερχόταν από την βρύση έτσι ώστε να μην παρατηρούνται αυξημένες θερμοκρασίες μέσα στο διάλυμα.

Η υπερηχητική ακτινοβολία προερχόταν από γεννήτρια υπερήχων Ultrason 250 (LabPlant Ltd., UK) που λειτουργούσε σε σταθερή συχνότητα 80 kHz και η ηλεκτρικής ισχύς μεταβαλλόταν έως τα 150 Watt.



Σχήμα 7 Σχηματική διάταξη πειράματος συνόλωσης

Κατά τη διάρκεια του πειράματος παροχετεύτηκε αργό αέριο και το διάλυμα αναδεύτηκε συνεχώς. Το δοχείο καλύφθηκε με αλουμινοχαρτό έτσι ώστε να μην επηρεαστεί από οποιαδήποτε είδους ακτινοβολία.

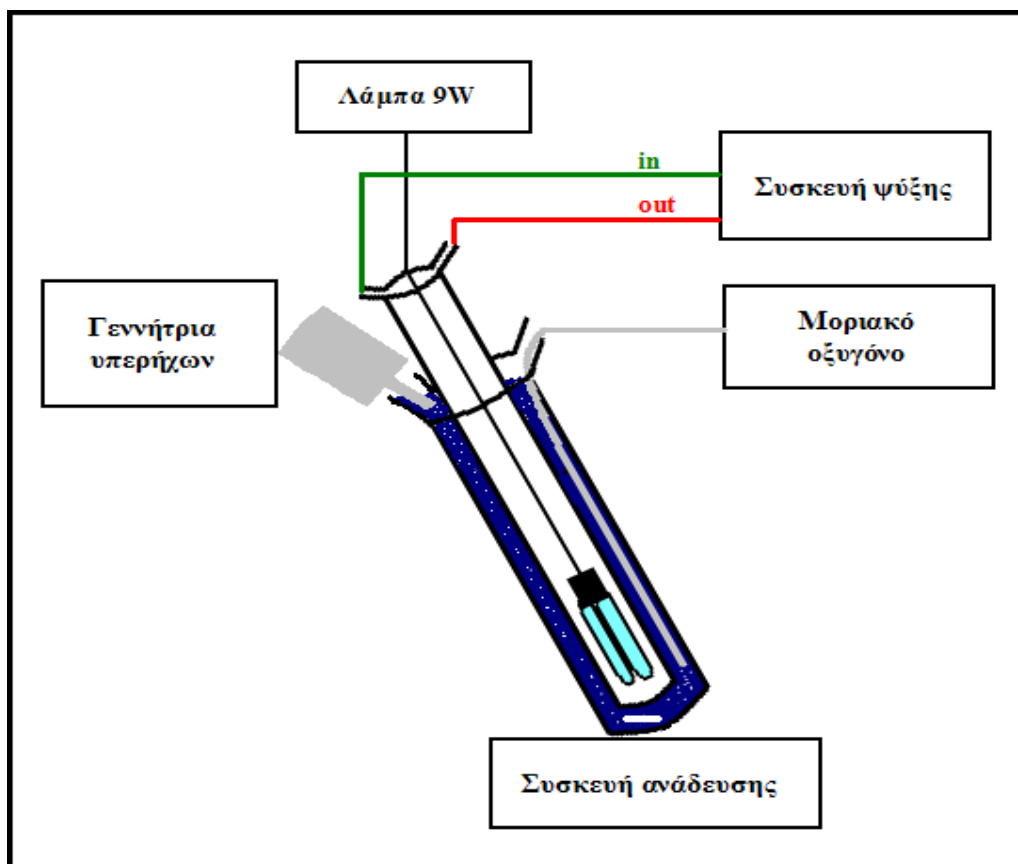
Τα δείγματα λήφθηκαν σε χρόνο μηδέν (η χρονική στιγμή κατά την οποία τέθηκε σε λειτουργία η γεννήτρια υπερήχων καθώς και η παροχή αργού αερίου) και σε 15, 45, 60, 120 λεπτά από την έναρξη του πειράματος. Όπως και κατά την διαδικασία της φωτοκατάλυσης τα δείγματα ήταν των 2 ml. Αμέσως μετά το πέρας του πειράματος τα δείγματα μετρήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος ίσο με 598 nm.

Η πειραματική διάταξη της συνόλωσης φαίνεται στο Σχήμα 7.

### **3.6 Πειραματική διαδικασία sonoφωτοκατάλυσης**

Η πειραματική διάταξη των πειραμάτων με sonoφωτοκατάλυση (Σχήμα 8) είναι παρόμοια με αυτήν της φωτοκατάλυσης με μόνη διαφορά την προσθήκη της γεννήτριας υπερήχων. Επειδή δεν υπήρχε συσκευή η οποία να υποστηρίζει τον μηχανισμό και των δύο επεξεργασιών συγχρόνως, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ιδιοκατασκευή. Η διάταξη του μηχανισμού φαίνεται στην εικόνα.

Η γεννήτρια των υπερήχων τέθηκε σε λειτουργία ταυτόχρονα με την έναρξη λειτουργίας της λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας και η διαδικασία ακολουθήθηκε όπως ακριβώς στην φωτοκατάλυση.



Σχήμα 8 Σχηματική διάταξη πειράματος sonoφωτοκατάλυσης

### 3.7 Πειραματική διαδικασία παρασκευής φοριομένου Hombikat UV100

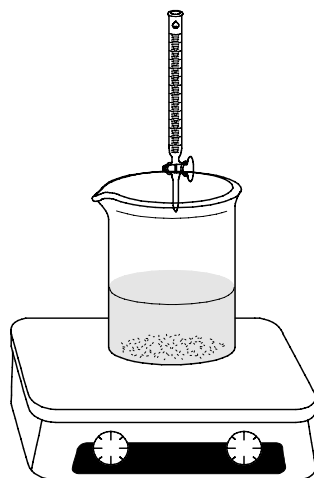
Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του φοριομένου καταλύτη Hombikat UV100 ήταν τα εξής:

- 2 gr Hombikat UV100.
- 1 l απιονισμένο νερό.
- 1,6796 gr NaF
- 0,725 ml HF

Αφού υπολογίστηκαν οι ποσότητες των αντιδραστηρίων προστέθηκαν τα 2 gr Hombikat UV100 σε 1 l απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια προστέθηκε πολύ αργά η ποσότητα του υδροφθορίου HF μέσω μίας προχοϊδας του 1 ml. Καθόλη τη διάρκεια της πειραματικής



διαδικασίας παρασκευής του φθοριομένου καταλύτη  $F-TiO_2$ , το αντιδραστήριο αναδύοταν διαρκώς στον χώρο του επαγωγού.



Σχήμα 9 Σχηματική απεικόνιση πειράματος παρασκευής  $F-TiO_2$

Αμέσως μετά την προσθήκη του HF στο διάλυμα, ρυθμίστηκε το pH στο 3,5 με την προσθήκη δύο έως τριών σταγόνων υδροχλωρικού οξέος HCl. Έπειτα το διάλυμα καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε να απομονωθεί σε σκοτεινό περιβάλλον για μιάμιση ώρα περίπου συνεχώς αναδευόμενο.

### 3.7.1 Διαχωρισμός του καταλύτη

Για τον διαχωρισμό του καταλύτη από το διάλυμα χρησιμοποιήθηκε η φυγόκεντρος. Αρχικά τοποθετήθηκε ολόκληρη η ποσότητα του διαλύματος στους πλαστικούς σωλήνες της φυγοκέντρου και φυγοκεντρήθηκε για 15 λεπτά σε στροφές 3500 rpm έτσι ώστε να αποχωριστεί η ποσότητα του καταλύτη από το διάλυμα. Μετά το τέλος της φυγοκέντρωσης απομακρύνθηκε η ποσότητα του διαλύματος προσεκτικά έτσι ώστε να παραμείνει η κατακαθισμένη ποσότητα του καταλύτη στον πάτο του σωλήνα. Έπειτα προστέθηκε ξανά ποσότητα από το αρχικό διάλυμα έτσι ώστε να μαζευτεί ολόκληρη η ποσότητα του φθοριομένου καταλύτη Hombikat UV100.

### 3.7.2 Πλύση και ξήρανση του καταλύτη

Αφού κατακάθισε ολόκληρη η ποσότητα του καταλύτη προστέθηκε δις-απιονισμένο νερό και φυγοκεντρήθηκε για 15 λεπτά στις 3500 rpm έτσι ώστε να επιτευχθεί η πλύση του. Η διαδικασία της πλύσης πραγματοποιήθηκε δύο φορές. Τέλος ο φθοριομένος καταλύτης Hombikat UV100 τοποθετήθηκε για δύο μέρες στο φούρνο στους 90 °C.

### 3.8 Παρασκευή συνθετικού καταλύτη

Νανοκρύσταλλοι της μορφής ανατάση παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας την sol-gel μέθοδο με  $\text{TiCl}_4$  (καθαρότητας 99%) και αιθανόλη (>97%). Η διαδικασία παρασκευής είναι η εξής:

50 gr  $\text{TiCl}_4$  προστέθηκαν αργά σε 500 ml αιθανόλης στους 0°C μέσα σε ένα παγόλουτρο. Κατά την διάρκεια της ανάμιξης, εκλύθηκε μία μεγάλη ποσότητα κίτρινου αερίου, πιθανότατα  $\text{EtCl}$  και  $\text{HCl}$ , σαν συνέπεια της αλκοόλυσης του  $\text{TiCl}_4$  με την αιθανόλη και μίας μερικής υδρόλυσης του  $\text{TiCl}_4$  με το υπόλοιπο νερό. Μετά από ανάδευση για δύο ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σχηματίστηκε ένα διάφανο υποκίτρινο διάλυμα το οποίο στη συνέχεια τοποθετήθηκε στον φούρνο για 3 μέρες στους 87°C. Μετά την ξήρανση σχηματίστηκε μία υπόλευκη σκόνη η οποία χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (Guangshe et al, 2005).

### 3.9 Συνολικός πίνακας πειραμάτων

| Αριθμός πειράματος | Συγκέντρωση χρώματος | Τύπος καταλύτη       | Συγκέντρωση καταλύτη | Συγκέντρωση H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Λάμπα Hg 9w | Γεννήτρια υπερήχων | Συσκευή ψύξης | Μοριακό οξυγόνο | Αργό αέριο | Ρύθμιση pH |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|-------------|--------------------|---------------|-----------------|------------|------------|
| 1                  | 100 ppm              | x                    | x                    | x   | ✓           | x                  | ✓             | x               | x          | x          |
| 2                  | 100 ppm              | Degusa P25           | 0.25 gr/l            | x   | x           | x                  | x             | x               | x          | x          |
| 3                  | 100 ppm              | Degusa P25           | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 4                  | 100 ppm              | Tronox Anatase       | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 5                  | 100 ppm              | Aldrich Anatase      | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 6                  | 100 ppm              | Hombikat UV100       | 0.25gr/l             | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 7                  | 60 ppm               | Hombikat UV100       | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 8                  | 60 ppm               | Degusa P25           | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 9                  | 60 ppm               | Tronox Anatase       | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 10                 | 60 ppm               | Aldrich Anatase      | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 11                 | 60 ppm               | Συνθετικός καταλύτης | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 12                 | 60 ppm               | Aldrich Anatase      | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 13                 | 60 ppm               | Millennium           | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 14                 | 60 ppm               | Hombikat UV100-F     | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 15                 | 40 ppm               | Hombikat UV100-F     | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 16                 | 20 ppm               | Hombikat UV100-F     | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 17                 | 40 ppm               | Hombikat UV100       | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 18                 | 20 ppm               | Hombikat UV100       | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 19                 | 120 ppm              | Hombikat UV100       | 0.25 gr/l            | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |
| 20                 | 60 ppm               | Hombikat UV100       | 0.125 gr/l           | x   | ✓           | x                  | ✓             | ✓               | x          | x          |

Αποχρωματισμός διαλυμάτων με φωτοκατάλυση, συνόλωση και σονοφωτοκατάλυση

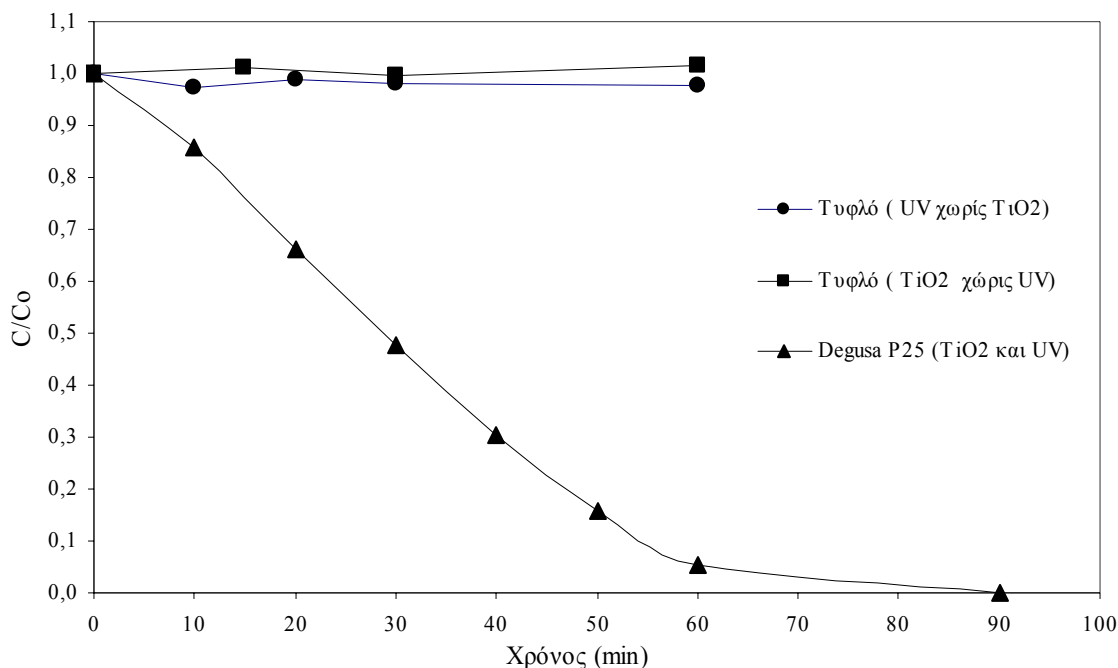
|    |        |                |           |         |   |   |   |   |   |      |
|----|--------|----------------|-----------|---------|---|---|---|---|---|------|
| 21 | 60 ppm | Hombikat UV100 | 0.05 gr/l | ×       | ✓ | × | ✓ | ✓ | × | ×    |
| 22 | 60 ppm | Hombikat UV100 | 0.5 gr/l  | ×       | ✓ | × | ✓ | ✓ | × | ×    |
| 23 | 60 ppm | Hombikat UV100 | 1gr/l     | ×       | ✓ | × | ✓ | ✓ | × | ×    |
| 24 | 60 ppm | Hombikat UV100 | 0.25 gr/l | ×       | ✓ | × | ✓ | ✓ | × | 2.6  |
| 25 | 60 ppm | Hombikat UV100 | 0.25 gr/l | ×       | ✓ | × | ✓ | ✓ | × | 9.05 |
| 26 | 60 ppm | Hombikat UV100 | 0.25 gr/l | 340 ppm | ✓ | × | ✓ | ✓ | × | ×    |
| 27 | 60 ppm | ×              | ×         | 170 ppm | × | × | × | × | × | ×    |
| 28 | 60 ppm | ×              | ×         | ×       | × | ✓ | × | × | × | ×    |
| 29 | 60 ppm | Hombikat UV100 | 0.25 gr/l | 170 ppm | ✓ | × | ✓ | ✓ | × | ×    |
| 30 | 60 ppm | ×              | ×         | 170 ppm | ✓ | × | ✓ | ✓ | × | ×    |
| 31 | 60 ppm | ×              | ×         | ×       | × | ✓ | ✓ | × | ✓ | ×    |
| 32 | 60 ppm | Hombikat UV100 | 0.05 gr/l | ×       | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | × | ×    |
| 33 | 40 ppm | Hombikat UV100 | 0.25 gr/l | ×       | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | × | ×    |
| 34 | 60 ppm | Hombikat UV100 | 0.25 gr/l | ×       | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | × | ×    |
| 35 | 80 ppm | Hombikat UV100 | 0.25 gr/l | ×       | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | × | ×    |
| 36 | 40 ppm | ×              | ×         | ×       | × | ✓ | × | × | ✓ | ×    |
| 37 | 20 ppm | ×              | ×         | ×       | × | ✓ | × | × | ✓ | ×    |
| 38 | 80 ppm | Hombikat UV100 | 0.25 gr/l | ×       | ✓ | × | ✓ | ✓ | × | ×    |
| 39 | 80 ppm | ×              | ×         | ×       | × | ✓ | × | × | ✓ | ×    |

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.1 Φωτοκατάλυση

#### 4.1.1 Αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής μεθόδου

Για να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκαν δύο τυφλά πειράματα τα οποία συγκρινόμενα με το κύριο πείραμα της φωτοκατάλυσης την χαρακτηρίζουν ως αποτελεσματική. Κατά το πρώτο τυφλό πείραμα το διάλυμα υπέστη επεξεργασία μόνο κάτω από τη επίδραση της υπερϊώδους ακτινοβολίας. Κατά το δεύτερο υπέστη επεξεργασία μόνο κάτω από την επίδραση καταλύτη  $\text{TiO}_2$  Degusa P25. Το κύριο πείραμα της φωτοκατάλυσης διεξήχθη κάτω από την επίδραση και των δύο παραγόντων. Η συγκέντρωση του χρώματος και στις τρεις περιπτώσεις ήταν 60 ppm.



**Διάγραμμα 2 Σύγκριση αποχρωματισμού πειράματος φωτοκατάλυσης με καταλύτη Degusa P25 σε σχέση με τα τυφλά πειράματα.**

Παρατηρούμε από το Διάγραμμα 2 ότι και στα δύο τυφλά πειράματα η σχέση του λόγου C/Co, ο οποίος προσδίδει το ποσοστό του αποχρωματισμού, με το χρόνο είναι γραμμική θεωρώντας ότι όλες οι τιμές βρίσκονται εντός στα όρια του πειραματικού σφάλματος, δηλαδή η αποδόμηση θεωρείται αμελητέα. Κατά την ταυτόχρονη όμως επίδραση της ακτινοβολίας και του καταλύτη TiO<sub>2</sub> παρατηρείται σημαντική διάσπαση του χρώματος, η οποία οδηγεί σε πλήρη αποχρωματισμό του διαλύματος.

Από τον συγκριτικό αυτό διάγραμμα φαίνεται ξεκάθαρα ότι η φωτοκατάλυση σαν μηχανισμός επεξεργασίας του χρώματος Reactive Black 5 είναι αποτελεσματική.

#### 4.1.2 Σύγκριση διάφορων καταλυτών

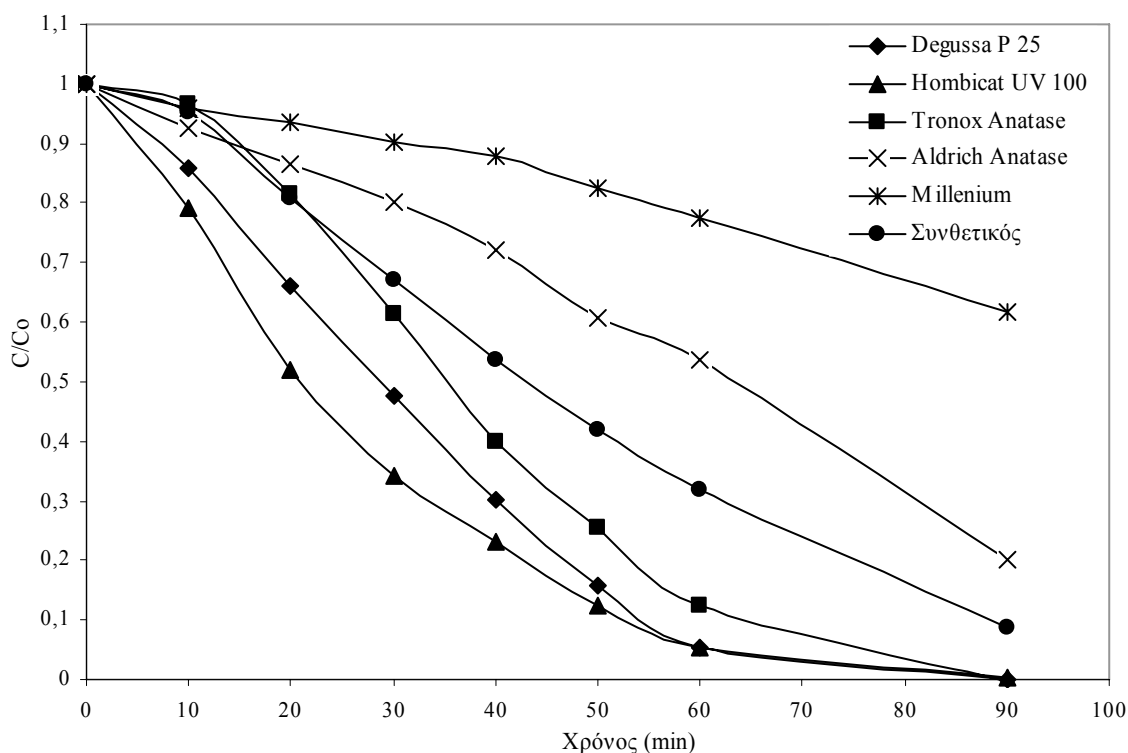
Η επιλογή του κατάλληλου καταλυτή ο οποίος θα πάρει μέρος κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία είναι πολύ σημαντική αφού καθορίζει την αποτελεσματικότητά της επεξεργασίας καθώς και το κόστος της. Η επιλογή του καταλύτη έγινε με βάση την ικανότητα αποχρωματισμού του διαλύματος χρώματος Reactive Black 5 δηλαδή την επίδραση του στην ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης καθώς και το ποσοστό κατά το οποίο αποχρωματίζεται το διάλυμα. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- Degusa P25
- Hombikat UV100
- Tronox Anatase
- Aldrich Anatase
- Millenium
- Συνθετικός καταλύτης

Για τη σύγκριση της αποδοτικότητας των καταλυτών εφαρμόστηκαν ίδιες πειραματικές συνθήκες δηλαδή συγκέντρωση χρώματος Reactive Black 5 ίση με 60 ppm, συγκέντρωση καταλύτη ίση με 0,25 gr/l, σταθερή θερμοκρασία ίση με 25 °C, χρονική διάρκεια ίση με 90 min και τέλος μέτρηση στο φσματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος ίσο

με 598 nm. Κατά την διάρκεια του κάθε πειράματος τοποθετήθηκε σταθερή παροχή μοριακού οξυγόνου.

Από τα αποτελέσματα που πάρθηκαν κατασκευάστηκε το διάγραμμα 3, στο οποίο φαίνεται ότι οι καταλύτες που αποχρωματίζουν το διάλυμα πιο γρήγορα είναι ο Degusa P25, ο Hombikat UV100. Και αυτό γιατί τη χρονική στιγμή  $t=90$  min το ποσοστό αποχρωματισμού και για τους δύο μετρήθηκε στο 100%, δηλαδή επήλθε πλήρης αποχρωματισμός.

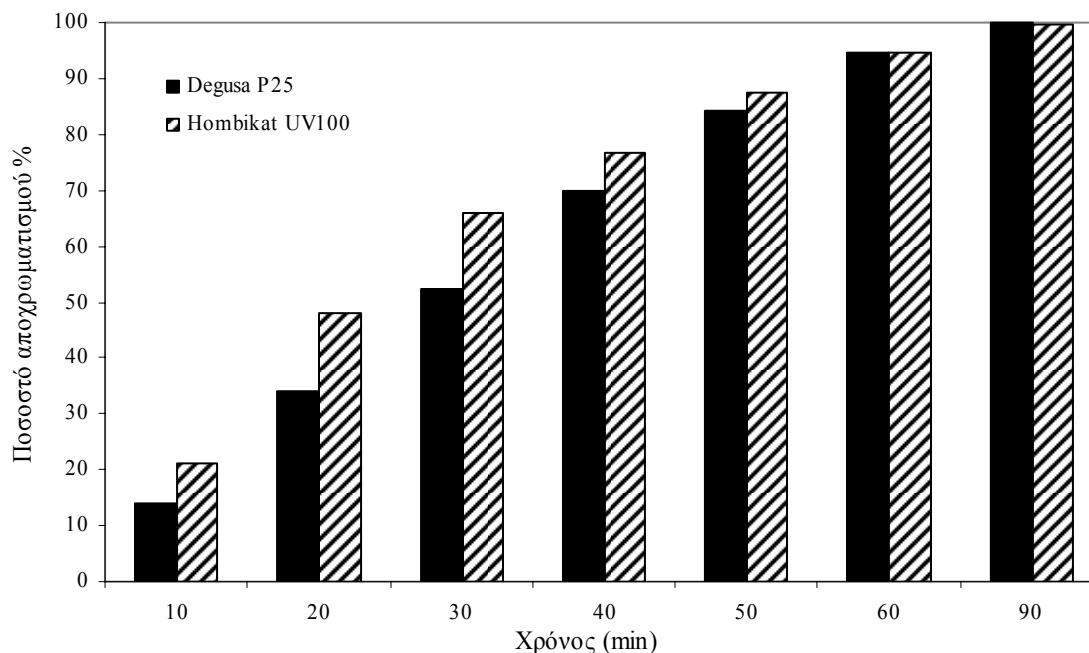


Διάγραμμα 3 Σύγκριση των διαφόρων καταλυτών με βάση το ποσοστό του αποχρωματισμού.

Από τη σύγκριση των δύο αυτών καταλυτών είναι φανερό ότι ο Hombikat UV100 παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά (ταχύτερος αποχρωματισμός του διαλύματος Reactive Black 5) αφού όλες τις επιμέρους χρονικές στιγμές λήψης των δειγμάτων,  $t=10,20,30,40,50,60$ , τα μετρούμενα ποσοστά αποχρωματισμού είναι αισθητά μεγαλύτερα από αυτά του Degusa P25 (Διάγραμμα 4).

Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε στη συνέχεια ο καταλύτης Hombikat UV100 σαν ιδανικότερος καταλύτης για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής, συνολυτικής και

sonoφωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υδατικού διαλύματος Reactive Black 5 καθώς και για το κατά πόσο μπορεί να βελτιωθεί η απόδοσή του.



Διάγραμμα 4 Σύγκριση ποσοστού αποχρωματισμού του Hombikat UV100 με τον Degusa P25

#### 4.1.3 Σύγκριση διάφορων συγκεντρώσεων του καταλύτη Hombikat UV100

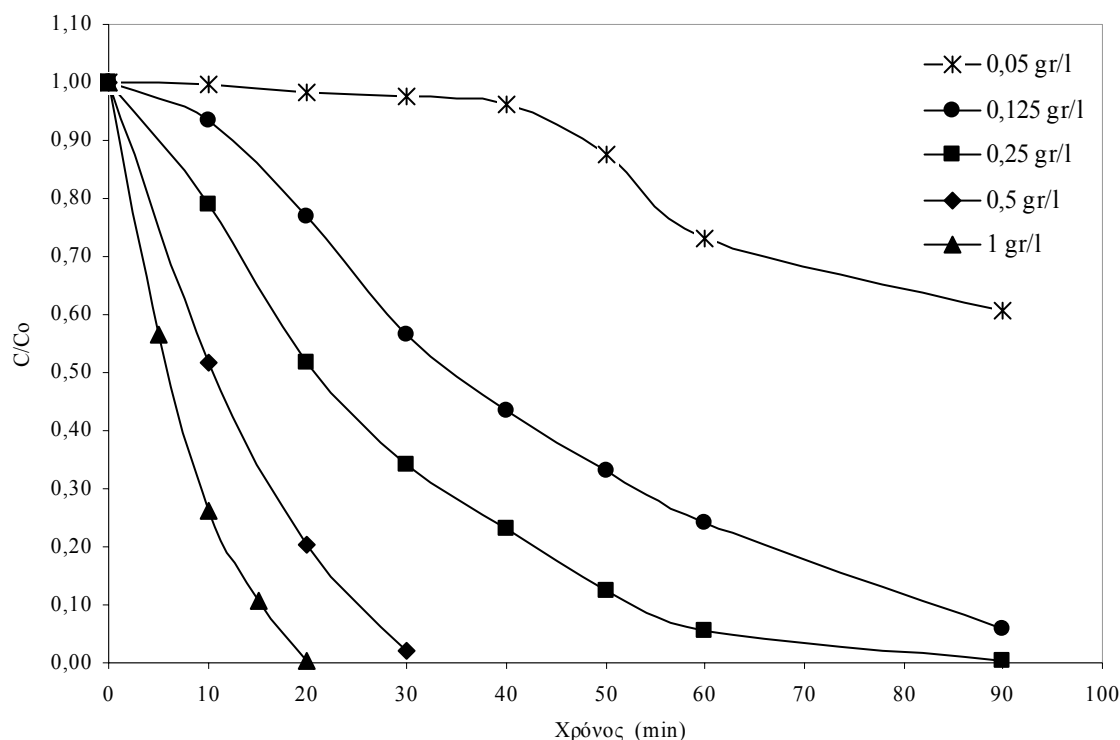
Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη είναι σημαντική και επηρεάζει σημαντικά την φωτοκαταλυτική διεργασία. Η αποδόμηση του χρωματισμένου διαλύματος ευνοείται με την αύξηση της συγκέντρωσης.

Μελετήθηκε η συμπεριφορά της φωτοκαταλυτικής μεθόδου κάτω από διάφορες συγκεντρώσεις 0.05gr/l, 0.125 gr/l, 0.25 gr/l, 0.5 gr/l και 1 gr/l του καταλύτη Hombikat UV100. Η συγκέντρωση του χρώματος Reactive Black 5 σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις ήταν 60 ppm, η θερμοκρασία σταθερή στους 25 °C και ο χρόνος διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν 90 min.

Ανάλογα με την ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε προέκυψαν και διαφορετικοί βαθμοί αποδόμησης και αποχρωματισμού. Για την συγκέντρωση καταλύτη ίση με 0,05 gr/l τη χρονική στιγμή 90 min το ποσοστό αποχρωματισμού μετρήθηκε στο 39%, για την συγκέντρωση 0,125 gr/l στο 94%, για την συγκέντρωση 0,25 στο 99%, ενώ για τις



συγκεντρώσεις 0,5 και 1 gr/l επήλθε πλήρης αποχρωματισμός τις χρονικές στιγμές 32 min και 20 min αντίστοιχα όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 5.



**Διάγραμμα 5** Επίδραση διάφορων συγκεντρώσεων καταλύτη Hombikat UV100 στον αποχρωματισμό διαλύματος Reactive Black 5 60 ppm.

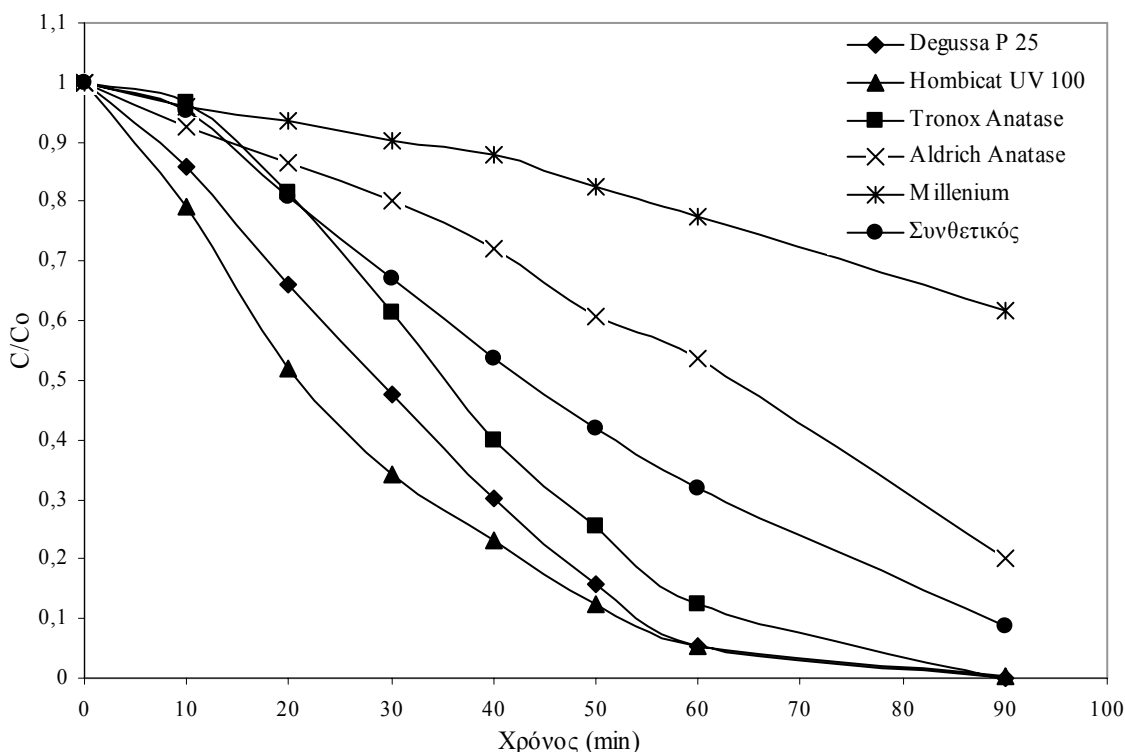
Όσο λοιπόν αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη τόσο πιο γρήγορος είναι και ο αποχρωματισμός του διαλύματος.

#### 4.1.4 Σύγκριση διάφορων συγκεντρώσεων του Reactive Black 5

Μελετήθηκε η συμπεριφορά της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε διάφορες συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος χρώματος Reactive Black 5 με σταθερή την συγκέντρωση του καταλύτη Hombikat UV100 ίση με 0,25 gr/l, θερμοκρασία σταθερή στους 25 °C και χρόνο διεξαγωγής των πειραμάτων 90min. Οι συγκεντρώσεις αυτές ήταν: 20, 40, 60,80, 100 και 120 ppm. Παρατηρήθηκε ότι όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση του διαλύματος τόσο πιο γρήγορα γίνεται και ο αποχρωματισμός του.

Πλήρης αποχρωματισμός για το διάλυμα 20 ppm επήλθε στα 14 min, για τα 40 ppm στα 30 min, για τα 60 και 80 στα 90 min ενώ για τα 100 ppm παρατηρήθηκε ότι στα 90 min από την έναρξη του πειράματος το ποσοστό του αποχρωματισμού έφτασε το 81%.

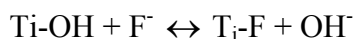
Στο Διάγραμμα 6 φαίνεται η σύγκριση των πορειών των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων για τις παραπάνω συγκεντρώσεις.



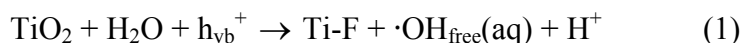
Διάγραμμα 6 Σύγκριση αποχρωματισμού διάφορων συγκεντρώσεων Reactive Black 5 παρουσία καταλύτη Hombikat UV100 0.25 gr/l

#### 4.1.5 Σύγκριση Hombikat UV100 και φθοριομένου Hombikat UV100

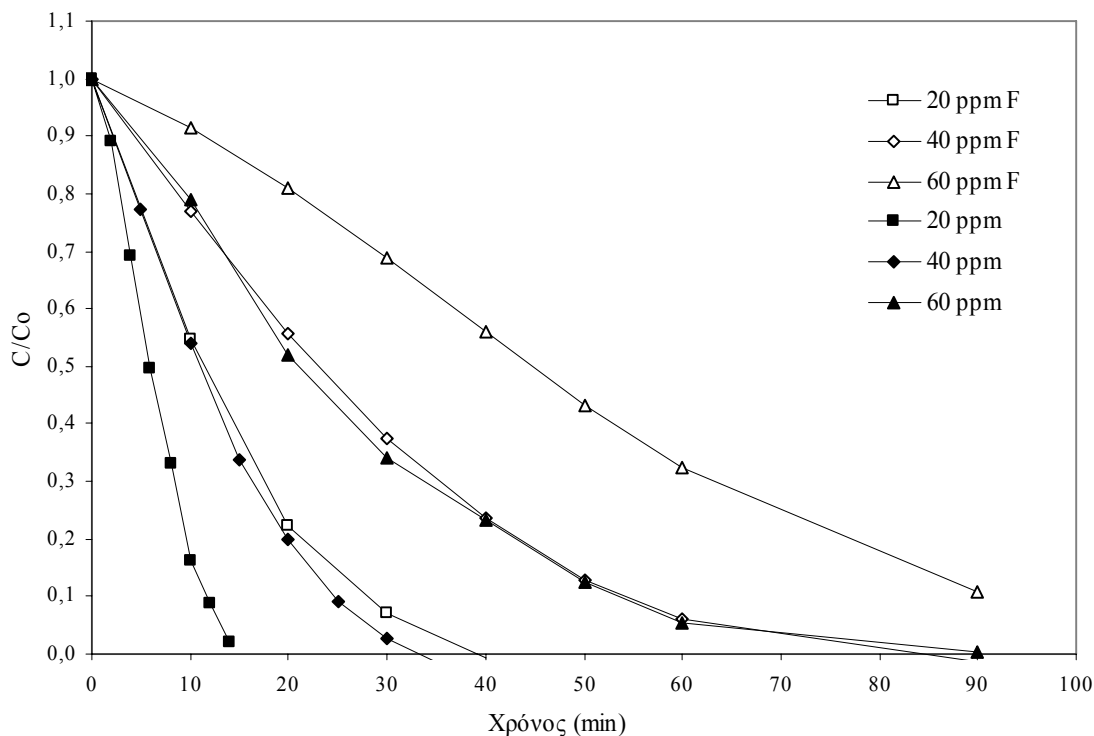
Η φθορίωση του καταλύτη  $TiO_2$  αποτελεί μια νέα μορφή τροποποίησης της επιφάνειας του με σκοπό την αύξηση της αποτελεσματικότητας της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Ο φθοριομένος καταλύτης ( $F-TiO_2$ ) παρασκευάζεται από μια απλή ανταλλαγή μεταξύ των ομάδων υδροξυλίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του καταλύτη και των ανιόντων του φθορίου.



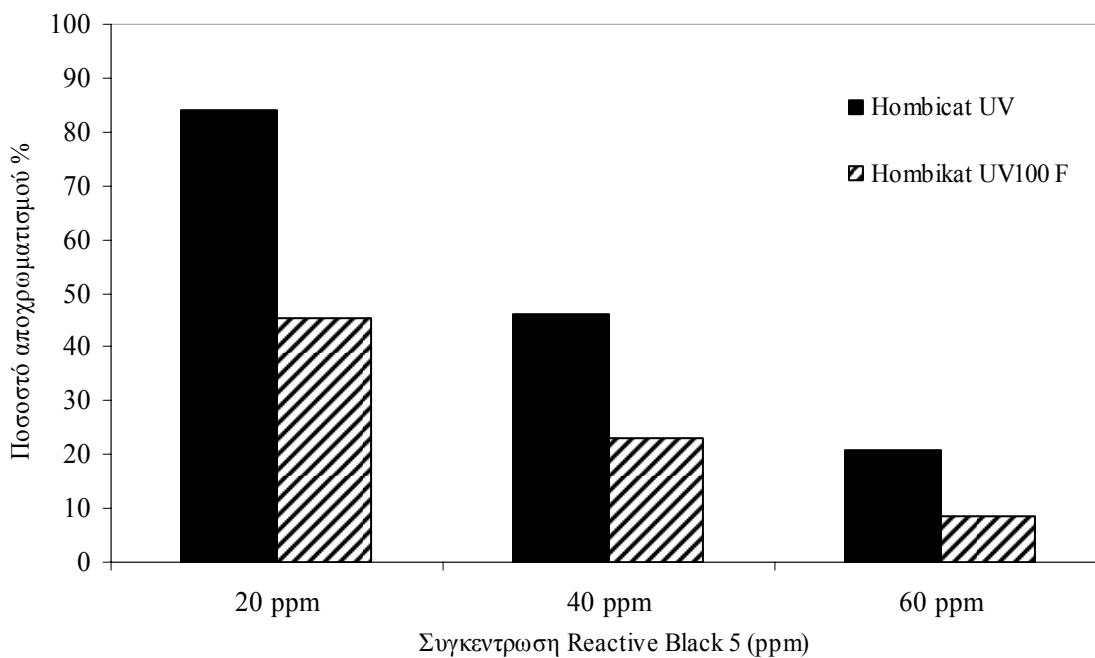
Η αποδοτικότητα της μεθόδου αυτής αποδίδεται στην αυξανόμενη παραγωγή κινητών ελευθέρων ριζών υδροξυλίου (αντίδραση 1), όταν ο καταλύτης έχει υποστεί φθορίωση, σε αντίθεση με την παραγωγή ριζών που συμβαίνει σε γυμνή επιφάνεια ενός μη φθοριομένου καταλύτη, όπου “προτιμούν” να παραμένουν προσροφημένες πάνω του (αντίδραση 2). Γενικότερα οι φωτοκαταλυτικές οξειδωτικές αντιδράσεις που συμβαίνουν πάνω στη επιφάνεια του F-TiO<sub>2</sub> μοιάζουν περισσότερο ομογενείς όσον αφορά τη φυσικό τους μηχανισμό εξαιτίας της αυξημένης κινητικότητας των ενεργών οξειδωτικών που παίρνουν μέρος.



Στο πειραματικό μέρος αναφέρεται ο τρόπος κατασκευής του φθοριομένου καταλύτη Hombikat UV100 F. Ο φθοριομένος αυτός καταλύτης δοκιμάστηκε σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος χρώματος Reactive Black 5 με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη Hombikat UV 100 0.25 gr/l . Οι συγκεντρώσεις αυτές ήταν 20, 40 και 60 ppm έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκρισή της φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς με αυτή του μη φθοριομένου Hombikat UV100 (Διάγραμμα 7).



Διάγραμμα 7 Σύγκριση στον αποχρωματισμό διάφορων συγκεντρώσεων Reactive Black 5 κάτω από την επίδραση καταλύτη  $\text{TiO}_2$  και F- $\text{TiO}_2$ .



Διάγραμμα 8 Σύγκριση του ποσοστού αποχρωματισμού τη χρονική στιγμή  $t=10$  min διάφορων συγκεντρώσεων Reactive Black 5 κάτω από την επίδραση καταλύτη  $\text{TiO}_2$  και F- $\text{TiO}_2$ .

Από το Διάγραμμα 7 παρατηρούμε ότι η αποδοτικότητα του φθοριομένου Hombikat UV100 είναι σαφώς μικρότερη από αυτή του Hombikat UV100. Η μείωση της αποδοτικότητας αυτής φαίνεται κυρίως στο Διάγραμμα 8 όπου για όλες τις συγκεντρώσεις που συγκρίναμε το ποσοστό του αποχρωματισμού στα πειράματα που διεξήχθησαν παρουσία φθοριομένου καταλύτη Hombikat UV100 F είναι σχεδόν μισό από αυτό του Hombikat UV100. Αν και αναμενόταν αύξηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με τη χρησιμοποίηση του F-TiO<sub>2</sub>, παρατηρήθηκε μία αρνητική επίδρασή του στο ρυθμό του αποχρωματισμού.

#### 4.1.6 Επίδραση της μεταβολής του pH

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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.



Δοκιμάστηκαν δύο τιμές του pH έτσι ώστε να παρατηρήσουμε τη συμπεριφορά της φωτοκατάλυσης του Reactive Black 5. Οι δύο τιμές αυτές ήταν pH=2.6 και pH=9. Η

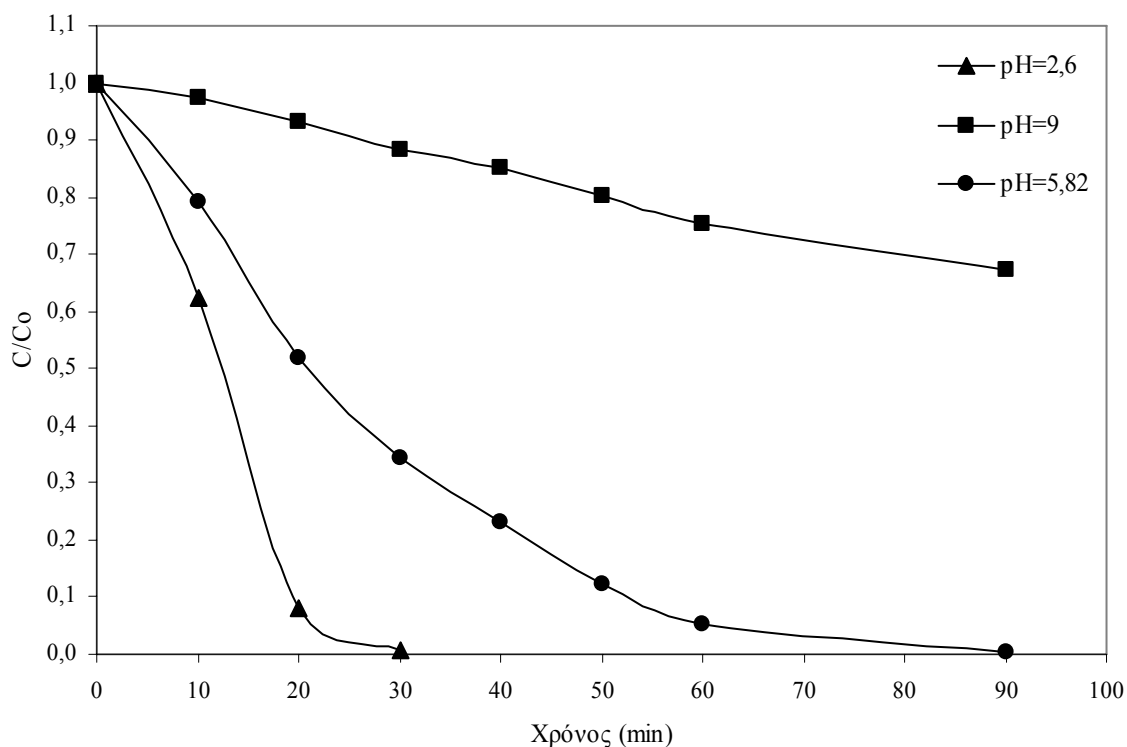
ρύθμιση του pH του διαλύματος έγινε τη χρονική στιγμή κατά την οποία προστέθηκε ο καταλύτης στο διάλυμα χρώματος Reactive Black 5.

### **pH=2.6**

Όπως ήταν αναμενόμενο στη χαμηλή αυτή τιμή του pH παρατηρήθηκε μία πολύ σημαντική αύξηση της ταχύτητας αποχρωματισμού του διαλύματος. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 9 ο αποχρωματισμός διαλύματος Reactive Black 5 και συγκέντρωσης 60 ppm ήταν ουσιαστικά τρεις φορές πιο γρήγορος από αυτόν χωρίς τη ρύθμιση του pH. Κύριος παράγοντας για αυτή τη συμπεριφορά είναι η σημαντική προσρόφηση του χρώματος πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη γιατί όντας φορτισμένη θετικά η επιφάνεια του καταλύτη έλκεται ηλεκτροστατικά με τις πλήρως ιονισμένες σουλφονικές ( $-\text{SO}_3^-$ ) και αιθυλοσουλφονικές ( $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$ ) ομάδες του Reactive Black 5, το οποίο δρα ουσιαστικά σαν ισχυρό οξύ. Οπτική ένδειξη της ηλεκτροστατικής έλξης αυτής είναι το μπλε χρώμα που αποκτά ο καταλύτης.

### **pH=9**

Πάνω από την τιμή του  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  και για pH ίσο με 9 η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται αρνητικά και απωθείται ηλεκτροστατικά με τις πλήρως ιονισμένες σουλφονικές ( $-\text{SO}_3^-$ ) και αιθυλοσουλφονικές ( $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$ ) ομάδες του Reactive Black 5. Η προσρόφηση του χρώματος πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνεται δραστικά και ο αποχρωματισμός του διαλύματος καθυστερεί σε σημαντικό βαθμό.

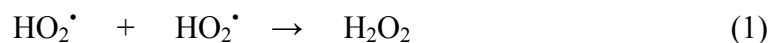


**Διάγραμμα 9 Επίδραση pH στον αποχρωματισμό σε συγκέντρωση Hombikat UV100 0,25 gr/l**

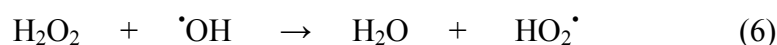
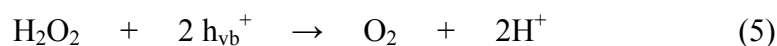
Όσο λοιπόν το pH του διαλύματος κινείται σε όξινες περιοχές τόσο πιο μεγάλος είναι και ο αποχρωματισμός του διαλύματος αφού μετά το πέρας των πειραμάτων το ποσοστό του αποχρωματισμού για pH=2,6 μετρήθηκε στο 100% μετά από 30 min, για pH=5,82 μετρήθηκε στο 100% μετά από 90 min και τέλος για pH=9 το ποσοστό αποχρωματισμού μετρήθηκε στο 32% μετά από 90 min (Διάγραμμα 9).

#### 4.1.7 Προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου

Η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) σε ένα υδατικό διάλυμα αζωχρώματος μπορεί να επηρεάσει είτε θετικά είτε αρνητικά την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Οι ρίζες υπεροξειδίου ( $HO_2^{\cdot}$ ) που παράγονται από την αντίδραση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων ( $e_{cb}^-$ ) με τα προσροφώμενα μόρια οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη, δημιουργούν απευθείας υπεροξείδιο του υδρογόνου (Αντίδραση 1) το οποίο στη συνέχεια δημιουργεί ρίζες υδροξυλίου (Αντιδράσεις 2, 3, 4).



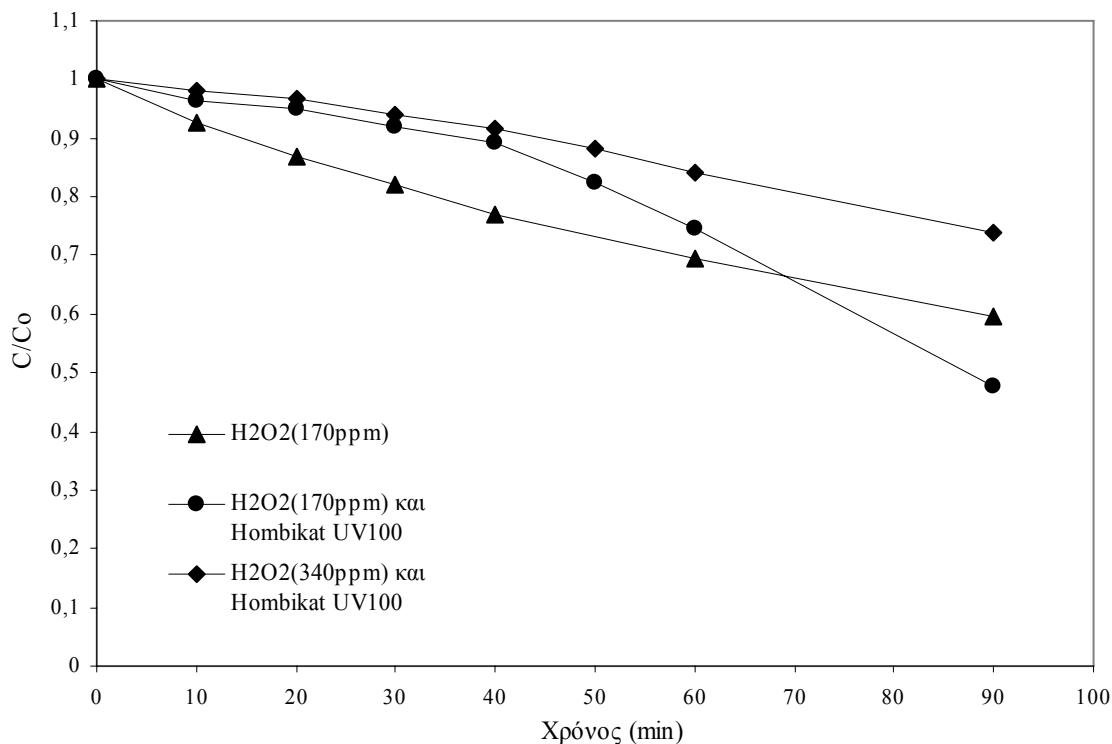
Είναι όμως δυνατόν η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου να λειτουργεί ανασταλτικά όσον αφορά την ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η ανασταλτική αυτή λειτουργία φαίνεται παρακάτω (Αντιδράσεις 5, 6, 7).



Πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα φωτοκατάλυσης με προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Στο πρώτο η τελική συγκέντρωση  $\text{H}_2\text{O}_2$  που προστέθηκε στο υδατικό διάλυμα Reactive Black 5 ήταν 170 ppm, στο δεύτερο προστέθηκε υπεροξειδίου του υδρογόνου με τελική συγκέντρωση 170 ppm και καταλύτης Hombikat UV100 συγκέντρωσης 0,25gr/l και στο τρίτο τελική συγκέντρωση  $\text{H}_2\text{O}_2$  340 ppm και καταλύτης Hombikat UV100 συγκέντρωσης 0,25gr/. Μετά το τέλος του πρώτου πειράματος το ποσοστό του αποχρωματισμού μετρήθηκε στο 40% ενώ όταν πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  170 ppm και 340 ppm, και 0,25 gr/ Hombikat UV100 το ποσοστό του αποχρωματισμού μετρήθηκε στο 52% και 27% αντίστοιχα ( Διάγραμμα 10 ).

Επομένως το υπεροξείδιο του υδρογόνου σε συνεργασία με τον καταλύτη Hombikat UV100 έδρασε ανασταλτικά στην φωτοκαταλυτική διεργασία.



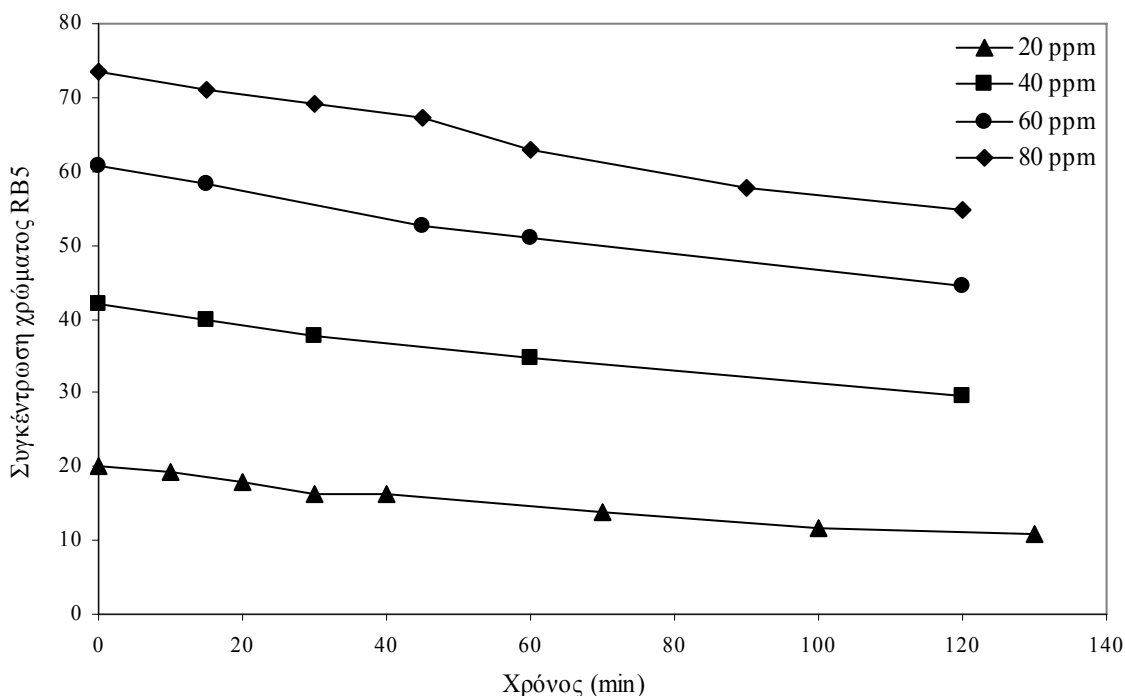


**Διάγραμμα 10** Επίδραση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στον αποχρωματισμό διαλύματος Remazol Black 5 παρουσία καταλύτη Hombikat UV100 σε διάφορες ποσότητες.

## 4.2 Σονόλυση

Για να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα της συνολυτικής μεθόδου ως προς τον αποχρωματισμό του υδατικού διαλύματος χρώματος Reactive Black 5 πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα χρησιμοποιώντας τους υπερήχους. Οι συγκεντρώσεις χρώματος που μελετήθηκαν ήταν 60 ppm Reactive Black 5 παρουσία υπερήχων, 20,40 και 60 ppm παρουσία υπερήχων και αργού αερίου. Χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια υπερήχων Ultrason 250 (LabPlant Ltd., UK) που λειτουργούσε σε σταθερή συχνότητα 80 kHz. Η διάταξη του πειράματος της σονόλυσης λειτουργεί σαν αντιδραστήρας διαλείποντος έργου με ηχόδιο όπου έχουμε την έκλυση υπερήχων χαμηλής συχνότητας στο μέσο του δοχείου της αντίδρασης της σονόλυσης. Ο χρόνος διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν 120 min.

Στα πειράματα συνόλωσης παρουσία αργού αερίου, 20, 40, 60 και 80 ppm συγκέντρωσης χρώματος Reactive Black 5, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση σε χρώμα του διαλύματος, τόσο πιο αργός είναι και ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αποδόμησης.



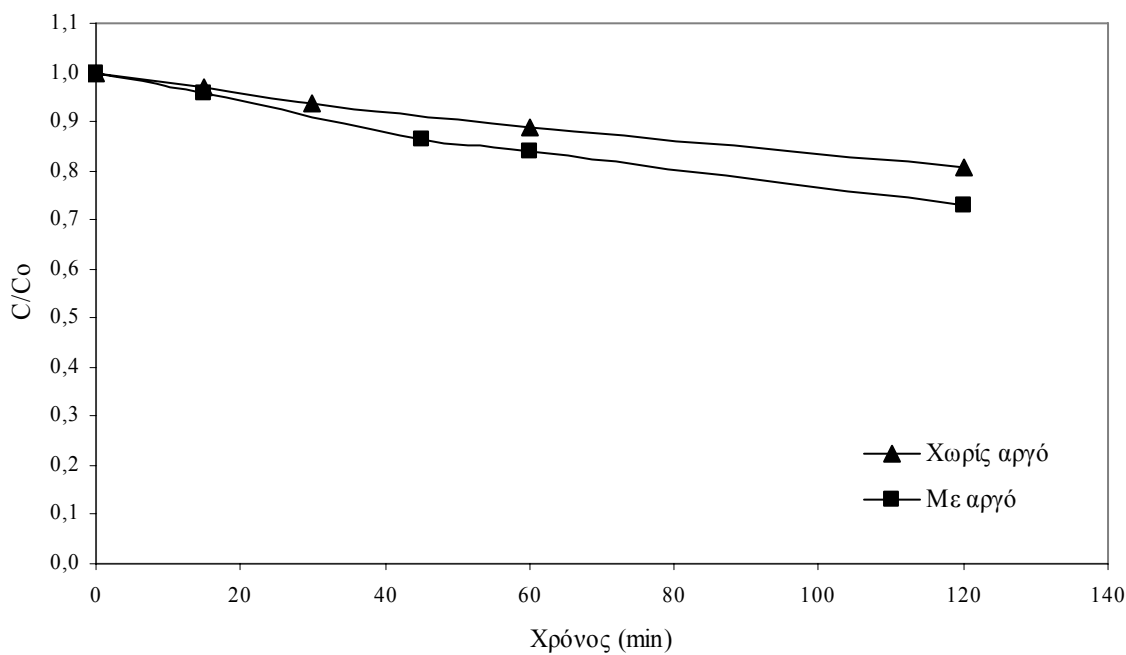
**Διάγραμμα 11 Σύγκριση του αποχρωματισμού διάφορων συγκεντρώσεων Reactive Black 5 παρουσία αργού αερίου.**

Πράγματι το ποσοστό του αποχρωματισμού για την συγκέντρωση των 20 ppm μετρήθηκε στο 89%, για τα 40 ppm μετρήθηκε στο 70%, για τα 60 ppm μετρήθηκε στο 56% και τέλος για τα 80 ppm μετρήθηκε στο 45%. Τα ποσοστά αυτά μετρήθηκαν 120 min μετά την έναρξη της συνολυτικής διεργασίας (Διάγραμμα 11).

#### 4.2.1 Επίδραση του αργού αερίου στην διεργασία της συνόλωσης

Η επεξεργασία συνόλωσης διαλύματος χρώματος Reactive Black 5 παρουσία αργού αερίου είναι πιο αποτελεσματική από αυτήν χωρίς την παρουσία του αερίου. Στο Διάγραμμα 12 φαίνεται η διαφορά μεταξύ των δύο αυτών συνθηκών σε διαλύματα ίδιας αρχικής συγκέντρωσης ίσης με 60 ppm. Τα πειράματα αυτά διήρκεσαν 120 min και

καθ'όλη την διάρκεια των πειραμάτων λειτουργούσε μηχανισμός ψύξης μέσω της βρύσης έτσι ώστε να μην αυξηθεί η θερμοκρασία του διαλύματος, η οποία έχει βρεθεί ότι έχει ανασταλτική επίδραση στην κινητική της αποδόμησης και του αποχρωματισμού.



**Διάγραμμα 12 Επίδραση αργού αερίου στον αποχρωματισμό διαλύματος 60 ppm Reactive Black 5 μέσω συνολυτικής διεργασίας.**

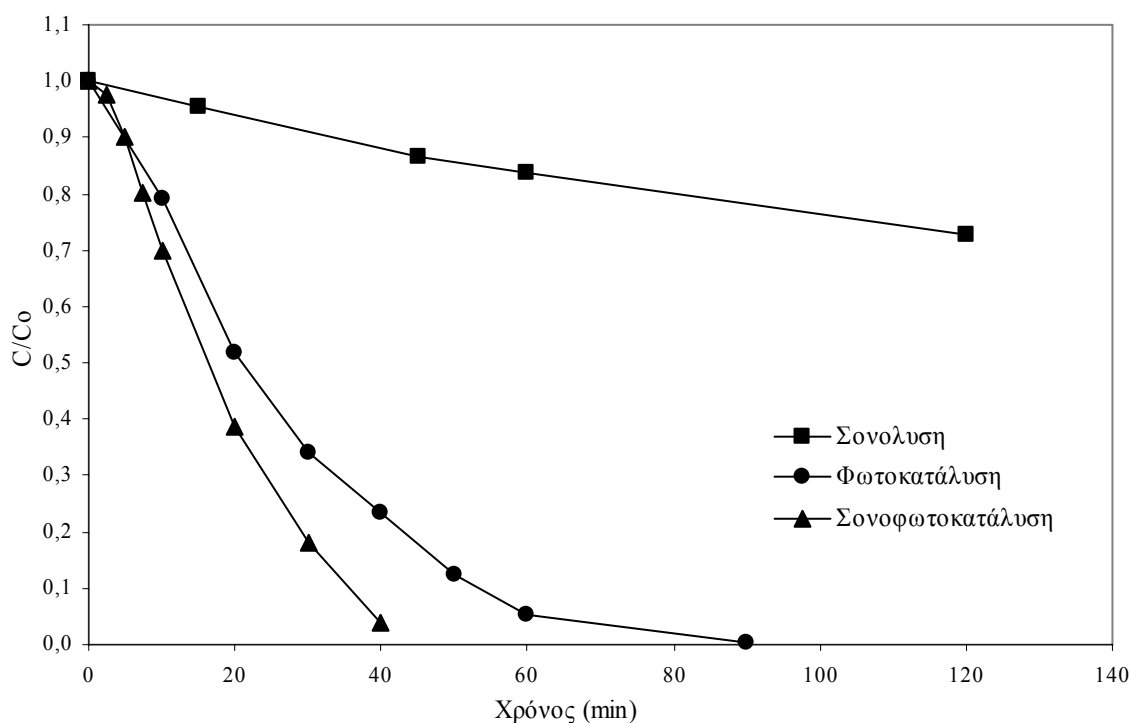
Το ποσοστό του αποχρωματισμού όταν χρησιμοποιήθηκε αργό αέριο έφτασε στο 27% μετά από 120 λεπτά ενώ χωρίς το αργό αέριο ο αποχρωματισμός την ίδια χρονική στιγμή έφτασε το 19%. Επομένως η χρήση αργού αερίου σε ένα πείραμα συνόλυσης διαλύματος χρώματος Reactive Black 5 δρα επιταχυντικά στον αποχρωματισμό του (Διάγραμμα 12).

### 4.3 Σονοφωτοκατάλυση

Η σονοφωτοκατάλυση, όπως έχει προαναφερθεί, αποτελεί μία μέθοδο επεξεργασίας αζωχρωμάτων η οποία συνδυάζει και τον μηχανισμό της φωτοκατάλυσης αλλά και της συνόλυσης συγχρόνως. Στα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν η αποδοτικότητα της μεθόδου αυτής, όσον αφορά το ποσοστό του αποχρωματισμού του διαλύματος, είναι αισθητά μεγαλύτερη από την κάθε μία ξεχωριστά.

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής φαίνεται ξεκάθαρα από τη σύγκριση των τριών μεθόδων, δηλαδή από τη σύγκριση τριών πειραμάτων τα οποία πραγματοποιήθηκαν κάτω από τις ίδιες συγκεντρώσεις καταλύτη και διαλύματος, δηλαδή:

- συγκέντρωση χρώματος Reactive Black 5 ίση με 60 ppm,
- συγκέντρωση καταλύτη, όσον αφορά τη φωτοκατάλυση και τη σονοφωτοκατάλυση, ίση με 0,25 gr/l



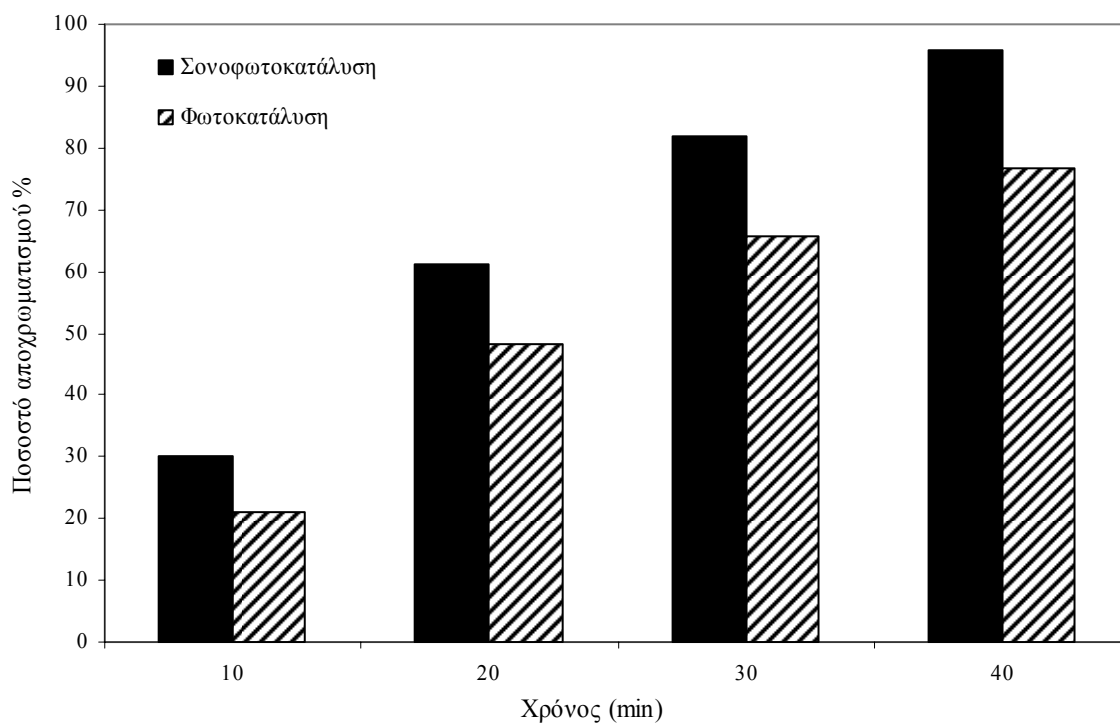
**Διάγραμμα 13 Σύγκριση του αποχρωματισμού διαλύματος Reactive Black 5 60 ppm μέσω συνόλυσης, φωτοκατάλυσης και σονοφωτοκατάλυσης.**

Παρατηρείται από το Διάγραμμα 13 ότι από τη σύγκριση των τριών μεθόδων, αυτές που “συναγωνίζονται” όσον αφορά την αποτελεσματικότητά τους με σκοπό τον ταχύτερο αποχρωματισμό του διαλύματος, είναι η σονοφωτοκατάλυση και η φωτοκατάλυση. Η συνόλυση είναι φανερά πιο αργή μέθοδος από τις τρεις αν και δεν παύει να αποτελεί την πιο φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο επεξεργασίας.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου της σονοφωτοκατάλυσης έχει επέλθει αποχρωματισμός του διαλύματος της τάξεως περίπου 100% τη χρονική στιγμή  $t=40$  min ενώ ο πλήρης

αποχρωματισμός του διαλύματος με τη χρήση της φωτοκατάλυσης έχει επέλθει τη χρονική στιγμή  $t=90$  min. Δηλαδή ο ρυθμός αποδόμησης μέσω της sonoφωτοκατάλυσης είναι σχεδόν διπλάσιος από αυτόν της φωτοκατάλυσης.

Από το Διάγραμμα 14 παρατηρείται ότι σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή συλλογής δειγμάτων, 10, 20, 30 και 40 min το ποσοστό του αποχρωματισμού του διαλύματος που επεξεργάζεται μέσω sonoφωτοκατάλυσης υπερτερεί αυτού της φωτοκατάλυσης.



**Διάγραμμα 14 Σύγκριση στο ποσοστό του αποχρωματισμού sonoφωτοκαταλυτικής και φωτοκαταλυτικής μεθόδου σε διάφορες χρονικές στιγμές.**

Η sonoφωτοκαταλυτική λοιπόν διεργασία υδατικού διαλύματος χρώματος Reactive Black 5 αποτελεί την πιο αποτελεσματική μέθοδο για τον αποχρωματισμό του σε σύγκριση με την φωτοκατάλυση και την sonoφωτοκατάλυση.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν οι διεργασίες της φωτοκατάλυσης, της σονόλυσης και της σονοφωτοκατάλυσης με σκοπό την εύρεση της αποδοτικότερης, από τις τρεις, μεθόδου καθώς και οι παράγοντες που τις επηρεάζουν. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα εξής:

- Η φωτοκαταλυτική διαδικασία αποτελεί μία αποτελεσματική μέθοδο για τον αποχρωματισμό διαλύματος Reactive Black 5. Η απόδοση της επεξεργασίας εξαρτάται από τις συνθήκες της διενέργειάς της. Οι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι η επιλογή του καταλύτη, η συγκέντρωση του, η φθορίωση του και το pH.
- Ο καταλύτης Hombikat UV100 αποτελεί την ιδανικότερη λύση για την επεξεργασία υδατικού διαλύματος του αζωχρώματος Reactive Black 5 αφού αποχρωματίζει σε ένα αρκετά μεγαλύτερο βαθμό από τους υπόλοιπους εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες.
- Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του καταλύτη Hombikat UV100 τόσο αποτελεσματικότερη είναι και η φωτοκαταλυτική διεργασία.
- Η φωτοκαταλυτική διεργασία είναι πιο αποτελεσματική όταν διενεργείται σε όξινο περιβάλλον.
- Η φθορίωση του καταλύτη Hombikat UV100 δεν επηρεάζει αρνητικά την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.
- Η σονολυτική διεργασία έχει μειωμένη αποδοτικότητα σε σύγκριση με την φωτοκαταλυτική και την σονοφωτοκαταλυτική σαν μέθοδος επεξεργασίας

υδατικού διαλύματος του αζωχρώματος Reactive Black 5, αν και αποτελεί μια πιο φιλική λύση όσον αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

- Η προσθήκη αργού αερίου βελτιώνει την αποδοτικότητα της συνολικής διεργασίας.
- Η σονοφωτοκατάλυση σε σύγκριση με την φωτοκατάλυση και την σονόλυση αποτελεί την ιδανικότερη μέθοδο για τον αποχρωματισμό υδατικού διαλύματος Reactive Black 5.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Øllgaard, H., Frost, L., Galster, J. & Hansen, OC, (1998), Danish Technological Institute, Environment, Danish Environmental Protection Agency.
- Parsons Simon, (2004), Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment.
- Parag R. Gogate and Aniruddha B. Pandit, (2004), Sonophotocatalytic Reactors for Wastewater Treatment: A Critical Review.
- I.Poulios and I.Tsachpinis, (1999), Photodegradation of the textile dye Reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides.
- Guangshe Li, Liping Li, Juliana Boeiro-Goates and Brian F. Woodfield, (2005), High purity anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals: near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface Hydration chemistry.
- Ioannis K. Konstantinou and Triantafyllos A. Albanis, (2004), TiO<sub>2</sub>- assisted photo catalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations.
- Suslick S. (1990). Sonochemistry,
- Walter Z. Tang' and Huren An, (1995), UV/TiO<sub>2</sub>, Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions.
- Abdelkahhar Aguedach, Stephan Brosillon, Jean Morvan, El Kbir Lhadi, (2004), Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide.



- Zollinger H., (2003), Color Chemistry.
- Πεκάκης, Παντελής (2005), Επεξεργασία αποβλήτων νηματοβαφείου με φωτοκατάλυση TiO<sub>2</sub>.
- Βελεγράκη Θεοδώρα, (2004), Επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων αζωχρωμάτων με προχωρημένες οξειδωτικές διεργασίες.
- Τσάφου Φωτεινή, (2005), Ετερογενής φωτοκαταλυτική επεξεργασία διαλυμάτων αζωχρωμάτων.
- Lars Baetz Reuterglrdh and Mallika langphasuk, (1996), Photocatalytic Decolourization of reactive azo dye: a comparison between TiO<sub>2</sub> and CdS photocatalysis
- Niyaz Mohammad Mahmoodi, Mokhtar Arami, Nargess Yousefi Limaee,, Nooshin Salman Tabriz.
- Min Chen, David Moir, Frank M. Benoit, Cariton Kubwabo, (1998), Purification and identification of several sulphonated azo dyes using reversed-phase preparative high-performance liquid chromatography.
- Ince N.H., Tezcanli G., Belen R. & Apikyan, I.G. (2000).
- Fotini Kiriakidou, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios, (1999), The effect of operational parameters and TiO<sub>2</sub>-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes.
- Carlos A.K. Gouvea, Fernando Wypych, Sandra G. Moraes, Nelson Duran, Noemi Nagata, Patricio Peralta-Zamora, (1999), Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution.

- C. Lizama, M.C. Yeber, J. Freer, J. Baeza and H.D. Mansilla, (2001), Reactive dyes decolouration by TiO<sub>2</sub> photo-assisted catalysis.
- Mafía S.T.Gonqalves, Ana M.F.Oliveira-Campos, Elisa M.M.S.Pinto, Paula M.S. Plasencia and Maria Joao R.P. Queiroz, (1998), Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO<sub>2</sub>.
- Mohey El-Dein, J.A. Libra and U. Wiesmann, (2001), Kinetics of decolorization and mineralization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV light.
- Idil Arslan , Isil Akmehmet Balcioglu, Detlef W. Bahnemann, (2000), Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO<sub>2</sub>-photocatalysts.
- NILSUN H. INCE, (1998), critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation.
- K. Vinodgopal, Julie Peller, Oksana Makogon and Prashant V. Kama, (1998), Ultrasonic Mineralization of a reactive textile azo dye, Remazol Black B.
- Kenji Okitsu, Kazuya Iwasaki, Yoshihiro Yobiko, Hiroshi Bandow, Rokuro Nishimura a, Yasuaki Maeda, (2004), Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes.
- G. Tezcanli-Guyer, N.H. Ince, (2004), Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes.
- Astrid Rehorek, Michael Tauber, Georg Gubitz, (2004), Application of power ultrasound for azo dye degradation.

- Erdal Kusvuran, Sibel Irmaka, H. Ibrahim Yavuza, Ali Samilb, Oktay Erbatur, (2005), Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye.
- Anna Gottlieb, Chris Shaw, Alan Smith, Andrew Wheatley, Stephen Forsyth, (2002), The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation.
- Mohammad H. Entezari and Peeter Kruus, (1995), Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects.
- Marta Mrowetz, Carlo Pirola, Elena Selli, (2003), Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO<sub>2</sub>.
- [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)
- [www.web.auth.gr](http://www.web.auth.gr)