

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<i>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</i>	<i>1</i>
<i>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ</i>	<i>3</i>
<i>1. ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ</i>	<i>3</i>
1.1 Χημική Δομή	3
1.2 Εισαγωγή στο φυσικό περιβάλλον	4
1.3 Τρόποι Αποκατάστασης Αζωχρωμάτων	5
<i>2. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ</i>	<i>6</i>
2.1 Ανθρώπινη υγεία	6
2.2 Σχέση μεταξύ τοξικότητας και δομής αζωχρωμάτων	8
<i>3. ΕΞΕΛΙΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ</i>	<i>11</i>
3.1 Τεχνική των Υπερήχων	12
3.1.1 Θεωρίες για το στάδιο της ακουστικής κατάρρευσης	14
3.1.2 Αντιδράσεις της χημείας υπερήχων	14
3.1.3 Επιλογή βέλτιστης συχνότητας υπερήχων ανάλογα τη φύση του ρύπου	16
3.1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της σπηλαίωσης	17
3.1.5 Τύποι αντιδραστήρων	19
3.2 Τεχνική οξείδωσης με αντιδραστήριο Fenton	19
3.3 Τεχνική Φωτοκατάλυσης	20
<i>4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΥΛΑΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ</i>	<i>23</i>
4.1 Άμεση Ανίχνευση UV (Direct UV Detection)	23
4.2 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography - HPLC)	26
4.3 Εφαρμογή αναλυτικών μεθόδων σε πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα	27
<i>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</i>	<i>30</i>
<i>1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ</i>	<i>30</i>

2. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΜΕ ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ (HPLC) & ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ	31
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΡΙΟ FENTON	31
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΥΠΕΡΗΧΩΝ	32
5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	33
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΝΑΚΙΝΟΥΜΕΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ	36
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ	38
1. FENTON	38
1.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος.	38
1.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του Fe^{2+} στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος.	41
2. ΥΠΕΡΗΧΟΙ	45
2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος σε περιοδική λειτουργία του υπέρηχου.	45
2.2 Επίδραση της περιοδικότητας λειτουργίας των υπερήχων στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C)	47
2.3 Επίδραση της συχνότητας των υπερήχων στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C) και περιοδική λειτουργία	48
3. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	50
3.1 Επίδραση της φύσης του καταλύτη στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος υπό συνεχή αερισμό	50
3.2 Επίδραση του αερισμού και της προσθήκης οξειδωτικού H_2O_2 στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος.	52
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	58
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	62

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η έντονη ανάπτυξη της βιομηχανίας τις τελευταίες δεκαετίες οδήγησε στην παραγωγή και τη χρήση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, που αποδεικνύονται ιδιαίτερα ανθεκτικές σε βιολογική επεξεργασία. Για τον λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι που στοχεύουν στην χημική τους εξουδετέρωση.

Οι Προχωρημένες Τεχνικές Οξείδωσης (*Advanced Oxidation Processes, AOP's*) αποτελούν τις πιο ελπιδοφόρες μεθόδους χημικής επεξεργασίας βιοανθεκτικών ρύπων, με ελάχιστη παραγωγή ιλύος και άλλων επικίνδυνων στερεών καταλοίπων. Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στην δημιουργία ριζών του υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$), οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η διάσπαση και ο αποχρωματισμός διαλυμάτων του αζωχρώματος Orange II (*Acid Orange 7*) με προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους, όπως: α) υπέρηχοι, β) ετερογενής φωτοκατάλυση και γ) αντιδραστήριο Fenton. Έγιναν αναλύσεις με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) για τον προσδιορισμό της μεταβολής στη συγκέντρωση του Orange II με τον χρόνο, ενώ ο αποχρωματισμός μετρήθηκε με φασματοφωτομέτρηση στα 485 nm.

Συγκεκριμένα, κατά την εφαρμογή των υπερήχων, διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως είναι η θερμοκρασία του διαλύματος, η περιοδικότητα λειτουργίας και η συχνότητα της ακτινοβολίας. Προέκυψε ότι η ακτινοβολία στα 80 kHz διαλυμάτων 50 mg L^{-1} Orange II και όγκου 200 ml, οδήγησε σε 90 % διάσπαση και 70 % αποχρωματισμό μετά από τέσσερις ώρες στους 25 °C. Αντίθετα, η ακτινοβολία στα 24 kHz δεν είχε επίδραση στη διάσπαση του μορίου ή στον αποχρωματισμό. Αύξηση της θερμοκρασίας στους 60 °C μειώνει σημαντικά την απόδοση της μεθόδου. Επίσης, βρέθηκε ότι η περιοδικότητα λειτουργίας επηρεάζει τον θερμοκρασιακό έλεγχο και κατά συνέπεια την ικανότητα αποδόμησης και αποχρωματισμού.

Στα πειράματα φωτοκατάλυσης έγινε διερεύνηση της επίδρασης της φύσεως πέντε ημιαγωγών: α) ανατάση (TiO_2), β) ντεγκούσα (TiO_2), γ) εμπορικό (TiO_2), δ) οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και ε) θειούχο κάδμιο (CdS). Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση πρόσθετων παραμέτρων, όπως ο αερισμός και η προσθήκη οξειδωτικού

H₂O₂. Ακτινοβόλιση UV παρουσία 100 mg L⁻¹ ανατάσης και υπό αερισμό οδήγησε σε 88 % διάσπαση του αζωχρώματος και 66% αποχρωματισμό του διαλύματος σε τέσσερις ώρες. Δίχως αερισμό οι αντίστοιχες τιμές μειώθηκαν κατά 10% και 20%, λόγω σχηματισμού λιγότερων ελεύθερων ριζών. Η προσθήκη 100 mg L⁻¹ H₂O₂ στο διάλυμα είχε ανασταλτική δράση λόγω δέσμευσης των ελεύθερων ριζών από το H₂O₂. Ο αερισμός με ταυτόχρονη προσθήκη H₂O₂ οδήγησε σε περαιτέρω πτώση της απόδοσης, γεγονός που ίσως οφείλεται στην επιπλέον παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου από την αντίδραση του οξυγόνου με τα ανιόντα υπεροξειδίου.

Στην οξείδωση με χρήση αντιδραστήριου Fenton διερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης Fe²⁺ και H₂O₂ στη διάσπαση του Orange II και τον αποχρωματισμό διαλυμάτων 250 mg L⁻¹. Επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι το αντιδραστήριο Fenton είναι εξαιρετικά ισχυρό οξειδωτικό, αφού επιτεύχθηκε πλήρης διάσπαση του ρύπου σε λιγότερο από 5 λεπτά, για συγκεντρώσεις Fe²⁺ ≥ 10 mg L⁻¹ και H₂O₂ ≥ 85 mg L⁻¹. Εν' τούτοις για τον αποχρωματισμό απαιτούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Προκαταρκτικές μελέτες αερόβιας βιοαποδομησιμότητας έδειξαν ότι τόσο το αζώχρωμα, όσο και τα προϊόντα οξείδωσής του μετά από την εφαρμογή υπερήχων, δεν είναι βιοδιασπάσιμα.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1. ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ

Τα αζωχρώματα αποτελούν την μεγαλύτερη χημική ομάδα χρωστικών που χρησιμοποιούνται τακτικά στη βιομηχανία υφαντουργίας και δέρματος. Έτσι, οι βιομηχανικές εκροές συχνά περιέχουν κατάλοιπα από βαφές οι οποίες επηρεάζουν την ποιότητα του νερού λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων COD, αιωρούμενων και διαλυμένων αλάτων. Οι εκροές αυτές όχι μόνο μειώνουν την αισθητική των υδάτινων αποδεκτών¹ και παρεμποδίζουν την εισαγωγή οξυγόνου (ευτροφισμός), αλλά αποτελούν επίσης σημαντική απειλή για διάφορες μορφές ζωής και τη δημόσια υγεία. Ακόμη κι αν παραμεριστεί το αισθητικό πρόβλημα, η μεγαλύτερη ανησυχία με τις βαφές είναι η απορρόφηση και η ανάκλαση του ηλιακού φωτός που εισέρχεται στο νερό. Αυτό επηρεάζει άμεσα την ανάπτυξη βακτηρίων σε επίπεδα επαρκή για την βιολογική αποδόμηση ακαθαρσιών στο νερό και την έναρξη της τροφικής αλυσίδας [1]. Οι ρυπαντές χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις χημικά και βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD και BOD αντίστοιχα), αιωρούμενων και διαλυμένων στερεών, από έντονο χρωματισμό κ.α.

Σε πολλές περιπτώσεις χρωματισμένα απόβλητα οδηγούνται σε ποταμούς και αστικές μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων, δίχως να έχουν υποβληθεί σε κάποια μέθοδο προεπεξεργασίας. Αποτελούν, επομένως, σημαντική απειλή για οργανισμούς που ζουν στους φυσικούς αποδέκτες, διότι πολλές από αυτές τις χρωστικές ουσίες στα υγρά απόβλητα δύνανται να σχηματίσουν τοξικά και πιθανώς καρκινογόνα προϊόντα (π.χ. αρωματικές αμίνες). [2]

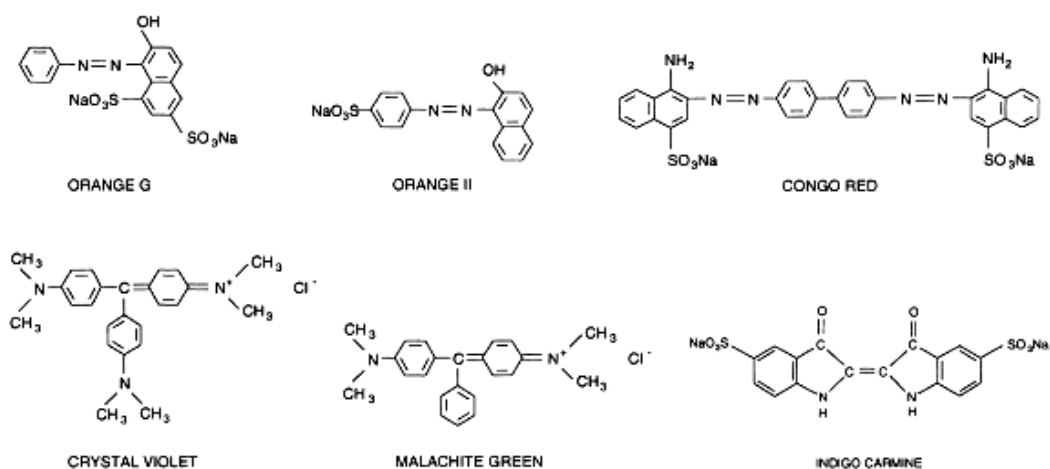
1.1 Χημική Δομή

Εξαιτίας της πολύπλοκης χημικής τους δομής και της συνθετικής τους καταγωγής τα αζωχρώματα είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στην βιοαποδόμηση [3]. Ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με την παρουσία ενός ή πολλαπλών

¹ Η παρουσία ακόμη και πολύ μικρών ποσοτήτων -λιγότερο από 1 ppm σε μερικά αζωχρώματα- μπορεί να είναι ορατή.

αζω- δεσμών, όπως μονοαζω-, διαζω-, τριαζω- χρώματα, ενώ παράλληλα υπάρχουν πολλές δομικές ποικιλίες, όπως όξινα, βασικά, διασποράς, άμεσα, ενεργά [4]. Η ταξινόμηση των βαφών βασίζεται στον τρόπο που χρωματίζουν ή στις κύριες δομικές ομάδες που τις χαρακτηρίζουν [5].

Η ευρεία χρήση των αζωχρωμάτων οφείλεται στο εκτυφλωτικό τους χρώμα. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ του δεσμού της χρωμοφόρας ομάδας $-N=N-$, στην οποία και αποδίδεται η παραγωγή του χρώματος, με έναν ή συνηθέστερα δύο αρωματικούς δακτυλίους. Τα άτομα αζώτου σχηματίζουν δεσμούς με άτομα άνθρακα από τα οποία το ένα τουλάχιστον ανήκει σε αρωματικό δακτύλιο (συνήθως παράγωγο του βενζολίου ή του ναφθαλενίου) [6]. Οι χημικές δομές κάποιων αζωχρωμάτων με τα χαρακτηριστικά αυτά, παρουσιάζονται στην εικόνα 1. Περίπου ένα ποσοστό ίσο με το 50% των ενεργών χρωμάτων χάνεται μέσω υδρόλυσης κατά τις διαδικασίες της κλωστοϋφαντουργικής βιομηχανίας, ενώ τουλάχιστον 15% των αζωχρωμάτων απελευθερώνονται σαν ρυπαντές στο περιβάλλον. [7,8,9]



Εικόνα 1 . Χημική δομή αζωχρωμάτων

1.2 Εισαγωγή στο φυσικό περιβάλλον

Περίπου το 60-70% των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, είναι αζωχρώματα [10]. Μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον απευθείας από τις μονάδες παραγωγή 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 [11]. Η λίπανση της αγροτικής γης με ιλύ που περιέχει αζωχρώματα οδηγεί στη ρύπανση του εδάφους και του υπόγειου νερού.

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 [12]. Οι συγκεντρώσεις που συναντώνται στις εκροές των υφαντουργείων κυμαίνονται από 5 έως 1500 mg/L λόγω της ανεπαρκούς προσρόφησής τους στα υφάσματα [13].

1.3 Τρόποι Αποκατάστασης Αζωχρωμάτων

Για την απομάκρυνση των αζωχρωμάτων έχει γίνει επιτυχής χρήση διάφορων φυσικών μεθόδων, όπως προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, υπερδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση, ιοντοανταλλαγή σε συνθετικές προσροφητικές ρητίνες κ.α. Εν τούτοις, οι προαναφερόμενες τεχνικές είναι μη καταστροφικές, μιας και απλά μεταφέρουν τους οργανικούς ρύπους από την υδατική φάση σε κάποια άλλη φάση, δημιουργώντας δευτερογενή ρύπανση. Η μετεπεξεργασία που απαιτείται για τη στερεή φάση καθιστά τις φυσικές μεθόδους ασύμφορες οικονομικά.

Εξαιτίας της παρουσίας πολυπληθών αρωματικών δακτυλίων στα μόρια των αζωχρωμάτων και της σταθερότητας των νέων βαφών, οι συμβατικές βιολογικές μέθοδοι είναι αναποτελεσματικές τόσο για τον αποχρωματισμό όσο και για την αποδόμηση των ενώσεων. Η ιδιότητά τους αυτή αποδίδεται στην παρουσία θειούχων ομάδων και του αζο- δεσμού, χαρακτηριστικά που θεωρούνται ως ξενοβιοτικά [14].

Ο αποχρωματισμός επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας είτε αναερόβια επεξεργασία ή ακριβές φυσικοχημικές μεθόδους [15]. Σε αυτή την περίπτωση, ο διπλός δεσμός μεταξύ των ατόμων αζώτου διασπάται, οδηγώντας στον

αποχρωματισμό του αποβλήτου, αλλά και στην παραγωγή αρωματικών αμίνων, οι οποίες είναι τοξικές και πιθανώς καρκινογενείς [16].

2. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ

2.1 Ανθρώπινη υγεία

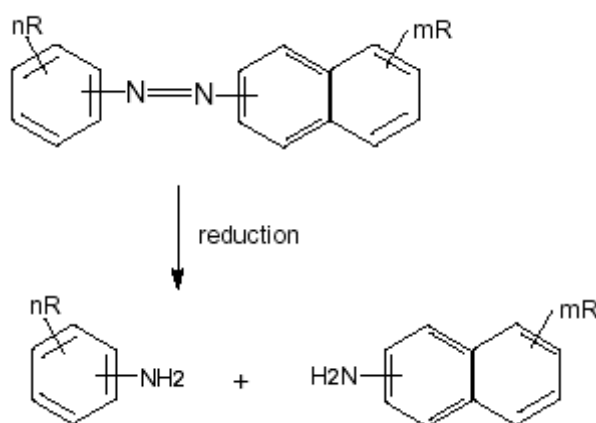
Εξαιτίας της σχέσης της τοξικότητας με τον υδρόφοβο χαρακτήρα των αζωχρωμάτων [17], έχει επιτευχθεί μείωση της τοξικότητας με την εισαγωγή πολικών ομάδων στη δομή της χρωστικής, η οποία αυξάνει και την διαλυτότητα στο νερό. Ιδιαίτερα διαδεδομένη για το σκοπό αυτό είναι η χρήση των θειούχων ομάδων [12].

Σύμφωνα με μελέτη του Environmental Protection Agency της Δανίας η οξεία τοξικότητα των αζωχρωμάτων είναι χαμηλή, εν' τούτοις έχουν παρατηρηθεί κάποιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, όταν ο δείκτης τοξικότητας LD₅₀ (Lethal Dose) ήταν μεταξύ 250 και 2000 mg/kg βάρους σώματος [18]. Λίγα αζωχρώματα βρέθηκαν να έχουν δείκτη τοξικότητας LD₅₀ κατώτερο των 250 mg/kg βάρους σώματος (οξεία τοξικότητα με την κατάποση και ερεθισμός με την επαφή στο δέρμα).

Το Reactive Black 5 (Remazol Black) αντιπροσωπεύει μια σημαντική ομάδα νεότερων αζωχρωμάτων που λέγονται ενεργά χρώματα (reactive). Με μελέτη αποδείχθηκε ότι ο προαναφερόμενος δείκτης τοξικότητας LD₅₀, στην περίπτωση του Reactive Black 5, υπερέβαινε τα 14000 mg/ kg βάρους σώματος και ότι η συγκεκριμένη βαφή δεν προκαλούσε ερεθισμό στο δέρμα ή τα μάτια.

Παρά την ευρεία χρήση των αζωχρωμάτων, η ευαισθησία σε αυτά έχει γίνει αντιληπτή σε πολύ λίγες περιπτώσεις. Τα κόκκινα αζωχρώματα, κυρίως, έχουν συνδεθεί με κάποιες δερματοπάθειες οι οποίες, όμως, εκδηλώνονται μετά από παρατεταμένη επίδραση [18]. Οι συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις δεν έχουν μόνο αλλεργιογόνο δράση, αλλά παρουσιάζουν τοξικές και ακόμη μεταλλαξιογόνες και καρκινογενείς ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται σε αρωματικές αμίνες που εμπεριέχονται στη χημική τους δομή. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές [19] για επικίνδυνα αζωχρώματα και αμίνες που είναι ύποπτα για επικίνδυνες επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, οι οποίες έχουν φέρει σαν αποτέλεσμα τη συστηματική τους απομάκρυνση από την αγορά. Το βασικό κριτήριο επικινδυνότητας μιας χρωστικής

ένωσης είναι ουσιαστικά η ικανότητά της να διασπάται αναγωγικά σε αρωματικές αμίνες, μετά από την επαφή της με βιολογικά υγρά που παράγει ο ανθρώπινος οργανισμός, όπως είναι ο ιδρώτας, το σάλιο και το γαστρικό υγρό. Στην εικόνα 2 παρουσιάζεται η διάσπαση αζωχρώματος και η παραγωγή αρωματικών αμίνων. Άλλες μέθοδοι διάσπασης των αζωχρωμάτων που οδηγούν σε αρωματικές αμίνες είναι η φωτοδιάσπαση και η βιοαποδόμηση μέσω υδροξυλίωσης, οξείδωσης ή υδρόλυσης. [20]



Εικόνα 2. Αναγωγική διάσπαση αζωχρώματος και παραγωγή αρωματικών αμίνων
Πηγή:[20]

Οι αρωματικές αμίνες είναι ενώσεις τοξικές οι οποίες ενώ είναι ανθεκτικές σε αναερόβια επεξεργασία, ωστόσο αποδομούνται με αερόβιες βιολογικές μεθόδους [15]. Η πιθανότητα να γίνει θραύση του αζω- δεσμού και να προκύψουν, έτσι, αρωματικές αμίνες, υπάρχει σε ποικιλία οικολογικών συνθηκών, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που συναντώνται στο πεπτικό σύστημα των θηλαστικών [21]. Επομένως, η μεγαλύτερη προσοχή που αφορά στους πιθανούς κινδύνους από την χρήση των αζωχρωμάτων, έχει μεταφερθεί στα προϊόντα διάσπασής τους [11].

Έκθεση στις αρωματικές αμίνες μπορεί να προκαλέσει *μεθεμογλομινεμία*. Οι αμίνες δεσμεύουν το οξυγόνο του αίματος, οπότε προκύπτουν συμπτώματα όπως κυάνωση των χειλιών και της μύτης, αδυναμία και ζαλάδα.

Αν και η διάσπαση του αζω-δεσμού είναι η κυριότερη πηγή αρωματικών αμίνων, οι τελευταίες μπορεί να υπάρχουν και σαν προσμίξεις στα εμπορικά αζωχρώματα. Εξαιτίας της στενής σχέσης που υπάρχει μεταξύ της έκθεσης σε

αζωχρώματα και/ή αρωματικές αμίνες και περιπτώσεων καρκινογένεσης, οι αρωματικές αμίνες αποτελούν μεγάλο κίνδυνο για την υγεία [18]. Ο πίνακας 1 δείχνει παραδείγματα αρωματικών αμίνων, που αποτελούν πιθανό κίνδυνο για τον άνθρωπο και το φυσικό περιβάλλον. [22, 23, 24]

2.2 Σχέση μεταξύ τοξικότητας και δομής αζωχρωμάτων


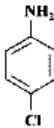
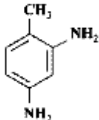
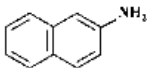
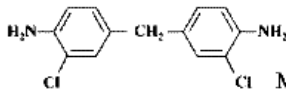
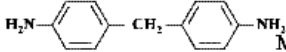
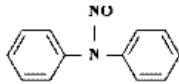
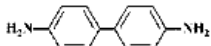
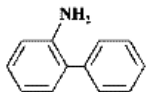
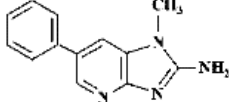
Οι χημικές δομές των αζωχρωμάτων Acid Orange 7 (Orange II) και Reactive Black 5, καθώς και οι περιεχόμενες σε αυτά αρωματικές αμίνες, φαίνονται στην εικόνα 2.

Το Orange II διασπάται σε σουλφανιλικό οξύ και 1-αμινο-2-ναφθόλη με τον αποχρωματισμό. Τα επίπεδα τοξικότητας μετά από αναερόβια εκκόλαψη με *E. Faecalis* αυξήθηκαν κατά 100 φορές. Η αύξηση αυτή πιθανώς οφείλεται στην απελευθέρωση της 1-αμινο-2-ναφθόλης, όπου η έλλειψη της σουλφοομάδας αυξάνει την λιπιδιακή διαλυτότητα της ένωσης και επομένως γίνεται περισσότερο αντιληπτή από το τεστ τοξικότητας (*V. Fischeri*). Η τοξικότητα των ναφθολών συστατικών ποικίλει ανάλογα με τον τύπο και τη θέση των υποκαταστατών τους. Το σουλφανιλικό οξύ έχει τοξικότητα ίση σχεδόν με αυτή του αρχικού αζωχρώματος [25].

Το Reactive Black 5, που χρησιμοποιείται στα υφαντουργεία, υδρολύεται, όπως θα συνέβαινε και κατά την διαδικασία χρωματισμού των υφασμάτων, οπότε προκύπτει ένα ελαφρώς τοξικότερο προϊόν.

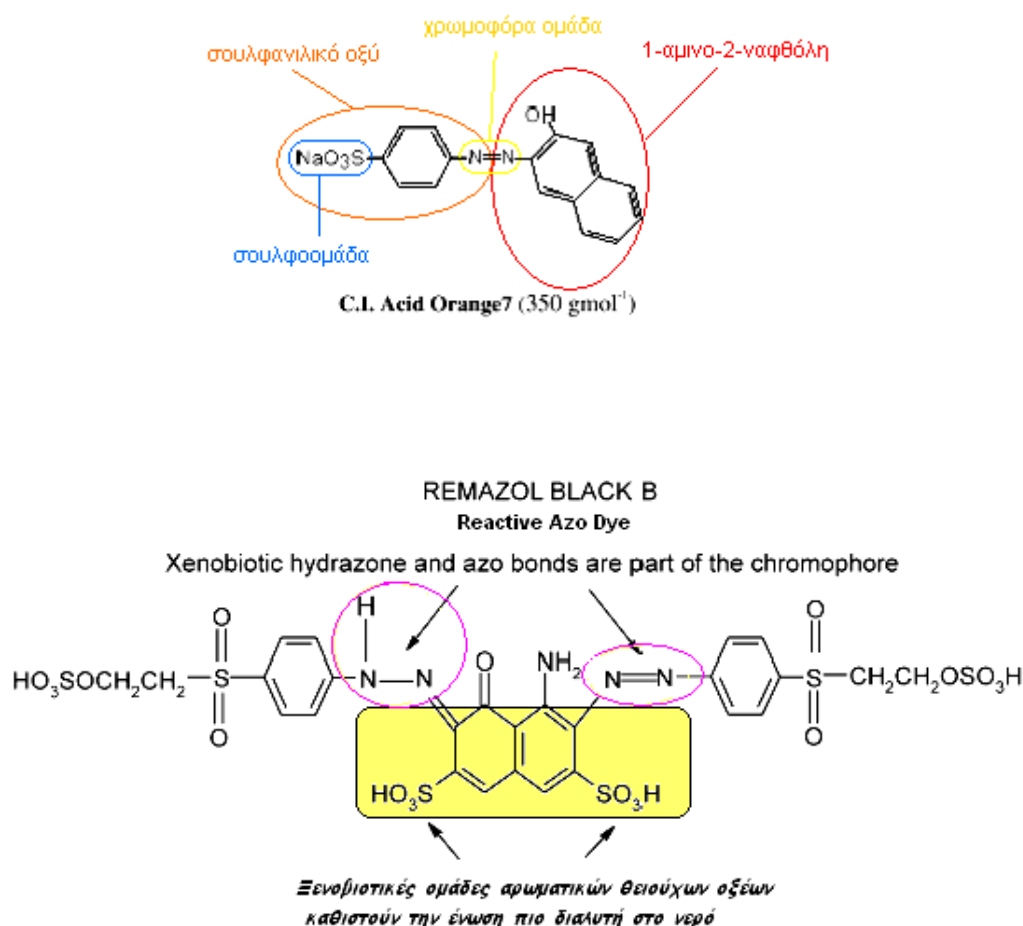
Η πιθανότητα καρκινογένεσης από τις αρωματικές αμίνες διαφέρει σημαντικά, ανάλογα με τη μοριακή τους δομή. Έχει προκύψει ότι αν αυτές περιέχουν δύο ή περισσότερους συζευγμένους αρωματικούς δακτυλίους, τότε σχετίζονται με υψηλή καρκινογόνο δράση. Αμίνες με ατομικούς ή μη συζευγμένους δακτυλίους μπορεί πάλι να είναι καρκινογόνες, αλλά οι πιθανότητες είναι μειωμένες.

Πίνακας 1. Επικίνδυνες αρωματικές αμίνες, πηγές παραγωγής τους και πιθανές επιπτώσεις.

Name/CAS number	Chemical structure	Major origins	Potential impact
Aniline		Manufacture of isocyanates, rubber, dyes, explosives, pesticides, pharmaceuticals, Oil refining, Tobacco smoke, Forest fires.	VOC with ozone-forming potential: Toxic to aquatic life; Possibly carcinogenic and genotoxic
4-Chloroaniline		Manufacture of dyes, pesticides, various chemicals	Toxic to humans Carcinogenic and genotoxic
Toluene 2,4-diamine		Manufacture of toluene diisocyanate (for elastomers), dyes, resins, fungicides	VOC Toxic to humans and aquatic life Possibly carcinogenic and genotoxic
2-Naphthylamine		Manufacture of dyes	Toxic to humans Carcinogenic
4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)		Manufacture of polyurethanes	VOC Toxic to humans and aquatic life Possibly carcinogenic and genotoxic
4,4'-Methylenedianiline		Manufacture of polyurethanes, dyes, epoxy resins	VOC, Recalcitrant adsorption onto particulate matter Toxic to humans and aquatic life Possibly carcinogenic and genotoxic
N-Nitrosodiphenylamine		Manufacture of dyes, pharmaceuticals, rubber	Harmful to humans Possibly carcinogenic
Benzidine		Manufacture of dyes	Toxic to humans Carcinogenic
2-Aminobiphenyl		Cigarette smoking	Genotoxic and carcinogenic
2-Amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine		Cooking of meats	Genotoxic and carcinogenic

Καρκινογόνες αρωματικές αμίνες περιέχουν στη δομή τους τις εξής ομάδες: Ανιλίνη, τολουόλιο, βενζιδίνη και ναφθαλίνη (πίνακας 1) [18].

Οι αρωματικές σουλφοενώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως σαν επιμέρους συστατικά των αζωχρωμάτων, με πολύ λίγες πληροφορίες διαθέσιμες για την τοξικότητά τους [12,26,27]. Έχουν βρεθεί σε πολλά φυσικά υδατικά συστήματα, όπου χάρη στον ιονικό τους χαρακτήρα επιδεικνύουν υψηλή διαλυτότητα και κινητικότητα [28, 26]. Η παρουσία της σουλφοομάδας καθιστά τις ενώσεις αυτές ανθεκτικές στην αερόβια βιολογική αποδόμηση [14].



Εικόνα 3. Χημική δομή των Acid Orange 7 Reactive Black 5.

Παρά τη φαινομενική έλλειψη τοξικότητας, επομένως, οι θειούχες αρωματικές ενώσεις και ιδιαίτερα οι αμίνες, είναι μεταξύ των ρυπαντών που χρήζουν παρακολούθησης σε μονάδες επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων [11]. Συγκεκριμένα, στα υφαντουργεία υπάρχει μία τάση να συμπεριληφθούν αναερόβιες

μονάδες ή στάδια στην επεξεργασία των αποβλήτων, με σκοπό τη μετρίαση του υψηλού οργανικού φορτίου, την απομάκρυνση των θρεπτικών και τον αποχρωματισμό [29, 30], αυξάνοντας, όμως, με τον τρόπο αυτό, την παραγωγή των αρωματικών αμίνων μέσα στις μονάδες επεξεργασίας.

3. ΕΞΕΛΙΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Η έντονη βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών, έχει οδηγήσει στη δημιουργία ή/και χρήση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, τα κατάλοιπα των οποίων καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Δεδομένου ότι οι βιολογικές διεργασίες δεν είναι αρκετά αποτελεσματικές για την επεξεργασία τέτοιων ρυπασμένων εκροών, αρκετές τεχνικές χημικής επεξεργασίας αναπτύχθηκαν για μερική ή ολοκληρωτική καταστροφή των επικίνδυνων και τοξικών οργανικών ρύπων [31].

Η έρευνα και η ανάπτυξη σε καινοτόμες τεχνολογίες έχουν δείξει ότι οι Εξελιγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (*Advanced Oxidation Processes*, AOP) είναι υψηλά υποσχόμενες σε ότι αφορά στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων δίχως παραγωγή ιλύος ή επικίνδυνων στερεών καταλοίπων. Η αποδόμηση με τις τεχνικές αυτές βασίζεται στην οξειδωτική αποδόμηση με επίθεση ελεύθερων ριζών και συγκεκριμένα της ρίζας υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$), που ως γνωστόν είναι ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο [31] με οξειδωτικό δυναμικό ίσο με +2,8 V.

Οι ελεύθερες ρίζες ($\text{OH}\cdot$) με τις οποίες επιτυγχάνεται αποδόμηση των ρυπαντών κατά τις Εξελιγμένες Τεχνικές Οξείδωσης, δημιουργούνται με:

- Φωτοχημική υπεριώδη ακτινοβολία (UV)
- Καταλυτικές διεργασίες με Fenton και photo-Fenton
- Αποδόμηση με χρήση ακτινοβολίας-γ
- Τεχνικές ακτινοβολίας με εκπομπή ηλεκτρονίων
- Αποδόμηση με χρήση υπερήχων.

3.1 Τεχνική των Υπερήχων

Η αποδόμηση με υπέρηχους έχει, μέχρι στιγμής, περιορισμένη χρήση, όμως τον τελευταίο καιρό εμφανίστηκε μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των προοπτικών της ως τεχνική επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Ως χημεία υπερήχων ορίζεται η χημική δραστηριότητα που προκαλείται ή/και καταλύεται από κύματα υψηλής πίεσης σε ένα υγρό μέσο [31].

Η ικανότητα των υπερηχητικών κυμάτων να προκαλέσουν αντιδράσεις οξείδωσης/καταστροφής των ρύπων, στηρίζεται στο φαινόμενο της «ακουστικής σπηλαιώσης», το οποίο περιλαμβάνει τον σχηματισμό, την ανάπτυξη και την κατάρρευση μικροφυσσαλίδων μέσα στο υγρό μέσο [32]. Τα κύματα υπερήχων δημιουργούν ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας αρκετών χιλιάδων βαθμών Kelvin και πίεσης αρκετών εκατοντάδων ατμοσφαιρών, οι οποίες αναπτύσσονται τοπικά μέσα σε φυσαλίδες κατά την διάρκεια της κατάρρευσης τους, μέσα σ' ένα κρύο κατά τα άλλα υγρό [31].

Το πλεονέκτημα έναντι των άλλων AOP's είναι ότι η αποδόμηση των ρύπων επεκτείνεται και στην αέρια φάση, στο εσωτερικό των φυσαλίδων που δημιουργούνται μέσα στο υγρό.

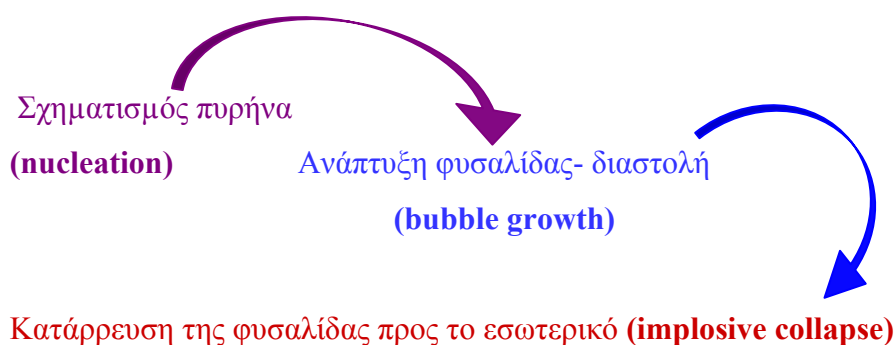
Ως υπέρηχος ορίζεται κάθε ήχος με συχνότητα μεγαλύτερη από τη μέγιστη συχνότητα στην οποία το ανθρώπινο αυτί αντιδρά (π.χ. 16 kHz). Στην τεχνική των υπερήχων υπάρχουν οι εξής ζώνες συχνοτήτων, η κάθε μια με ξεχωριστό πεδίο εφαρμογής:

- Υψηλής συχνότητας ή διαγνωστικοί υπέρηχοι (2-10 MHz)
- Μεσαίας συχνότητας ή υπέρηχοι χημικών αντιδράσεων (300-1000 kHz).
- Χαμηλής συχνότητας ή υπέρηχοι συμβατικής ισχύος (20-100 kHz)

Αυτή είναι και η ζώνη μέσα στην οποία καταλύονται οι χημικές αντιδράσεις αποδόμησης, λόγω του σχηματισμού, της ανάπτυξης και της καταστροφής ακουστικών κοιλοτήτων σ' ένα υγρό, με την εφαρμογή υπερήχων [31].

Όταν ένα υγρό εκτεθεί σε ακουστικό πεδίο, τα κύματα πίεσης των ηχητικών δονήσεων δημιουργούν ένα είδος ακουστικής πίεσης, το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από το χρόνο που εφαρμόζεται το πεδίο και τη συχνότητα του, και αποτελείται από εναλλασσόμενους κύκλους συμπύκνωσης και αραιώσης. Αν η εφαρμοζόμενη πίεση είναι ίση με την αρνητική πίεση που αναπτύσσεται στον κύκλο αραιώσης των κυμάτων, και τόση ώστε η απόσταση μεταξύ των μορίων του ρευστού

να ξεπεράσει την κρίσιμη μοριακή απόσταση στην οποία τα μόρια συγκρατούνται ενωμένα, το υγρό διασπάται σχηματίζοντας κοιλότητες που περιέχουν αέρια, διαλυμένα πτητικά συστατικά που έχουν διαχυθεί μέσα σ' αυτές και ατμούς του διαλύτη. Το φαινόμενο ονομάζεται ακουστική σπηλαιώση (acoustic cavitation), και αποτελείται από τρία ξεχωριστά στάδια:



Το πρώτο στάδιο είναι μια διεργασία πυρήνωσης μέσω της οποίας πυρήνες δημιουργούνται από μικροφυσαλίδες που βρίσκονται εγκλωβισμένες σε μικρορωγμές αιωρούμενων σωματιδίων που βρίσκονται μεσ' το υγρό. Στο δεύτερο στάδιο, οι φυσαλίδες αναπτύσσονται και διαστέλλονται ανάλογα με την ένταση του εφαρμοζόμενου ηχητικού κύματος όπως περιγράφεται στο σχήμα . Με υψηλής έντασης υπερήχους μια μικρή κοιλότητα μεγαλώνει γρήγορα, ενώ σε χαμηλότερες εντάσεις, η ανάπτυξη γίνεται με πολύ πιο αργό ρυθμό. Το τρίτο στάδιο του φαινομένου συμβαίνει μόνο αν η ένταση των υπερήχων ξεπερνάει το λεγόμενο κατώφλι ακουστικής σπηλαιώσης (acoustic cavitation threshold). Κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι φυσαλίδες μεγαλώνουν σε τέτοιο βαθμό που δεν μπορούν πλέον να απορροφήσουν ενέργεια από το ηχητικό περιβάλλον για να διατηρηθούν, με αποτέλεσμα να συμπιέζονται βίαια, οδηγούμενα στην “καταστροφική κατάρρευση” [31].

Κατά τη διάρκεια του σταδίου της κατάρρευσης, οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις που απελευθερώνονται είναι τόσο ακραίες που τα εγκλωβισμένα στις φυσαλίδες αέρια υφίστανται μοριακή θραυσματοποίηση η οποία είναι και το θεμελιώδες φαινόμενο στην χημεία των υπερήχων [31].

3.1.1 Θεωρίες για το στάδιο της ακουστικής κατάρρευσης

Προς το παρόν δεν υπάρχει ομοφωνία για την εξήγηση της κατάρρευσης των φυσαλίδων. Υπάρχουν δύο ανταγωνιστικές θεωρίες, η “hot spot” και η “electrical theory”. Από αυτές η πλέον αποδεκτή είναι η “hot spot”:

Hot spot theory: δέχεται ότι η κατάρρευση είναι τόσο γρήγορη που η συμπίεση των αερίων στο εσωτερικό των κοιλιοτήτων είναι αδιαβατική. Η θερμοκρασία και η πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας φτάνουν μέχρι τους 4200-5000 K και τις 200-500 atm [31,32].

Electrical theory: δέχεται ότι στην επιφάνεια της φυσαλίδας αναπτύσσεται ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο δημιουργεί ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος της, που είναι ικανό για θραύση δεσμών [32].

3.1.2 Αντιδράσεις της χημείας υπερήχων

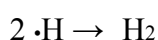
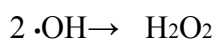
Υπάρχουν τρεις πιθανές περιοχές στις οποίες λαμβάνουν μέρος οι χημικές αντιδράσεις σε υγρά που έχουν εκτεθεί σε ακτινοβολία υπερήχων (Εικόνα 4):

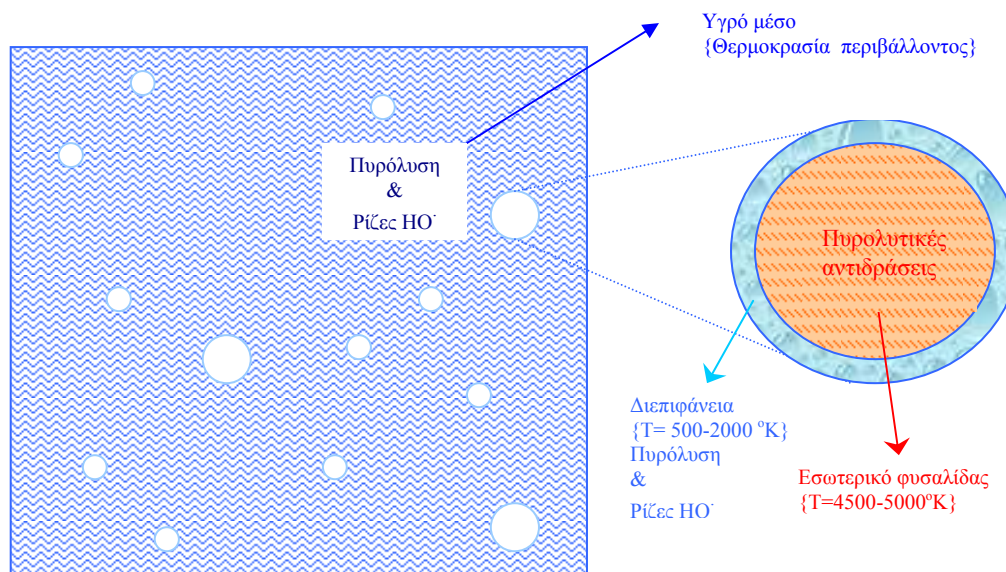
Το εσωτερικό της φυσαλίδας, στην οποία λαμβάνει χώρα πυρόλυση των πτητικών συστατικών στην αέρια φάση και θερμική διάσπαση του νερού σε ρίζες $\cdot\text{H}$ και $\cdot\text{OH}$.

Η διεπιφάνεια αερίου/υγρού, στην οποία η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη βέβαια από το εσωτερικό της φυσαλίδας (850-2000 K), αλλά αρκετή για να προκαλέσει θερμική διάσπαση. Επίσης οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται μέσα στην φυσαλίδα από το νερό, συσσωρεύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην διεπιφάνεια και προκαλούν αποδόμηση μέσω ελευθέρων ριζών.

Ο κύριος όγκος του διαλύματος, όπου συμβαίνουν αντιδράσεις μέσω ελευθέρων ριζών $\cdot\text{H}$ και $\cdot\text{OH}$ που διαφεύγουν από τις δύο παραπάνω περιοχές.

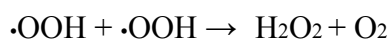
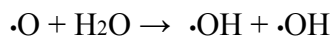
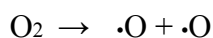
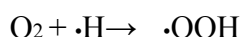
Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι:





Εικόνα 4. Πιθανά σημεία διάσπασης ρύπων κατά την εφαρμογή υπερήχων σε υδατικό διάλυμα

Η διάσπαση με υπερήχους (σονόλυση) του νερού δίνει ρίζες $\text{HO}\cdot$ 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 H_2O_2 και H_2O . 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 H_2O_2 .



Όσον αφορά λοιπόν την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, οι οργανικοί ρύποι μπορούν να καταστραφούν είτε μέσα στη φυσαλίδα και στην διεπιφάνεια με αντιδράσεις πυρόλυσης και υδροξυλίωσης, είτε στο σώμα του διαλύματος με οξειδωτική αποδόμηση από ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η έκταση της οξείδωσης σ' αυτό το στάδιο περιορίζεται από την ποσότητα των

ελεύθερων ριζών $\cdot\text{OH}$ που υπάρχουν στο διάλυμα, που κι αυτή εξαρτάται από το χρόνο ζωής και τη διάρκεια κατάρρευσης των φυσαλίδων.

Γενικά πιστεύεται ότι υδρόφιλες και μη πτητικές οργανικές ενώσεις καταστρέφονται μέσω αντιδράσεων ελευθέρων ριζών στην διεπιφάνεια αερίου/υγρού ή στον κύριο όγκο του διαλύματος, ενώ υδρόφοβες και πτητικές ενώσεις διασπώνται θερμικά στο εσωτερικό ή στην διεπιφάνεια των φυσαλίδων [31].

3.1.3 Επιλογή βέλτιστης συχνότητας υπερήχων ανάλογα τη φύση του ρύπου



Χαμηλής συχνότητας κύματα (20-100 kHz)

Πιστεύεται ότι γίνεται σχηματισμός «σταθερών» κοιλοτήτων μεγάλου χρόνου ζωής (10 μs). Σε αυτού του είδους τις κοιλότητες, το στάδιο της κατάρρευσης καθυστερεί, μέχρι να παρέλθει ένας αριθμός κύκλων συμπύκνωσης και αραιώσης, κατά την διάρκεια των οποίων επαρκείς όγκοι πτητικών συστατικών και ατμών του διαλύτη, εισέρχονται στην αέρια φάση. Η καθυστερημένη ανάπτυξη και η μεγάλη διάρκεια κατάρρευσης των γεμισμένων με αέρια φυσαλίδων επιτρέπουν τη δέσμευση των ελεύθερων ριζών και την επαναντίδραση τους στην διεπιφάνεια, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η μεταφορά των ριζών υδροξυλίου στον κύριο όγκο του διαλύματος. Οι αντιδράσεις αποδόμησης, λοιπόν, λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό και στην διεπιφάνεια των φυσαλίδων και γι' αυτό το λόγο ευνοείται η αποδόμηση των πτητικών και υδρόφοβων ενώσεων, οι οποίες εύκολα διαχέονται στο εσωτερικό της φυσαλίδας [31,32].



Μεσαίας συχνότητας κύματα (300-1000kHz)

Σε αυτή την περίπτωση, γίνεται σχηματισμός «ασταθών» κοιλοτήτων πολύ μικρού χρόνου ζωής (0,4 μs), που κατά κύριο λόγο είναι κενές ή γεμάτες με ατμό. Οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις που αναπτύσσονται είναι πολύ υψηλότερες από αυτές των σταθερών κοιλοτήτων και μεγαλύτερες ποσότητες ενέργειας απελευθερώνονται στο σώμα του διαλύματος κατά τη διάρκεια της αστραπιαίας και βίαιης κατάρρευσης τους. Πέρα από αυτό, οι κοιλότητες είναι τόσο μικρής διάρκειας και η καταστροφή τους είναι τόσο αστραπιαία, που ο χρόνος για αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών στη φυσαλίδα και την διεπιφάνεια είναι ανεπαρκής. Κατά συνέπεια οι αντιδράσεις

λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια αερίου/υγρού και στον κύριο όγκο του διαλύματος και ευνοείται η αποδόμηση των μη πτητικών και υδρόφιλων ενώσεων, λόγω της υψηλής πιθανότητας μεταφοράς των ριζών υδροξυλίου στο σώμα του διαλύματος, κατά τη διάρκεια του σταδίου της κατάρρευσης. [31,32].

3.1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της σπηλαίωσης

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

Επίσης άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά είναι η ύπαρξη και η φύση διαλυμένων αερίων, η επιλογή διαλύτη, η προετοιμασία του δείγματος και η επιλογή ρυθμιστικού διαλύματος.

3.1.4.1 Ύπαρξη και φύση των διαλυμένων αερίων

Τα διαλυμένα αέρια λειτουργούν μέσα στο διάλυμα ως πυρήνες για τον σχηματισμό κοιλοτήτων. Σαν αέρια λοιπόν απομακρύνονται από το μίγμα αντίδρασης μετά την κατάρρευση των φυσαλίδων με αποτέλεσμα από αυτό το σημείο και έπειτα να γίνεται δυσκολότερα η έναρξη του φαινομένου σπηλαίωσης.

Ένας απλός τρόπος αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι ο κορεσμός του διαλύματος με ένα διαλυτό αέριο, γεγονός που επιταχύνει την έναρξη σχηματισμού κοιλοτήτων με την προσθήκη μεγάλου αριθμού πυρήνων. Η εκλογή αυτού του αερίου είναι μεγάλης σημασίας επειδή η τελική θερμοκρασία της υπό κατάρρευση φυσαλίδας συνδέεται (με εκθετική συνάρτηση) με μια παράμετρο του αερίου, που καλείται “πολυτροπικός λόγος, γ ”, και είναι ο λόγος των ειδικών θερμοτήτων C_p/C_v των αερίων που περιέχονται στην φυσαλίδα. Επίσης η φύση των αερίων κορεσμού είναι σημαντική, εξαιτίας της αντίστροφης σχέσης που υπάρχει μεταξύ της θερμικής αγωγιμότητας ενός αερίου και της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται μέσα στη φυσαλίδα. Η θερμική αγωγιμότητα των ευγενών αερίων μειώνεται με τη σειρά: $\text{He} > \text{Ne} > \text{Ar} > \text{Kr} > \text{Xe}$, όπως αντίστοιχα μειώνεται και η απώλεια θερμότητας προς το περιβάλλον υγρό μέσο. Επομένως, η παραγωγή των ριζών

ενισχύεται καθώς μεγαλώνει το 'γ' αλλά μειώνεται καθώς αυξάνει η θερμική αγωγιμότητα του αερίου [31,32].

3.1.4.2 Θερμοκρασία της αντίδρασης

Αντίθετα με τον κανόνα που ισχύει γενικά για τις χημικές αντιδράσεις, στην περίπτωση των υπερήχων, η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης οδηγεί σε μείωση της αποδόμησης.

Η μείωση αυτή είναι αποτέλεσμα μιας ακολουθίας γεγονότων. Αρχικά, με αύξηση της θερμοκρασίας, επέρχεται αύξηση της πίεσης ατμών του διαλύματος, η οποία προκαλεί μείωση στην ένταση της φυσαλίδας, αφού περισσότερος ατμός διαχέεται μέσα στην φυσαλίδα. οδηγώντας σε πιο εύκολο σχηματισμό των φυσαλίδων λόγω του ότι μειώνεται το κατώφλι ακουστικής σπηλαιώσης (acoustic cavitation threshold). Πρέπει να τονιστεί όμως, ότι οι φυσαλίδες που δημιουργούνται περιέχουν κυρίως ατμό.

Γενικά, μεγαλύτερες αποδόσεις παρατηρούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες όταν η πλειοψηφία των περιεχομένων των φυσαλίδων είναι αέρια και όχι ατμός [32].

3.1.4.3 Πίεση της αντίδρασης

Αύξηση της πίεσης στην οποία λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οδηγεί σε αύξηση της αποδόμησης λόγω μείωσης της πίεσης ατμών του μίγματος. Μειώνοντας την πίεση ατμών, αυξάνεται και η ενέργεια που παράγεται. Βέβαια στην πράξη υπάρχει ένα όριο σ' αυτό και για κάθε σύστημα υπάρχει μια βέλτιστη τιμή της πίεσης [32].

3.1.4.4 Συχνότητα των υπερήχων

Η συχνότητα των υπερηχητικών κυμάτων επηρεάζει σημαντικά το φαινόμενο σπηλαιώσης γιατί μεταβάλλει το μέγεθος και την σταθερότητα των κοιλοτήτων. Χαμηλές συχνότητες υπερήχων παράγουν πιο βίαια φαινόμενα σπηλαιώσης, οδηγώντας σε υψηλότερες τοπικές θερμοκρασίες και πιέσεις.

Όμως, σε υψηλές συχνότητες πιθανόν να αυξάνεται ο αριθμός των ελευθέρων ριζών στο σύστημα, γιατί παρόλο που το φαινόμενο είναι λιγότερο βίαιο, δημιουργούνται περισσότερες κοιλοότητες και κατά συνέπεια περισσότερες ευκαιρίες

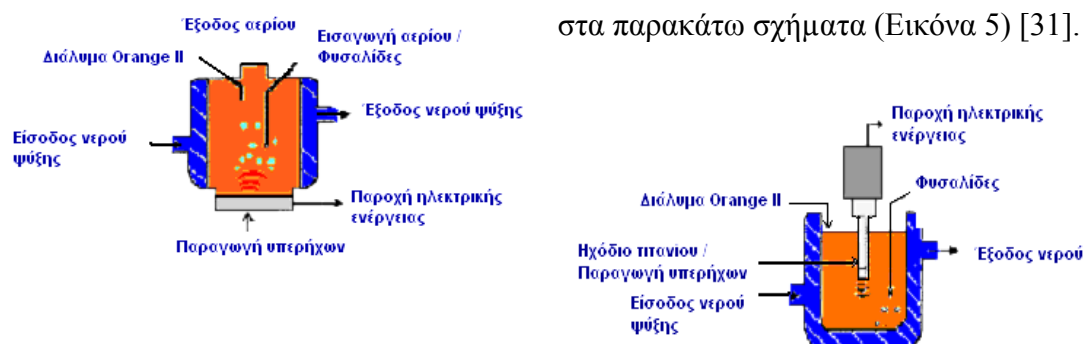
για παραγωγή ριζών. Επιπρόσθετα, η μικρότερη διάρκεια ζωής των φυσαλίδων σε αυτές τις συχνότητες πιθανώς να δημιουργεί περισσότερες ευκαιρίες για τις ελεύθερες ρίζες να διαφύγουν στον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου και αντιδρούν. Άρα η επιλογή της βέλτιστης συχνότητας εξαρτάται από το συγκεκριμένο σύστημα [31,32].

3.1.4.5 Ακουστική ισχύς

Έχει βρεθεί πειραματικά ότι όσο η ισχύς που επιβάλλεται στο μίγμα αντίδρασης αυξάνεται, ο ρυθμός της αντίδρασης αρχικά αυξάνεται μέχρι ένα μέγιστο και στη συνέχεια μειώνεται και βέβαια εξαρτάται από την συχνότητα των υπερήχων [32].

3.1.5 Τύποι αντιδραστήρων

Τα αρχικά βήματα, πριν την εφαρμογή, είναι η εκλογή του υλικού, του εξοπλισμού και του εξαρτήματος που θα παράγει τους υπέρηχους, και βέβαια η σχεδίαση και η τεχνική συναρμολόγηση του αντιδραστήρα. Τυπικά σχέδια αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές εργαστηριακής κλίμακας για την αντιμετώπιση ρύπων παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα (Εικόνα 5) [31].



Εικόνα 5. Τυπικοί αντιδραστήρες υπερήχων τύπου πλάκας και τύπου με ηχόδιο για παραγωγή κυμάτων υψηλής και χαμηλής συχνότητας αντίστοιχα

3.2 Τεχνική οξείδωσης με αντιδραστήριο Fenton

Η χρήση του αντιδραστήριου Fenton στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην απομάκρυνση επικίνδυνων οργανικών ρύπων

από το νερό. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η πλήρης αποδόμηση των ρύπων σε ακίνδυνα συστατικά, όπως CO₂, νερό και ανόργανα άλατα, η οποία οφείλεται στην παραγωγή ελεύθερων ριζών υδροξυλίου.

Το αντιδραστήριο Fenton συνίσταται από μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου H₂O₂ και δισθενούς σιδήρου, το οποίο παράγει ρίζες υδροξυλίου σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί:



Η παρουσία του δισθενούς σιδήρου δίνει το έναυσμα και καταλύει την διάσπαση του H₂O₂, οδηγώντας στην παραγωγή των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου [33].

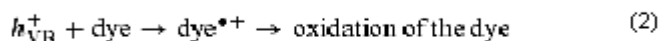
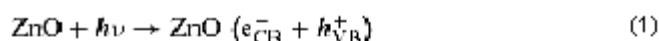
Το αντιδραστήριο Fenton είναι ένα διαδεδομένο χημικό μέσο για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που είναι ανθεκτικά σε βιολογική επεξεργασία ή είναι τοξικά σε ζωντανή βιομάζα [1].

Η ανεκτικότητα της μεθόδου σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και η αύξηση στη συγκέντρωση του οξυγόνου στο νερό αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα. Πέραν από τα πλεονεκτήματα που προσφέρει στη μείωση του COD, του χρώματος και της τοξικότητας, η συγκεκριμένη μέθοδος έχει και μειονεκτήματα. Βασικό μειονέκτημα αποτελεί η παραγωγή ιλύος λόγω της συσσωμάτωσης του αντιδραστηρίου με τα μόρια της χρωστικής. Η λάσπη αυτή συγκεντρώνει όλες τις ακαθαρσίες, επομένως απαιτείται η απομάκρυνση και κατάλληλη διάθεσή της. Μια συμβατική επεξεργασία περιλαμβάνει την καύση της με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας, αλλά μια τέτοια μέθοδος απέχει σημαντικά από το να είναι φιλική προς το περιβάλλον.

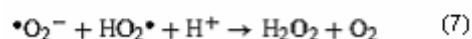
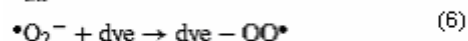
3.3 Τεχνική Φωτοκατάλυσης

Είναι γνωστό ότι η φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων σε διαλύματα προϋποθέτει την φωτοδιέγερση ενός ημιαγωγού (εξίσωση 1), η οποία ακολουθείται από τον διαχωρισμό φορτίου με τον σχηματισμό ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής στην επιφάνεια του καταλύτη, που δίνει το έναυσμα για την οξείδωση και αναγωγή των προσροφημένων ενώσεων [34]. Η εξίσωση 1 περιγράφει την

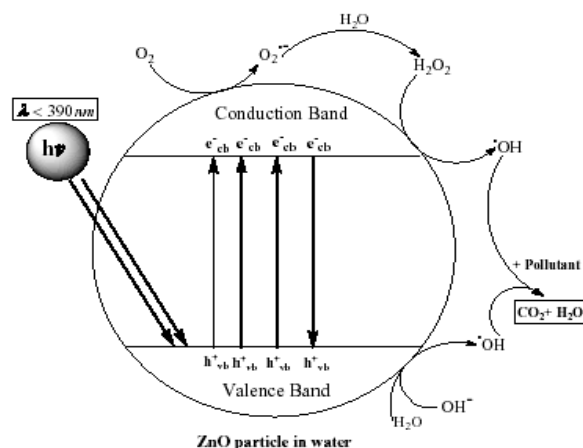
απορρόφηση ενός φωτονίου φωτός από τα σωματίδια του καταλύτη ZnO [35]. Το υψηλό οξειδωτικό δυναμικό της οπής (h^+_{VB}) οξειδώνει άμεσα την οργανική ένωση σε ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα (εξίσωση 2). Οι ιδιαίτερα ενεργές ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται είτε μέσω της διάσπασης των μορίων νερού (εξίσωση 3) είτε μέσω της αντίδρασης των ανιόντων υδροξυλίου OH^- με τις οπές (εξ. 4).



Τα ηλεκτρόνια στην ταινία αγωγιμότητας (e^-_{CB}) της επιφάνειας του καταλύτη ανάγουν το μοριακό οξυγόνο σε ανιόν ρίζας υπεροξειδίου (εξίσωση 5). Το O_2 , προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη ή διαλυμένο στο νερό, λειτουργεί σαν δέκτης e^- . Παρουσία οργανικών ‘παγίδων’ ριζών υδροξυλίου, μπορεί να σχηματιστεί οργανικό περοξείδιο (εξίσωση 6) ή υπεροξείδιο του υδρογόνου (εξίσωση 7)



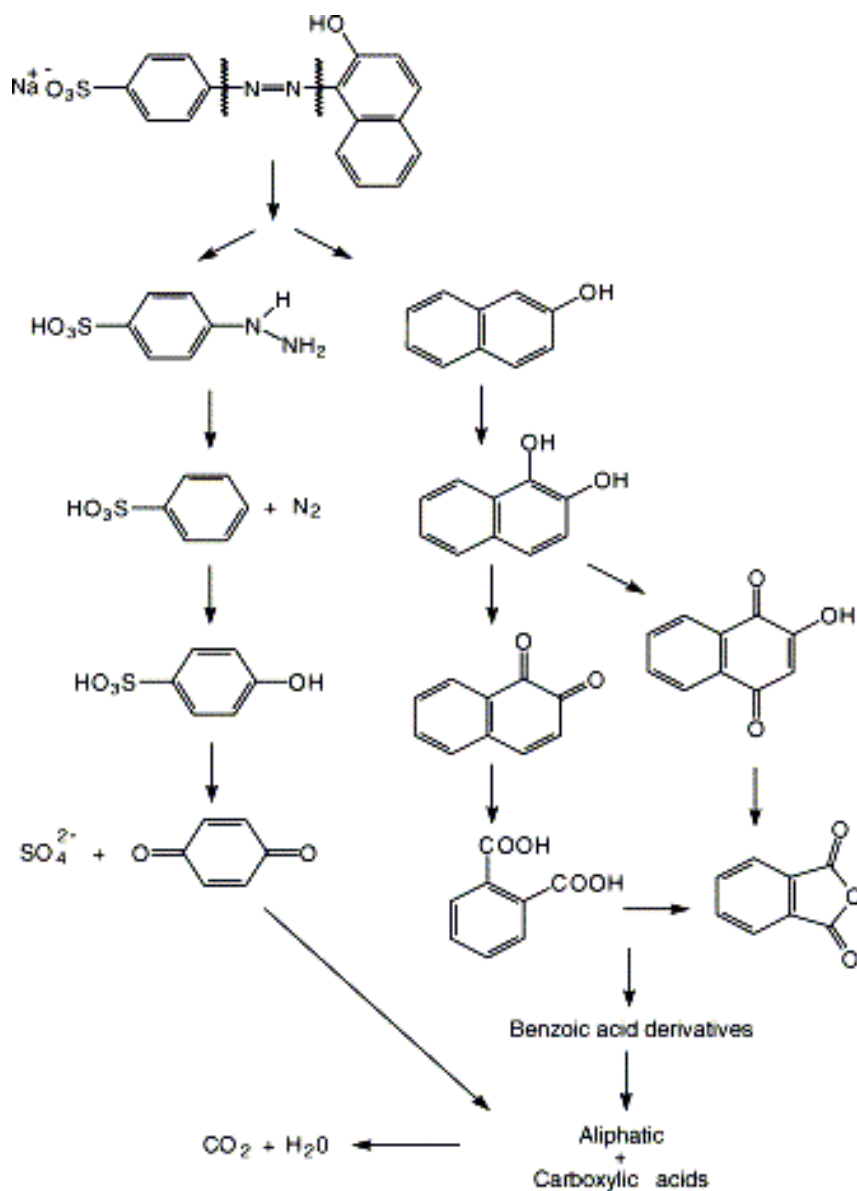
Τα e^- στην ταινία αγωγιμότητας είναι επίσης υπεύθυνα για την παραγωγή ελεύθερων ριζών υδροξυλίου που αποτελούν την κύρια αιτία της πλήρους οξείδωσης της οργανικής ύλης (εξίσωση 8). Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης περιγράφεται στην εικόνα 6 [34].



Εικόνα 6. Μηχανισμός φωτοκατάλυσης σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης ZnO

Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι το γεγονός ότι δεν περιλαμβάνει μεταφορά μάζας και ότι δύναται να λάβει χώρα σε περιβαλλοντικές συνθήκες (σαν οξειδωτικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ατμοσφαιρικό οξυγόνο). Υπό προϋποθέσεις, η φωτοκατάλυση οξειδώνει πλήρως τον οργανικό ρύπο.[36]

Στην εικόνα 7 φαίνεται τα ενδιάμεσα προϊόντα της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του Orange II [36].



Εικόνα 7. Κύριο μονοπάτι φωτοκατάλυσης του Orange II

4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ

Η παρακολούθηση και τελικά η καταστροφή των αζνχρωμάτων και κατ' επέκταση των προϊόντων διάσπασής τους, των αρωματικών αμίνων, πρέπει να γίνεται μέσα στις μονάδες επεξεργασίας, προτού αυτά διαφύγουν στο περιβάλλον, διότι τότε υπόκεινται σε πολλαπλές αραιώσεις οι οποίες καθιστούν την ανίχνευση και ποσοτικοποίησή τους ιδιαίτερα δύσκολη [26]. Για τον σκοπό αυτό απαιτούνται γρήγορες και οικονομικές μέθοδοι ανίχνευσης και ανάλυσης.

4.1 Άμεση Ανίχνευση UV (Direct UV Detection)

Η φασματοφωτομετρία στο υπεριώδες φάσμα έχει αποδειχθεί επανειλημμένα ότι είναι μια γρήγορη, οικονομική και αξιόπιστη μέθοδος για τον προσδιορισμό τόσο συνολικών (απαίτηση σε οξυγόνο, αιωρούμενα στερεά) όσο και συγκεκριμένων (νιτρικά, φαινόλες, επιφανειοδραστικών ουσιών) αναλυτικών παραμέτρων σε αστικά και βιομηχανικά λύματα [37,38,39]. Μέσω της εφαρμογής της ανάλυσης του φάσματος, βασιζόμενης σε τεχνικές συνέλιξης (deconvolution) [40,41], οι ποσοτικές και ποιοτικές παράμετροι μπορούν να υπολογιστούν σε απευθείας δείγματα μέσα σε λίγα λεπτά, χρησιμοποιώντας φορητά ή συνεχούς μέτρησης όργανα.

Στην περίπτωση των εκροών από τα υφαντουργεία, η χρήση της περιοχής UV του φάσματος ($\lambda = 200\text{--}350\text{ nm}$) θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη για την αποφυγή παρεμβολών από την περιοχή του ορατού ($\lambda = 400\text{--}800\text{ nm}$), οι οποίες θα μείωναν την αποτελεσματικότητα άλλων προτεινόμενων φασματοφωτομετρικών μεθόδων στην ανάλυση των αμίνων, που βασίζονται σε μία χημική αντίδραση παραγωγής χρώματος [42, 43 & 44]. Ο πίνακας 2 παρουσιάζει σε συντομία τα πιθανά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της άμεσης UV φασματοφωτομέτρησης έναντι άλλων εξειδικευμένων αναλυτικών μεθόδων, όπως η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) [11].

Η εξέταση του άμεσου υπεριώδους φάσματος σε σχέση με την ανίχνευση των αρωματικών αμίνων, δεν έχει ερευνηθεί εις βάθος, αν και δημοσιεύσεις για τη διάσπαση του αζω-δεσμού κάποιες φορές συμπεριλαμβάνουν φάσμα στην περιοχή

UV-Vis, σαν περαιτέρω ένδειξη για τη συσσώρευση ή καταστροφή των μεταβολιτών των αζωχρωμάτων.

Οι Razo-Flores et al. [45] χρησιμοποίησαν φάσμα υπεριώδους-ορατού φωτός σε συνδυασμό με GC-MS για να επιδείξουν την καταστροφή μίας εκ' των αρωματικών αμίνων που παράχθησαν κατά τη διάσπαση δύο αζω-συστατικών σε έναν μεθανογενή αντιδραστήρα. Επιπλέον, οι Brás et al. [46] παρουσίασαν το φάσμα UV-Vis σαν στοιχείο ότι η διαδικασία του βιολογικού αποχρωματισμού του Acid Orange 7 προχωρά μέσα από αλλαγές της μοριακής δομής και όχι με απλή προσρόφηση. Σε ένα διαφορετικό τομέα, αυτόν της παρακολούθησης των υγρών αποβλήτων σε χημική βιομηχανία, ο Perez (2001) εφήρμοσε επιτυχώς συνέλιξη με φάσμα UV για να βρει τις συγκεντρώσεις των παραγώγων της ανιλίνης [47]. Με τον ορισμό μέσων χαρακτηριστικών φασμάτων για γενικά και χλωριωμένα μίγματα

Πίνακας 2. Σύγκριση άμεσης UV φασματοφωτομετρίας με άλλες τεχνικές ανίχνευσης.

Παράγοντες	GC, HPLC, CE με βελτιωμένες μεθόδους ανίχνευσης (MS, Diode Array)	Direct UV Spectrophotometry
Όργανα	Πολύπλοκα - Υψηλό κόστος	Απλά - Χαμηλού κόστους
Χημικά	Μεγάλες ποσότητες, Ακριβά, Επικίνδυνα	Καθόλου, εκτός από τον καθαρισμό του κελιού
Προετοιμασία Δείγματος	Απαιτητική	Καμία, εκτός από οραήωση
Ταχύτητα ανάλυσης	Χαμηλή	Υψηλή
Προσπομογή σε συνεχή παρατήρηση (on line)	Δύσκολη	Εύκολη
Απαιτήσεις συντήρησης	Υψηλές	Χαμηλές (καθαρισμός του κελιού)
Εξειδίκευση σε εργαστήριο	Απαιτείται	Όχι
Όρια ανίχνευσης αναλυτών	Χαμηλά έως πολύ χαμηλά	Μέτρια
Διαχωρισμός συστατικών	Ναι	Όχι

ανιλίνης, οι συγκεντρώσεις των αμίνων θα μπορούσαν να υπολογιστούν από το άμεσο υπεριώδες φάσμα, παρουσία προσμίξεων ενός οργανικού υποστρώματος και του μονοχλωροβενζολίου, με παρόμοια αποτελέσματα με αυτά που προκύπτουν από ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία.

Στα απόβλητα από τα υφαντουργεία οι ομάδες των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται σαν επιταχυντές κατά την προετοιμασία, τη βαφή και το φινίρισμα του υφάσματος, παρεμβαίνουν στην UV ανίχνευση των αρωματικών αμίνων. Το ίδιο συμβαίνει και με τα σουλφίδια του αλκυλοβενζολίου που λειτουργούν σαν επιφανειοδραστικές ουσίες. Τα σουλφίδια απορροφούν ακτινοβολία στην περιοχή

220-230 nm [46]. Τα μεταλλικά σουλφίδια που σχηματίζονται σε αναερόβιες συνθήκες, σαν αποτέλεσμα του μεταβολισμού βακτηρίων που διασπούν τις θειικές ενώσεις, και σε ουδέτερο και αλκαλικό pH, έχουν μέγιστη απορρόφηση στα 231 nm. Τα καρβοξυλικά οξέα και οι αλδεϋδες απορροφούν επίσης στα 190-240 nm [39].

Προκύπτει, λοιπόν, πως όλες οι σημαντικές παρεμβάσεις συμβαίνουν στην περιοχή 200-240 nm, γεγονός που αποκλείει τη χρήση της συγκεκριμένης περιοχής UV για την απορρόφηση και επομένως ανίχνευση των αζωχρωμάτων και των αρωματικών αμίνων. Αντίθετα, σε μήλως κύματος 260-300 nm δεν υπάρχει παρέμβαση από τις παραπάνω προσμίξεις, αλλά πρόκειται για την περιοχή όπου απορροφούν τόσο τα ίδια τα αζωχρώματα όσο και τα προϊόντα διάσπασής τους, οι αρωματικές αμίνες. Το πρόβλημα, όμως, αυτό δύναται να ξεπεραστεί εφόσον τα αζωχρώματα απορροφούν ισχυρά στην περιοχή του ορατού φάσματος (400-800 nm), όπου οι περισσότερες αρωματικές αμίνες δεν απορροφούν (εξαίρεση αποτελούν οι αμίνες με νιτρο-υποκαταστάτες, πίνακας 1).

Με τον τρόπο αυτό μπορεί να υπολογιστεί ανεξάρτητα η συγκέντρωση των μη διασπασμένων αζωχρωμάτων και έμμεσα να εξαλειφθεί η παρεμβολή τους στην περιοχή 260-300 nm, στην περίπτωση που ζητείται επιπλέον ανίχνευση των παραγόμενων αρωματικών αμίνων [11].

Η επιτυχία της εφαρμογής αυτής της διαδικασίας στις εκροές των υφαντουργικών βιομηχανιών εξαρτάται από τη βασική γνώση των χρωμάτων που εκρέουν τη στιγμή της μέτρησης, ώστε να είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σαν βάση δεδομένων το φάσμα των χρωμάτων και να υπολογιστούν οι παρεμβολές κατά την ανίχνευση των αμίνων.

Εκτός από την πιθανή εφαρμογή της στην έρευνα των βιομηχανικών εκροών, η άμεση φασματοφωτομετρία ενδείκνυται για τον έλεγχο των Προχωρημένων Τεχνικών Επεξεργασίας (*Advanced Treatment Processes*) όπως είναι η φωτοκατάλυση, η εφαρμογή υπερήχων και η χρήση αντιδραστηρίου Fenton, οι οποίες απομακρύνουν τα αζωχρώματα και άλλες ανθεκτικές ενώσεις από τα υγρά απόβλητα των υφαντουργείων.

4.2 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography - HPLC)

Η HPLC τα τελευταία χρόνια έχει αποδειχτεί ότι είναι μία πολύ επιτυχημένη τεχνική για τον διαχωρισμό των αζωχρωμάτων και των προϊόντων διάσπασής τους (αρωματικές αμίνες). [49 & 50]

Η ανάλυση αυτών των ενώσεων είναι μεγάλης σημασίας λόγω των τοξικών και καρκινογενών ιδιοτήτων τους.

Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης αποτελεί μία από τις πλέον αξιόπιστες μεθόδους ενόργανης ανάλυσης, με ευρύτατη εφαρμογή στην επίλυση αναλυτικών και περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως ο διαχωρισμός πολύπλοκων περιβαλλοντικών δειγμάτων και ποσοτικοποίηση των συστατικών τους.

Διάγραμμα της διάταξης που χρησιμοποιείται στην Υγρή Χρωματογραφία παρουσιάζεται στην εικόνα 8.

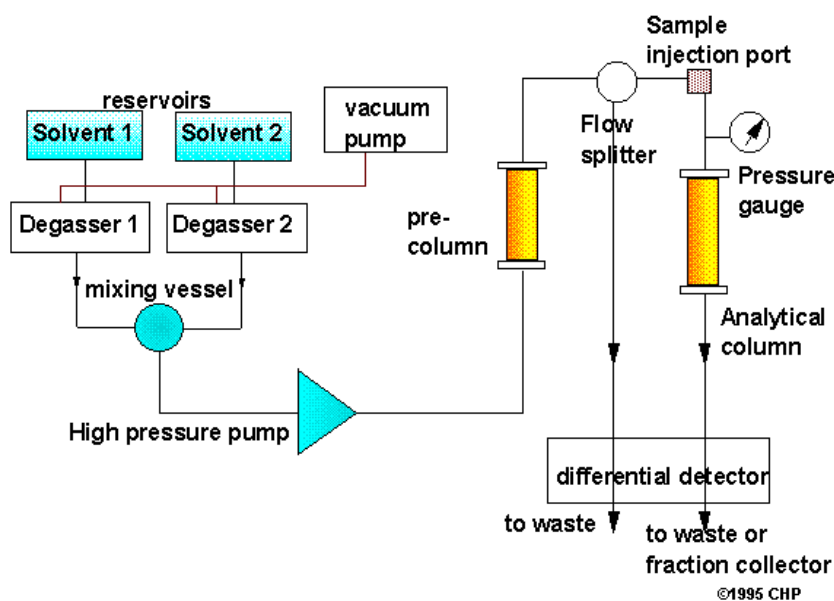
Η διέλευση της κινητής φάσης από την χρωματογραφική στήλη καλείται *έκλυση*. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται σαν εκλουστικά πρέπει να απαερώνονται για την αποφυγή δημιουργίας φυσαλίδων και ασταθούς πίεσεως στο σύστημα ροής.

Η προστήλη τοποθετείται πριν την κανονική στήλη και περιέχει κόκκους μεγαλύτερης διαμέτρου από αυτούς της κανονικής στήλης. Οι προστήλες χρησιμοποιούνται για να προφυλάξουν την κυρίως στήλη από πιθανές προσμίξεις και ο όγκος τους είναι το 1/15 με 1/25 του όγκου της κύριας στήλης. Ο διαχωρισμός του δείγματος επιτελείται στην κυρίως ή κανονική χρωματογραφική στήλη.

Το τελευταίο τμήμα της διάταξης HPLC είναι ο ανιχνευτής, ο οποίος μετρά μια χαρακτηριστική ιδιότητα του διαχωριζόμενου συστατικού, όπως π.χ. η απορρόφηση στο UV, ο φθορισμός, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ανάλογα με τη συγκέντρωσή του, δίνει το κατάλληλο σήμα. Ο ανιχνευτής υπεριώδους (UV) χρησιμοποιείται στην περίπτωση των αζωχρωμάτων και γενικά των αρωματικών ενώσεων. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ανιχνευτές που σαρώνουν ολόκληρη την περιοχή του υπεριώδους που λέγονται Ανιχνευτές Συστοιχίας Διόδων (UV diode array detectors).

Ο ανιχνευτής συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την ολοκλήρωση του χρωματογραφήματος και τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των συστατικών του μίγματος.

Στην περίπτωση που το δείγμα προς ανάλυση είναι υδατοδιαλυτό, όπως στην προκειμένη περίπτωση του Orange II, η ανάλυση γίνεται με HPLC αντίστροφης φάσεως και χρησιμοποιούνται πολικοί διαλύτες όπως νερό, μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, τετραϋδροφουράνιο ή μίγματα αυτών. Η στατική φάση είναι υδρογονάνθρακες με 18 ($C_{18}H_{38}$) ή 8 (C_8H_{18}) άτομα άνθρακα ή με φαινύλια ή με ομάδες κυανίου κ.λ.π. που σχηματίζουν ένα υγρό υμένιο που προσροφάται ή δεσμεύεται χημικά στην επιφάνεια ενός στερεού υποστρώματος, συνήθως silica gel.



Εικόνα 8. Διάγραμμα λειτουργίας μιας διάταξης HPLC.

4.3 Εφαρμογή αναλυτικών μεθόδων σε πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα

Ο υπολογισμός των χημικών ουσιών που απορρίπτονται στο φυσικό περιβάλλον αποτελεί βασικό πρόβλημα και οδηγεί στην συνεχή ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων αυξανόμενης ευαισθησίας.

Σε περίπτωση που το δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί περιέχει μία καθαρή ένωση και δεν ενδιαφέρουν τα επιμέρους προϊόντα (ίσως να είναι τοξικά) και οι συγκεντρώσεις τους, τότε συμφέρει τόσο από άποψη οικονομική όσο και χρονική, να χρησιμοποιηθεί ένας άμεσος ανιχνευτής UV, ο οποίος θα δίνει χονδρικά αποτελέσματα για την συνολική συγκέντρωση της ουσίας.

Επειδή όμως τα πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα δεν είναι ποτέ καθαρά, αλλά περιέχουν διάφορες ενώσεις με τα προϊόντα τους και προσμίξεις, απαιτούν πιο λεπτομερειακή ανάλυση. Η **HPLC** διαχωρίζει και αναγνωρίζει μίγματα ενώσεων, υπολογίζοντας ταυτόχρονα τις συγκεντρώσεις τους. Έτσι, δίνει μια πλήρη εικόνα για το άγνωστο δείγμα που αναλύει, εντοπίζοντας ταυτόχρονα τυχόν τοξικές ενώσεις, όπως στην περίπτωση των αρωματικών αμίνων. Πρόκειται δηλαδή για εύκολη, γρήγορη και οικονομική συνδυαστική μέθοδο για την ανάλυση των αζοχρωμάτων και των αρωματικών αμίνων σε υδατικά δείγματα.












Στην περίπτωση που χρειάζεται να ελεγχθούν οι εκροές από τις μονάδες (10-50 g/L), η HPLC-DAD δίνει καλές αναλύσεις, όχι όμως και στην περίπτωση που πρέπει να αναλυθούν δείγματα από φυσικούς υδάτινους αποδέκτες (π.χ. σε ποτάμι 0,8-22 µg/L), όπου οι συγκεντρώσεις των ρυπαντών είναι σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (trace) για να τις ανιχνεύσει η HPLC-DAD. Γι' αυτό το λόγο υπάρχουν τεχνικές μικροεκχύλισης που επιτρέπουν την trace ανάλυση, όπως η SPME και LPME.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι:

-  Orange II (OII) ή Acid Orange 7 ή Tropaeolin No2, αζώχρωμα του οίκου Fluka.
-  Ακετονιτρίλιο LiChrosolv του οίκου Merck με βαθμό καθαρότητας για Liquid Chromatography.
-  Ammonium Acetate (οξικό αμμώνιο) του οίκου Fluka με βαθμό καθαρότητας > 98% .
-  Βρωμιούχο κάλιο του οίκου Fluka με βαθμό καθαρότητας >99,5% (pure)
-  Ένυδρος θειικός σίδηρος ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) του οίκου Lancaster με βαθμό καθαρότητας industrial grade , 35% v: v solution.
-  Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) του οίκου Merck με βαθμό καθαρότητας industrial grade , 35% v: v solution.
-  Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), Anatase με σύσταση 100% ανατάση και ειδική επιφάνεια $10 \text{ m}^2/\text{g}$.
-  Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), P25 Degussa με αναλογία ανατάσης: rutile ίση με 3,6:1, ειδική επιφάνεια $56 \text{ m}^2/\text{g}$ και μη πορώδης.
-  Εμπορικό διοξείδιο του τιτανίου (Titanium (IV) oxide, -325 mesh) του οίκου Aldrich με βαθμό καθαρότητας >99% και πυκνότητα $3,9 \text{ g/cm}^3$.
-  Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) του οίκου Fluka με ειδική επιφάνεια $10 \text{ m}^2/\text{g}$.
-  Θειούχο κάδμιο (CdS) του οίκου Aldrich με πυκνότητα $4,82 \text{ m}^2/\text{cm}^3$

Όλες οι χημικές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν δίχως περαιτέρω καθαρισμό, ενώ για τα διαλύματα, που προετοιμάστηκαν για τα πειράματα, χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο (δισ απιονισμένο) νερό από σύστημα καθαρισμού ύδατος EASYpureRF, το οποίο προμηθεύτηκε από την Barnstead/Thermolyne.

2. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΜΕ ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ (HPLC) & ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ

Ο αποχρωματισμός του υδατικού διαλύματος προσδιορίστηκε με την τιμή της απορρόφησης στα 485 nm του υπεριώδους-ορατού φάσματος (200-800 nm). Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο μήκος κύματος επειδή εκεί απορροφά ο αζω-δεσμός στη δομή του Orange II. Το αζώχρωμα απορροφά και στα 210 nm λόγω του αρωματικού δακτυλίου, όμως στο ίδιο μήκος κύματος απορροφούν πολλές αρωματικές ενώσεις, πιθανά προϊόντα διάσπασης του Orange II. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι Helios Unicam UV-Vis Spectrometer.

Αντίστοιχα, η πορεία της απομάκρυνσης του Orange II ελεγχόταν με Υγρή Χρωματογραφία (HPLC). Η HPLC που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις είναι κατασκευασμένη από την Shimadzu και περιλαμβάνει μια αντλία δύο διαλυτών, ένα ανιχνευτή παράταξης φωτοδιόδων (UV Diode Array Detector) και έναν αυτόματο δειγματολήπτη. Φωτογραφία της Υγρής Χρωματογραφίας φαίνεται στο παράρτημα.

Τα δείγματα του Orange II αναλύθηκαν σε χρωματογραφική στήλη Altech Inertsil C8 5 μm , 250 mm X 4,6 mm, με κινητή φάση σε αναλογία 70/30 ακετονιτρίλιο/υδατικό διάλυμα Ammonium Acetate 20 mM, με ισοκρατική έκλουση και ροή 1 ml/min, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο όγκος του δείγματος προς ανάλυση ήταν 20 μl και η ανίχνευση επετεύχθη με τον ανιχνευτή UV σε μήκος κύματος 485 nm. Η διάρκεια της εκάστοτε ανάλυσης καθορίστηκε στα 20 min.

Η ποσοτικοποίηση επιτεύχθηκε με εξωτερική βαθμονόμηση πολλών σημείων. Η γραμμικότητα της μεθόδου αξιολογήθηκε πέρα από το διάστημα συγκέντρωσης 500 – 1 mg l^{-1} και βρέθηκε να είναι πολύ καλή κατά μήκος ολόκληρης της ευθείας με συντελεστή συσχέτισης $r^2 = 0.9973$. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ελέγχθηκε με την εκτέλεση επτά αναλύσεων υδατικού διαλύματος Orange II 100 mg l^{-1} μέσα στην ίδια μέρα και βρέθηκε άριστη (RSD 0,6%).

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ FENTON

Χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα το αντιδραστήριο *Fenton* σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) ως καταλύτη και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) ως οξειδωτικού, προκειμένου να μελετηθεί η

επίδραση των πειραματικών συνθηκών στον βαθμό αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος και τον βαθμό αποδόμησης του Orange II.

Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινο κυλινδρικό δοχείο, το οποίο παρέμενε κλειστό καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, ενώ η όλη πειραματική διάταξη έλαβε χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος, με συνεχή ανάδευση. Σε όλα τα πειράματα ο όγκος του υδατικού διαλύματος Orange II (OII) διατηρήθηκε στα 400 ml και η συγκέντρωση στα 250 ppm OII. Η εκάστοτε ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου αραιωνόταν αρχικά σε 50 ml υπερκάθαρου νερού, προτού εισαχθεί μέσα στο διάλυμα. Γινόταν λήψη δειγμάτων 1,5 ml σε τακτικά χρονικά διαστήματα και ακολουθούσε ανάλυση στην Υγρή Χρωματογραφία και μέτρηση της απορρόφησης στο φασματοφωτόμετρο.

Προκειμένου να τερματίζονται οι αντιδράσεις οξείδωσης της οργανικής ένωσης με τις ρίζες υδροξυλίου, αμέσως μετά την δειγματοληψία, στο δείγμα, έγινε δοκιμαστικά προσθήκη 2 σταγόνων KBr 1M, το οποίο λειτουργεί ως παγίδα των εν' λόγω ριζών. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη αυτή δεν επέφερε σημαντική διαφορά στην αποδόμηση του OII, σε σχέση με αντίστοιχο δείγμα δίχως KBr. Η εξήγηση φαίνεται και από τα διαγράμματα, όπου η οξείδωση συμβαίνει στα πρώτα πέντε λεπτά κι έπειτα δεν παρατηρείται καμιά μεταβολή, αφού οι ρίζες έχουν πιθανώς καταναλωθεί ούτως ή άλλως. Για το λόγο αυτό οι δειγματοληψίες συνεχίστηκαν κανονικά, δίχως την προσθήκη του KBr.

Σε κάθε λήψη δείγματος γινόταν μέτρηση της θερμοκρασίας του διαλύματος και δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές. Αντίθετα, τακτικές μετρήσεις του pH έδειξαν πτώση από 4,5-5 όπου κυμαινόταν το pH του αρχικού διαλύματος OII σε 2,5-3. Όπως ήταν αναμενόμενο κι από τα αποτελέσματα των αναλύσεων, η πτώση αυτή του pH παρουσιάστηκε στα πρώτα πέντε λεπτά, οπότε επιτυγχάνεται και το μεγαλύτερο ποσοστό της οξείδωσης.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

Στην πλειοψηφία των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια υπερήχων Ultrason 250 (LabPlant Ltd., UK) που λειτουργεί σε σταθερή συχνότητα 80 kHz και η ηλεκτρικής ισχύς μεταβάλλεται έως τα 150 Watt. Εναλλακτικά έγινε χρήση γεννήτριας υπερήχων UP 400S (Dr Hielscher GmbH, Germany) με συχνότητα 24

kHz και μεταβλητή ηλεκτρική ισχύ μέχρι 450 Watt. Η υπερηχητική ακτινοβολία μεταφέρεται στο διάλυμα, σε εκάστοτε περίπτωση, μέσω ηχοδίου από τιτάνιο με διάμετρο 7mm.

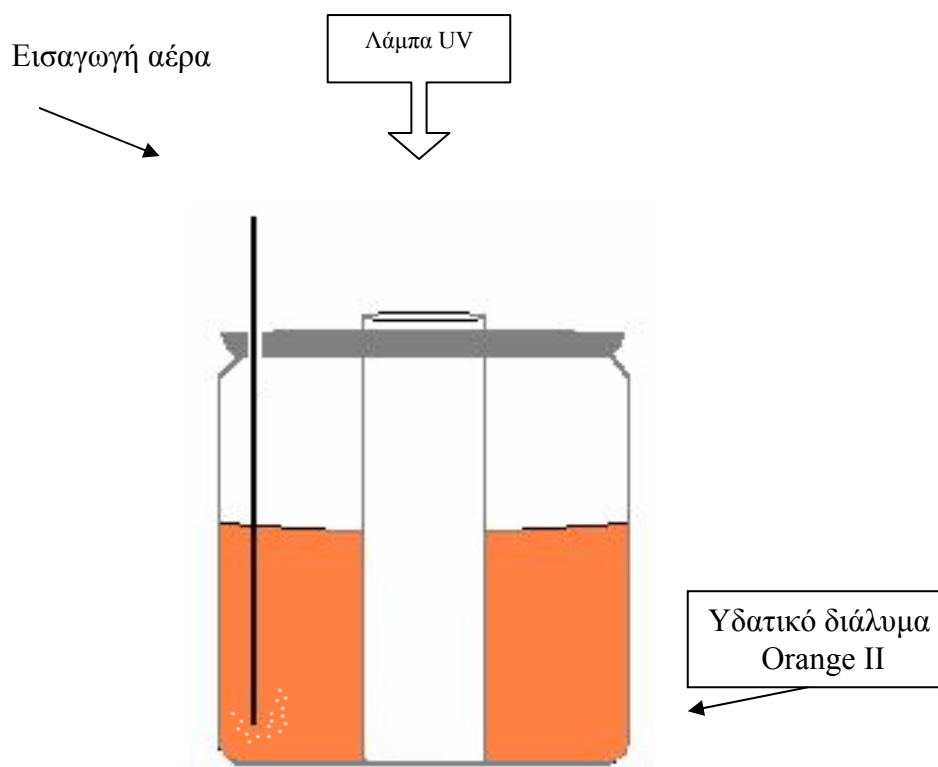
Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε γυάλινο κυλινδρικό δοχείο, το στόμιο του οποίου ήταν καλυμένο σε όλη τη διάρκεια της ακτινοβολίας, ώστε να μην υπάρξουν σημαντικές απώλειες λόγω εξάτμισης. Το δοχείο βρισκόταν βυθισμένο σε λουτρό ύδατος συνδεδεμένο με μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας (Polystat cc2, Huber, Germany). Στο παράρτημα υπάρχει φωτογραφία με την πειραματική διάταξη.

Καθημερινά προετοιμάζονταν 200 ml υδατικού διαλύματος Orange II σε συγκέντρωση 50 mg l^{-1} για να μελετηθεί η επίδραση της ακτινοβολίας με υπερήχους στην αποδόμηση και τον αποχρωματισμό. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν προσωρινή διακοπή της λειτουργίας του οργάνου και λαμβάνονταν δείγματα των 1,5 ml για ανάλυση στην Υγρή Χρωματογραφία (HPLC).

5. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Για την διεξαγωγή πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε σαν πηγή φωτός λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 9 Watt (Radium Ralutec, 9W/78, UVA 350-400 nm, G23), η οποία τοποθετούνταν μέσα σε κυλινδρική γυάλινη υποδοχή (3,5 x 17 cm) που εφαρμοζόταν στο κέντρο του δοχείου με το υδατικό διάλυμα OII (Εικόνα 9).

Καθημερινά προετοιμάζονταν 200 ml υδατικού διαλύματος Orange II 50 mg l^{-1} για να μελετηθεί η επίδραση της φωτοκατάλυσης στην αποδόμηση του αζωχρώματος και τον αποχρωματισμό. Η λάμπα έμπαινε σε λειτουργία 15 λεπτά πριν την τοποθέτησή της στη γυάλινη υποδοχή και την έναρξη του πειράματος, προκειμένου να ζεσταθεί και να φτάσει στη μέγιστη απόδοσή της. Το δοχείο με το διάλυμα παρέμενε βυθισμένο σε λουτρό ύδατος συνδεδεμένο με μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας, ενώ ήταν πλήρως καλυμένο με αλουμινόχαρτο, ώστε η μοναδική πηγή φωτός να είναι η υπεριώδης ακτινοβολία της λάμπας. Η θερμοκρασία διατηρούνταν κάθε φορά στους 25°C ώστε να μην υπάρχουν απώλειες λόγω εξάτμισης. Από συνεχείς μετρήσεις, αποδείχθηκε πως η ακτινοβολία δεν προκάλεσε αύξηση στην θερμοκρασία του διαλύματος.



Εικόνα 9. Πειραματική διάταξη φωτοκατάλυσης

Εναλλακτικά, γινόταν εισαγωγή αέρα στο διάλυμα στη διάρκεια κάποιων πειραμάτων, όπως φαίνεται στην εικόνα 8. Χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι φωτοκαταλύτες σε μορφή σκόνης, όπως διοξείδιο του τιτανίου Anatase $\text{TiO}_2\text{-A}$, P-25 Degussa TiO_2 , οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO , εμπορικό διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 και θειούχο κάδμιο CdS . Η συγκέντρωση του εκάστοτε καταλύτη διατηρήθηκε στα 100 mg l^{-1} . Ακολούθησε έλεγχος της απόδοσης του καθενός στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό.

Έγινε, επίσης, έλεγχος της συνδυασμένης δράσης της ανατάσης και του υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 . Η συγκέντρωση του κάθε συστατικού διατηρήθηκε στα 100 mg l^{-1} .

Σε κάθε πείραμα και σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα των 2 ml , τα οποία πριν την ανάλυση φιλτράρονταν μέσω δισκίων διήθησης (millipores discs) των $0,45 \mu\text{m}$, προκειμένου να κατακρατηθούν τα σωματίδια του καταλύτη.

Για να διερευνηθεί εάν και κατά πόσο το Orange II προσροφάται πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, διεξήχθησαν τα παρακάτω πειράματα. Προετοιμάστηκαν 200 ml υδατικών διαλυμάτων ΟΠ, όπου έγινε προσθήκη 100 mg l^{-1} των εκάστοτε καταλυτών. Η πειραματική διάταξη έλαβε χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος και το διάλυμα με τον καταλύτη αναδεύονταν συνεχώς. Το γυάλινο δοχείο που περιείχε το διάλυμα ήταν πλήρως καλυμένο με αλουμινόχαρτο, ώστε να μην επιδρά το ηλιακό φως. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με την υψηλή διαλυτότητα της ένωσης στο νερό εξαιτίας της παρουσίας της σουλφοομάδας στη δομή του (εικόνα 3).

Η ρύθμιση του αρχικού pH του διαλύματος δεν θεωρήθηκε απαραίτητη, επειδή βρισκόταν ήδη σε ευνοϊκή περιοχή (5). Σύμφωνα με τους Lachheb et al. [51] το pH επηρεάζει τόσο την φόρτιση της επιφάνειας του καταλύτη TiO_2 , όσο και την κατάσταση ιονισμού των ιόντων των οργανικών μορίων. Έτσι, σε υψηλό pH η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται αρνητικά και προσροφά οργανικά μόρια με θετικό φορτίο. Το αντίθετο φαινόμενο παρατηρήθηκε σε χαμηλές τιμές pH. Στην περίπτωση του ΟΠ, η σουλφοομάδα $-\text{SO}_3^-$ έχει αρνητικό φορτίο, επομένως σε χαμηλό pH έχει κάποια τάση να προσροφάται στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια του καταλύτη.

Γενικά οι όξινες βαφές, όπου συγκαταλέγεται και το Orange II, επιδεικνύουν μικρή ικανότητα προσρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη [52], παρατήρηση που συμφωνεί με τα αντίστοιχα πειράματα που διεξήχθησαν. Οι μετέπειτα αναλύσεις υπέδειξαν ότι η προσροφημένη, στην επιφάνεια του καταλύτη, ποσότητα του αζωχρώματος δεν ήταν ανιχνεύσιμη, επομένως δε λήφθηκε υπόψη στους επόμενους υπολογισμούς μας.

Η εξήγηση είναι η υψηλή διαλυτότητα των όξινων βαφών (ανιονικές), μιας και η σουλφοομάδα διαθέτει την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του νερού. Σαν αποτέλεσμα, η ισορροπία που επιτυγχάνεται μεταξύ της προσροφημένης και της διαλυμένης μορφής, ευνοεί την διαλυμένη μορφή. Το pH του Orange II είναι περίπου 5,5, δηλαδή κοντά στο ισοηλεκτρικό pH 5,8, όπου η στερεή επιφάνεια του καταλύτη είναι ουδέτερα φορτισμένη με αποτέλεσμα να συμβαίνει μικρός διαχωρισμός λόγω φόρτισης των ιόντων. [53]

Σε πολύ όξινο pH οι όξινες βαφές είναι στην ουδέτερη μορφή τους, η οποία είναι λιγότερο υδρόφιλη από την ιονισμένη τους μορφή, κι έτσι προσροφώνται ισχυρά. Σε $\text{pH}=1,3$ το ΟΠ προσροφάται ισχυρά και γρήγορα, οδηγώντας σε ορατό χρωματισμό των σωματιδίων του καταλύτη. Υπό τις συνθήκες αυτές, ουσιαστικά δεν

παρατηρείται καταλυτική αποδόμηση, εξαιτίας της πλήρης κάλυψης της επιφάνειας του καταλύτη, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η προσρόφηση του H_2O ή των OH^- στον καταλύτη, δυσχεραίνοντας με τον τρόπο αυτό τον σχηματισμό ενεργών ριζών υδροξυλίου. [52]

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΝΑΚΙΝΟΥΜΕΝΩΝ ΦΙΑΛΩΝ

Προκειμένου να αξιολογηθεί η αερόβια βιολογική αποδόμηση του Orange II, εκτελέσθηκε σειρά πειραμάτων με ανακινούμενες φιάλες σε διαφορετικές συνθήκες. Τοποθετήθηκαν σε κάθε φιάλη 145 ml διαλύματος ΟΠ 50 mg l^{-1} πριν και μετά από τέσσερις ώρες επεξεργασία με υπερήχους, μαζί με 0,5 ml ενεργούς ιλύος από τις εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού των Χανίων, στην κάθε φιάλη. Το δείγμα που ελήφθησε μετά από την επεξεργασία με υπερήχους είχε υποβληθεί σε περιοδική ακτινοβολία υπερήχων ανά 1 sec και κάτω από συνθήκες θερμοκρασιακού ελέγχου στους $25 \pm 1^\circ \text{C}$. Επίσης έγινε έλεγχος της επίδρασης της προσθήκης 2 ml αζιδίου του νατρίου (*sodium azide*, NaN_3) σε διάλυμα 50 mg l^{-1} ΟΠ όπου είχε ήδη προστεθεί 0,5 ml ενεργούς ιλύος.

Το αζίδιο του νατρίου είναι τοξικό για τους μικροοργανισμούς της ενεργούς ιλύος και η προσθήκη του έγινε προκειμένου να ελεγχθεί η πιθανότητα προσρόφησης του αζωχρώματος στη βιομάζα.

Οι γυάλινες φιάλες αναδεύονταν συνεχώς σε 200 στροφές/λεπτό και σε θερμοκρασία $25 \pm 1^\circ \text{C}$. Λαμβάνονταν δείγματα σχεδόν κάθε δύο μέρες, τα οποία φιλτράρονταν σε δισκία $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ μίας χρήσεως, προτού αναλύθούν στο φασματοφωτόμετρο και στην Υγρή Χρωματογραφία.

Όπως ήταν σχετικά αναμενόμενο, εξαιτίας της μη βιολογικής αποδομησιμότητας των αζωχρωμάτων, δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στην αρχική ποσότητα του ΟΠ, τόσο στο διάλυμα πριν όσο και μετά την επεξεργασία με υπερήχους, καθώς επίσης και με την προσθήκη του NaN_3 .

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ
&
ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

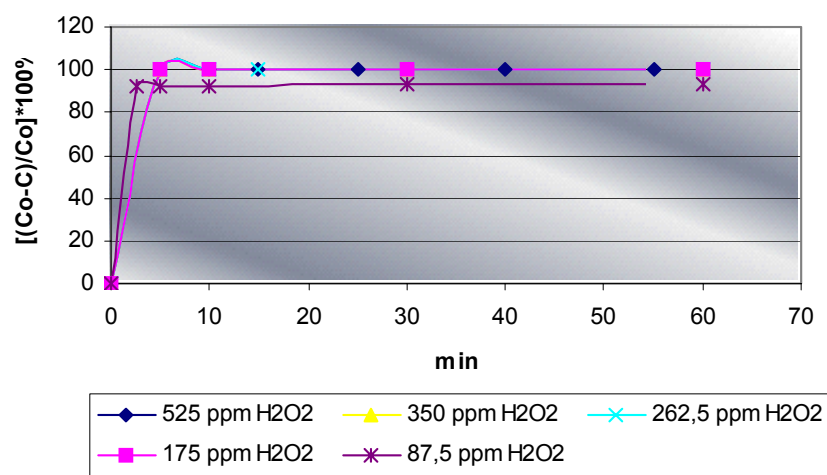
1. FENTON

1.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος.

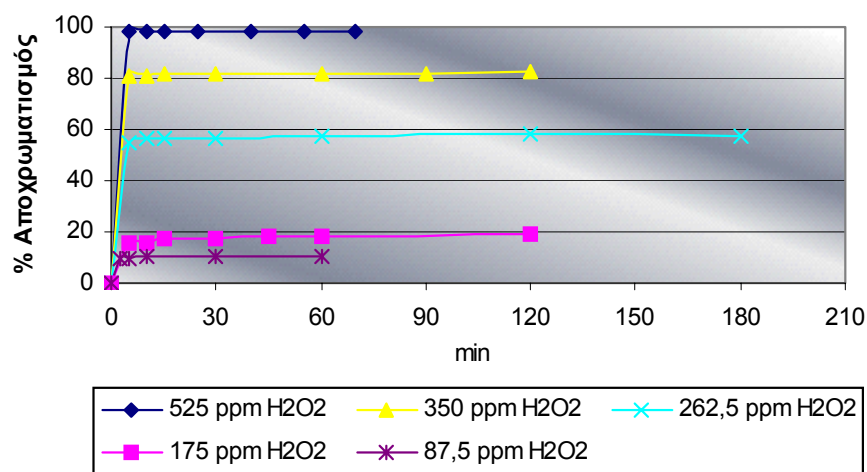
Στο διάγραμμα 1(α) παρουσιάζεται ο βαθμός αποδόμησης του Orange II σε συνάρτηση με το χρόνο, διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση Fe^{2+} στα 60 mg l^{-1} και μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του H_2O_2 από $87,5 \text{ mg l}^{-1}$ έως 525 mg l^{-1} . Όπως φαίνεται, η αποδόμηση του Orange II φτάνει το 100% στα πρώτα πέντε λεπτά της πειραματικής διαδικασίας, σε όλες τις περιπτώσεις, με μόνη εξαίρεση στην περίπτωση των $87,5 \text{ mg l}^{-1}$, όπου το 6% της ένωσης διατηρείται στην αρχική του μορφή. Ακόμη κι έτσι, όμως, η διάσπαση του OII ολοκληρώνεται εντός των πρώτων 2,5 λεπτών από τη στιγμή που θα εισαχθεί το H_2O_2 στο αναδευόμενο διάλυμα. Μια πιθανή εξήγηση του φαινομένου αυτού αποτελεί το γεγονός ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό, ακόμη και σε μικρές ποσότητες, ώστε η οξείδωση του ρύπου να λαμβάνει χώρα μέσω μιας πολύ γρήγορης εξώθερμης αντίδρασης.

Στο διάγραμμα 1(β) παρουσιάζεται ο βαθμός αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος σε συνάρτηση με το χρόνο, διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση Fe^{2+} στα 60 mg l^{-1} και μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του H_2O_2 από $87,5 \text{ mg l}^{-1}$ έως 525 mg l^{-1} . Το χρώμα τη χρονική στιγμή $t=0 \text{ min}$ οφείλεται στην ένωση OII, αλλά μέχρι και το τέλος της οξείδωσης, πιθανώς να δημιουργούνται θραύσματα του OII και άλλα προϊόντα, τα οποία είναι χρωστικές ενώσεις. Έτσι εξηγείται το γεγονός ότι ενώ συμβαίνει ολοκληρωτική, σχεδόν, απομάκρυνση του OII, για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, δεν προκύπτει πλήρης αποχρωματισμός του υδατικού διαλύματος. Με δεδομένη τη συγκέντρωση του δισθενούς σιδήρου στα 60 mg l^{-1} , το μεγαλύτερο ποσοστό αποχρωματισμού (~100%) αντιστοιχεί στην υψηλότερη συγκέντρωση του H_2O_2 (525 mg l^{-1}) ενώ για $87,5 \text{ mg l}^{-1}$ υπεροξειδίου του υδρογόνου ο αποχρωματισμός είναι μόλις 20%, αν και το OII έχει διασπαστεί κατά 94%.

Παρατηρούμε ότι όσο μειώνεται η συγκέντρωση του H_2O_2 , έχουμε ταυτόχρονη ελάττωση και του βαθμού αποχρωματισμού, δίχως όμως να υπάρχει κάποια εμφανής γραμμική σχέση μεταξύ των δύο παραμέτρων.



(α)



(β)

Διάγραμμα 1. Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην απομάκρυνση του Orange II (α) και τον αποχρωματισμό του διαλύματος (β) με χρήση του αντιδραστηρίου Fenton. $[OII]=250 \text{ mg l}^{-1}$, $[Fe^{+2}]=60 \text{ mg l}^{-1}$

Τόσο στο διάγραμμα 1(α) όσο και στο 1(β) οι εκάστοτε αντιδράσεις αποχρωματισμού ολοκληρώνονται στα πρώτα πέντε λεπτά της αντίδρασης, ενώ στη συνέχεια και στα δυο διαγράμματα δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στην συγκέντρωση του ΟΠ ή του χρώματος. Προφανώς, το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην κατανάλωση του H_2O_2 τα πρώτα λεπτά, επομένως σταματούν όλες οι αντιδράσεις οξείδωσης από εκεί κι έπειτα.

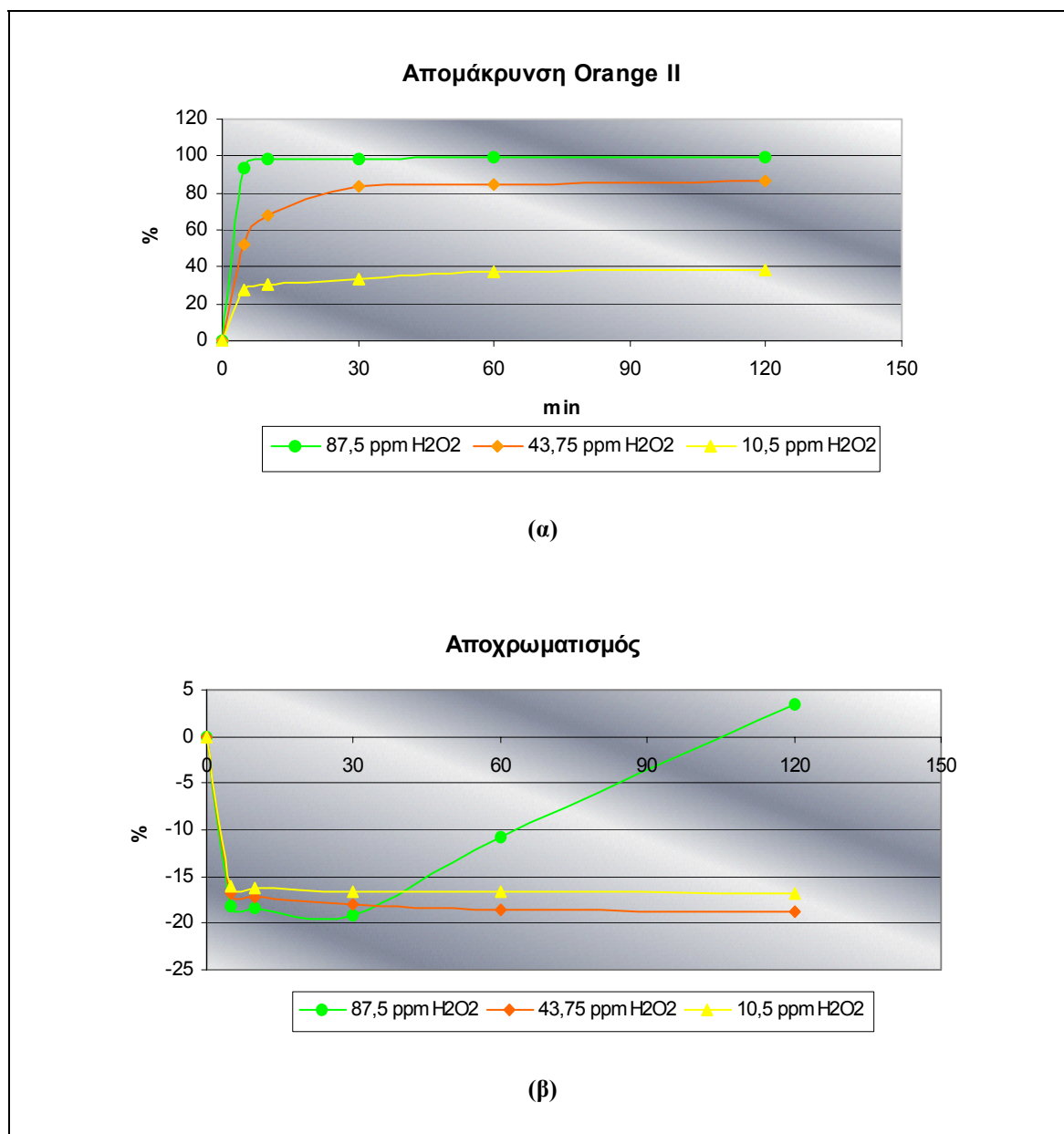
Διατηρήθηκε σταθερή η συγκέντρωση Fe^{2+} στα 10 mg l^{-1} και μειώθηκε η συγκέντρωση του H_2O_2 από $87,5 \text{ mg l}^{-1}$ σε $43,75 \text{ mg l}^{-1}$ και $10,5 \text{ mg l}^{-1}$. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 2(α), η αποδόμηση του Orange II φτάνει για τις προαναφερόμενες συγκεντρώσεις H_2O_2 , το 93,5% , 52,1% και 27,9% αντίστοιχα, στα πρώτα πέντε λεπτά, ενώ στην μία ώρα αυξάνεται στο 99% , 84,3% και 37,2% αντίστοιχα, οπότε και παραμένει αμετάβλητη. Παρατηρείται ότι η ταχύτητα της απομάκρυνσης του ΟΠ ενισχύεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 .

Στην περίπτωση του αποχρωματισμού (διάγραμμα 2(β)) φαίνεται να συμβαίνει σημαντική αύξηση στην απορρόφηση του φωτός από το διάλυμα μέσα στα πρώτα 5 λεπτά, οπότε και γίνεται η οξείδωση του άχρωμου δισθενούς σιδήρου σε κόκκινο τρισθενή.

Σύμφωνα με τους Perez et al. [54] σχηματίζονται διαφορετικά σύμπλοκα Fe^{3+} ανάλογα με την τιμή του pH, τα οποία έχουν διαφορετική απόδοση στην απορρόφηση του φωτός. Τα διαλυμένα αιωρούμενα στερεά δεσμεύονται και καθιζάνουν. Έτσι εξηγείται και η έντονη παρουσία μικρών φλόκων στο διάλυμα οι οποίοι απαιτούν μεγάλο χρονικό διάστημα προκειμένου να καθιζάνουν.

Μετά τα πρώτα 30 λεπτά διεξαγωγής των πειραμάτων, στο διάλυμα ΟΠ όπου έγινε εισαγωγή ποσότητας H_2O_2 ίση με $87,5 \text{ mg l}^{-1}$, ο αποχρωματισμός παρουσιάζει γραμμική αύξηση. Η μοριακή αναλογία $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ στην προκειμένη περίπτωση είναι πολύ μικρή, επομένως το H_2O_2 δρα σαν ένωση ‘παγίδα’ $\text{OH}\cdot$. Οι περοξυδικές ρίζες $\text{HO}_2\cdot$ που παράγονται, ανάγουν τον τρισθενή σίδηρο σε δισθενή, προκαλώντας ταυτόχρονα αποχρωματισμό του διαλύματος.[33]

Τα πειράματα διεξάγονται σε συνθήκες περιβάλλοντος και απουσία φωτός. Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή στους 25 με 26 °C σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.



Διάγραμμα 2. Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην απομάκρυνση του Orange II (α) και τον αποχρωματισμό του διαλύματος (β) με χρήση του αντιδραστηρίου Fenton. $[OII]=250 \text{ mg l}^{-1}$, $[Fe^{+2}]=10 \text{ mg l}^{-1}$

1.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του Fe^{2+} στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος.

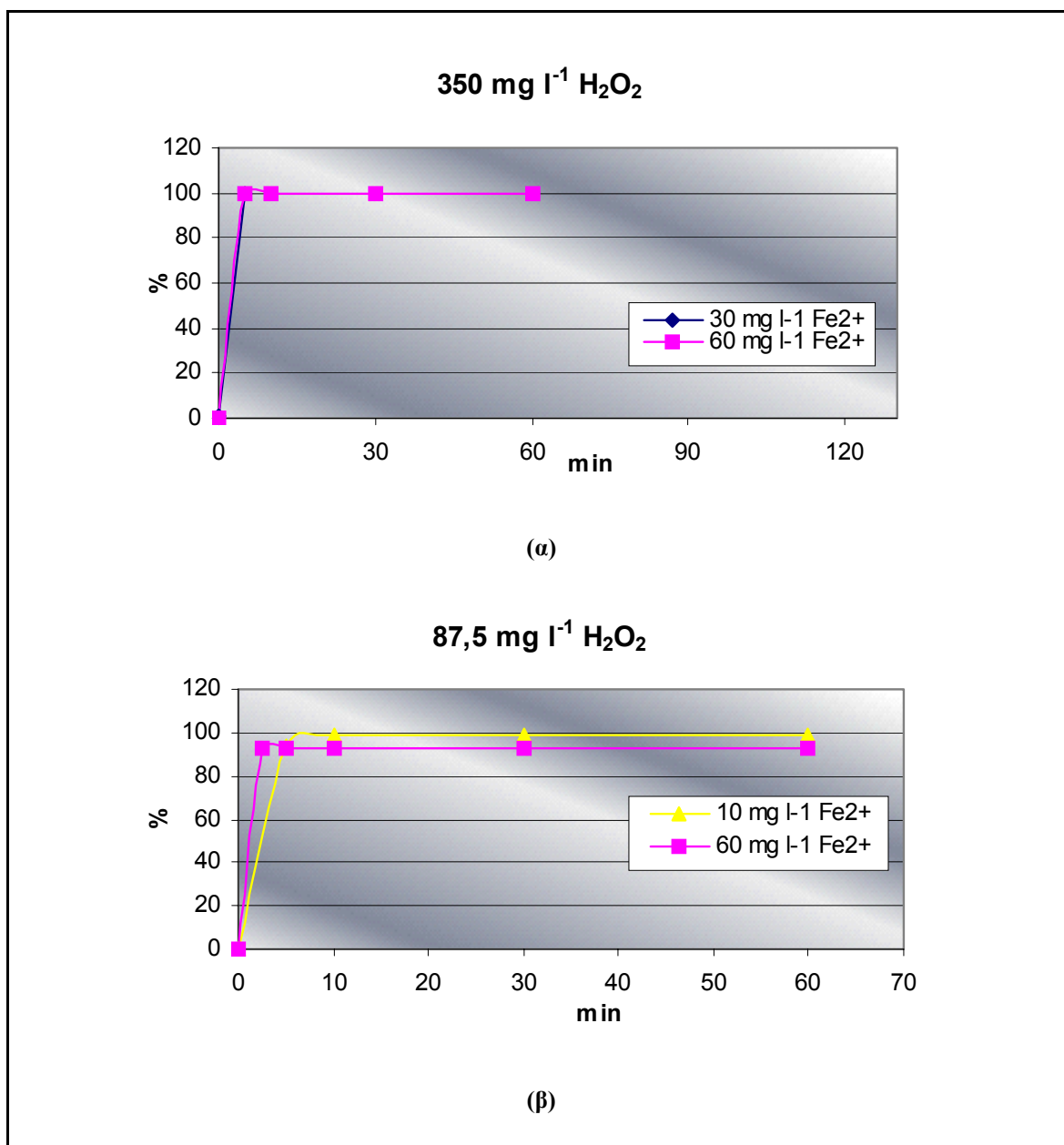
Προκειμένου να ελεγχθεί η επίδραση του Fe^{2+} στο βαθμό αποδόμησης του Orange II, επιλέχθηκε η συγκέντρωση των 350 mg l^{-1} και αυτή των $87,5 \text{ mg l}^{-1}$ για το υπεροξείδιο του υδρογόνου, σαν δύο αντιπροσωπευτικές ακραίες τιμές (Διάγραμμα 3).

Στην πρώτη περίπτωση, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3(α), η αποδόμηση του ΟΠ έφτασε μέσα σε πέντε λεπτά το 99,97% της αρχικής τιμής του, για συγκέντρωση Fe^{2+} ίση με 60 mg l^{-1} αλλά και αφού έγινε επανάληψη του πειράματος με 30 mg l^{-1} Fe^{2+} αυτή τη φορά. Δηλαδή ακόμη και στη μισή ποσότητα καταλύτη, επιτυγχάνεται ο ίδιος βαθμός αποδόμησης του αζωχρώματος.

Στο διάγραμμα 3(β) - $87,5 \text{ mg l}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ – το ΟΠ διασπάστηκε στα πρώτα πέντε λεπτά κατά 92,6 % και 93,5 %, αντίστοιχα για $60 \text{ mg l}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ και για $10 \text{ mg l}^{-1} \text{Fe}^{2+}$. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το γεγονός ότι το διάλυμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη έχει μεταβληθεί ελάχιστα στην μία ώρα (92,9 %), ενώ σε αυτό που έγινε η προσθήκη των $10 \text{ mg l}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ επετεύχθη αποδόμηση του ΟΠ. Η εξήγηση μπορεί να είναι η ανταγωνιστική σχέση που υπάρχει μεταξύ των ιόντων δισθενούς σιδήρου και της οργανικής ένωσης για να αντιδράσουν με τις ρίζες υδροξυλίου, όταν ο σίδηρος βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση σε σχέση με το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Έτσι, σε χαμηλότερη συγκέντρωση ο Fe^{2+} λειτουργεί κυρίως σαν καταλύτης στην αποδόμηση του H_2O_2 προς παραγωγή OH^\bullet , κι όχι σαν αντιδρών. Η αύξηση, επίσης, του Fe^{2+} οδηγεί στη δημιουργία κατακρημνισμάτων, εξαιτίας του σχηματισμού αδιάλυτων συμπλόκων του τρισθενούς σιδήρου.

Για τις προαναφερόμενες ποσότητες H_2O_2 , έγινε έλεγχος της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων δισθενούς σιδήρου στον αποχρωματισμό διαλύματος 250 mg l^{-1} Orange II.

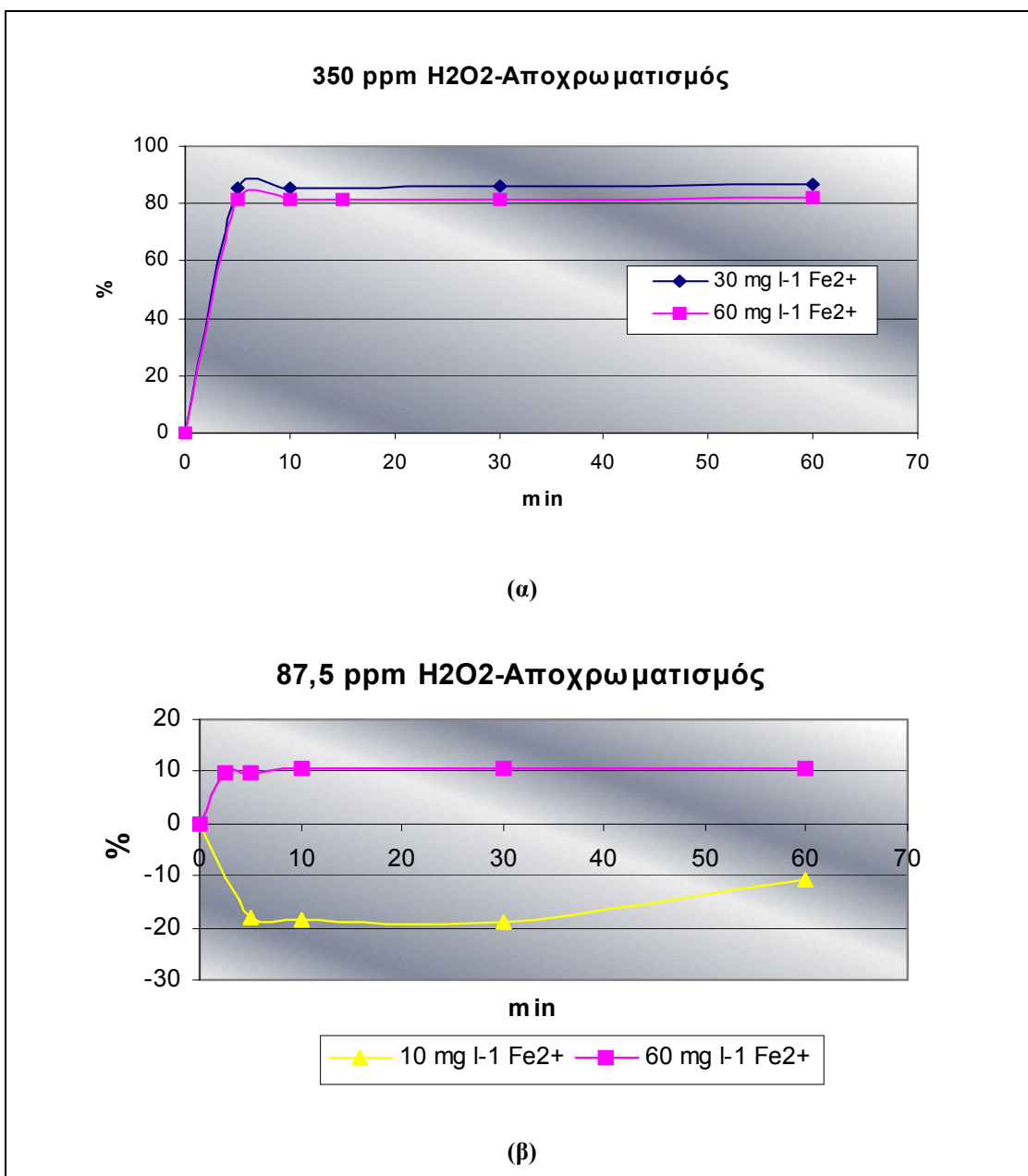
Το διάγραμμα 4(α) δείχνει ότι η μικρότερη συγκέντρωση Fe^{2+} δεν έχει αρνητική επίδραση στον βαθμό αποχρωματισμού του διαλύματος. Έτσι, στα πρώτα πέντε λεπτά το αρχικό χρώμα έχει μειωθεί κατά 85,2 % και 81,2 % με προσθήκη 30 mg l^{-1} και $60 \text{ mg l}^{-1} \text{Fe}^{2+}$, αντίστοιχα. Η ελάττωση της συγκέντρωσης του καταλύτη κατά 50 % προκαλεί μικρή αύξηση, της τάξης του 4 %, στον αποχρωματισμό. Μετά τα πέντε λεπτά δεν υπάρχει καμία μεταβολή στο χρώμα.



Διάγραμμα 3. Επίδραση της συγκέντρωσης του Fe^{2+} στην απομάκρυνση του Orange II με χρήση του αντιδραστηρίου Fenton σε 350 mg l⁻¹ H₂O₂ (α) και 87,5 mg l⁻¹ H₂O₂ (β). [OII]=250 mg l⁻¹

Αντίθετα, στην περίπτωση των 87,5 mg l⁻¹ H₂O₂ (διάγραμμα 4 (β)), η μείωση του καταλύτη Fe^{2+} από 60 mg l⁻¹ σε 10 mg l⁻¹ (83,4 % μείωση) δεν έφερε το ίδιο αποτέλεσμα. Η προσθήκη 60 mg l⁻¹ Fe^{2+} προκάλεσε 10 % αποχρωματισμό μέσα σε πέντε λεπτά και το ποσοστό αυτό παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητο τον υπόλοιπο χρόνο διεξαγωγής του πειράματος. Η προσθήκη 60 mg l⁻¹ Fe^{2+} προκάλεσε αύξηση του χρώματος κατά 18 % σε πέντε λεπτά και παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητο τον υπόλοιπο χρόνο. Η αύξηση αυτή ίσως οφείλεται στην συμπλοκοποίηση ιόντων τριθενούς

σιδήρου (Fe^{3+}), που απορροφούν φως στην περιοχή που εξετάζουμε (485 nm). Επειδή ο τρισθενής σίδηρος έχει κόκκινο χρώμα είναι πιθανή η παρεμβολή του στις αναλύσεις με το φασματοφωτόμετρο.



Διάγραμμα 4. Επίδραση της συγκέντρωσης του Fe^{2+} στον αποχρωματισμό 400 ml διαλύματος Orange II 250 mg l^{-1} σε $350 \text{ mg l}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ (α) και $87,5 \text{ mg l}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ (β). $[\text{OII}]=250 \text{ mg l}^{-1}$

2. ΥΠΕΡΗΧΟΙ

2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος σε περιοδική λειτουργία του υπέρηχου.

Το διάγραμμα 5 παρουσιάζει την επίδραση που έχει η θερμοκρασία κατά την διάρκεια εφαρμογής υπέρηχων με συχνότητα 80 kHz και ισχύ 150 W, σε διάλυμα ΟΙΙ 50 mg l^{-1} , όταν η λειτουργία του οργάνου είναι περιοδική ανά 1 sec.

Παρατηρούμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αναστέλλει τόσο την αποδόμηση του ΟΙΙ (5α) όσο και τον αποχρωματισμό του διαλύματος (5β). Διατηρώντας την θερμοκρασία του διαλύματος στους 25°C , η αποδόμηση και ο αποχρωματισμός φτάνουν σε διάστημα 2 ωρών το 57,5 % και το 40,9 % αντίστοιχα.

Σε πείραμα όπου δε λαμβάνει χώρα ρύθμιση της θερμοκρασίας και για την ίδια χρονική περίοδο διεξαγωγής του πειράματος, η αποδόμηση και ο αποχρωματισμός παρουσιάζουν μειωμένη απόδοση σε σχέση με το αντίστοιχο πείραμα των 25°C , φτάνοντας σε 120 min το 49,3 % και 33,1 % αντίστοιχα.

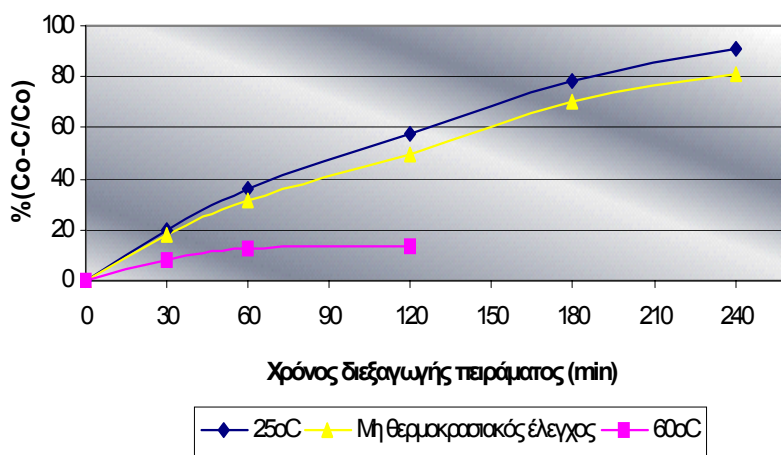
Η διατήρηση της θερμοκρασίας του διαλύματος στους 60°C έχει κατασταλτική επίδραση στον βαθμό αποδόμησης του αζωχρώματος και το ποσοστό αποχρωματισμού. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5, στις 2 ώρες το ΟΙΙ έχει αποδομηθεί κατά 13,6 %, ενώ έχει επιτευχθεί μόλις 5 % αποχρωματισμός του διαλύματος. Τόσο η αποδόμηση του ρύπου, όσο και ο αποχρωματισμός παρουσιάζουν αυξητική τάση τα πρώτα 60 και 30 min αντίστοιχα, στη συνέχεια, όμως, παραμένουν σταθερά.

Η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, λοιπόν, φαίνεται να έχει δυσμενή επίδραση στην κινητική της αποδόμησης και του αποχρωματισμού.

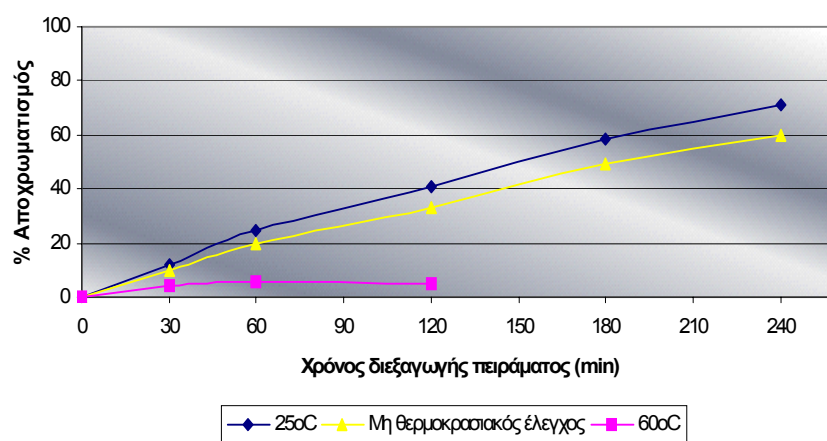
Σε υψηλές θερμοκρασίες του υγρού μέσου, μικρότερα ποσά αερίου διαλύονται σε αυτό, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η τάση ατμών. Στην περίπτωση αυτή τείνουν να σχηματιστούν περισσότερες μικροφουσαλίδες στο διάλυμα, οπότε και θα ήταν αναμενόμενο να ενισχυθούν οι ρυθμοί αποδόμησης του ΟΙΙ. Εν'τούτοις, εντός της φουσαλίδας διαχέεται μεγαλύτερη ποσότητα ατμών φαινόμενο το οποίο καθιστά την κατάρρεση λιγότερο βίαιη (cushion effect). Αντίθετα, η ελάττωση της

θερμοκρασίας του διαλύματος βελτιώνει την ικανότητα διάλυσης των αερίων σε αυτό, μειώνοντας παράλληλα την τάση ατμών του.

Γενικά η μέγιστη απόδοση της τεχνικής των υπερήχων επιτυγχάνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όταν το εσωτερικό των σχηματιζόμενων φυσαλίδων περιέχει αέρια και όχι ατμό, που πιθανώς να χρησιμοποιεί την ενθαλπία που παράγεται από την κατάρρευση για την υγροποίησή του. [55]



(α)

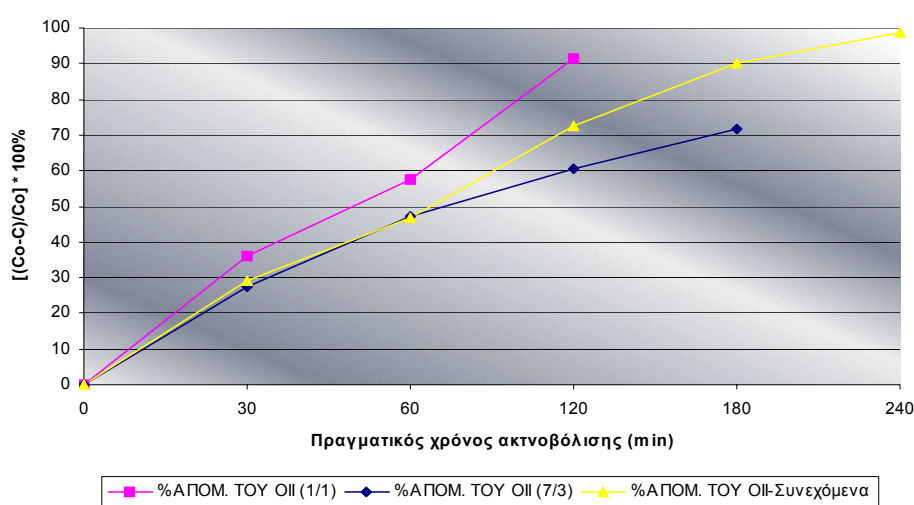


(β)

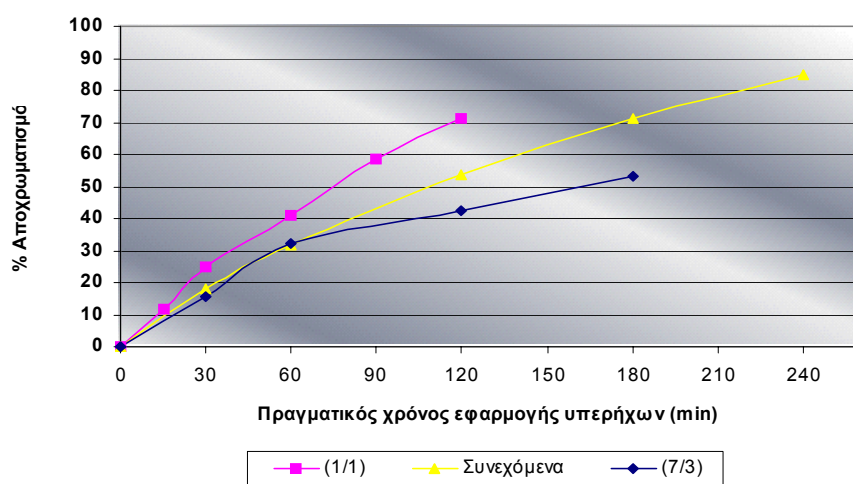
Διάγραμμα 5. Επίδραση της θερμοκρασίας στην αποδόμηση του Orange II (α) και τον αποχρωματισμό του διαλύματος (β) με εφαρμογή υπερήχων 1:1 sec. $[OII]=50 \text{ mg l}^{-1}$

2.2 Επίδραση της περιοδικότητας λειτουργίας των υπερήχων στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C)

Το διάγραμμα 6 δείχνει την επίδραση που έχουν οι υπέρηχοι στην αποδόμηση του ΟΙΙ και τον αποχρωματισμό του διαλύματος υπό θερμοκρασιακό έλεγχο στους 25 °C, όταν σε κύκλο των 10 sec η γεννήτρια λειτουργεί τα 5 sec από τα 10 sec, τα 7 sec από τα 10 sec και σε συνεχή βάση.



(α)



(β)

Διάγραμμα 6. Επίδραση της περιοδικότητας λειτουργίας στην αποδόμηση του Orange II (α) και τον αποχρωματισμό του διαλύματος (β) με εφαρμογή υπερήχων σε ελεγχόμενη θερμοκρασία 25°C. [ΟΙΙ]=50 mg l⁻¹

Σε 120 min πραγματικό χρόνο ακτινοβολίας, παρατηρήθηκε 91,2 %, 72,5 % και 60,7 % αποδόμηση του ΟΠ για διακεκομμένη λειτουργία 1: 1 sec, για συνεχόμενη λειτουργία και για ακτινοβολία 7:3 sec, αντίστοιχα (διάγραμμα 6α). Κατ' αντιστοιχία, επιτυγχάνεται 71,2 %, 53,6 % και 42,5 % αποχρωματισμός του αρχικού διαλύματος, σε πραγματικό χρόνο 120 min (διάγραμμα 6β).

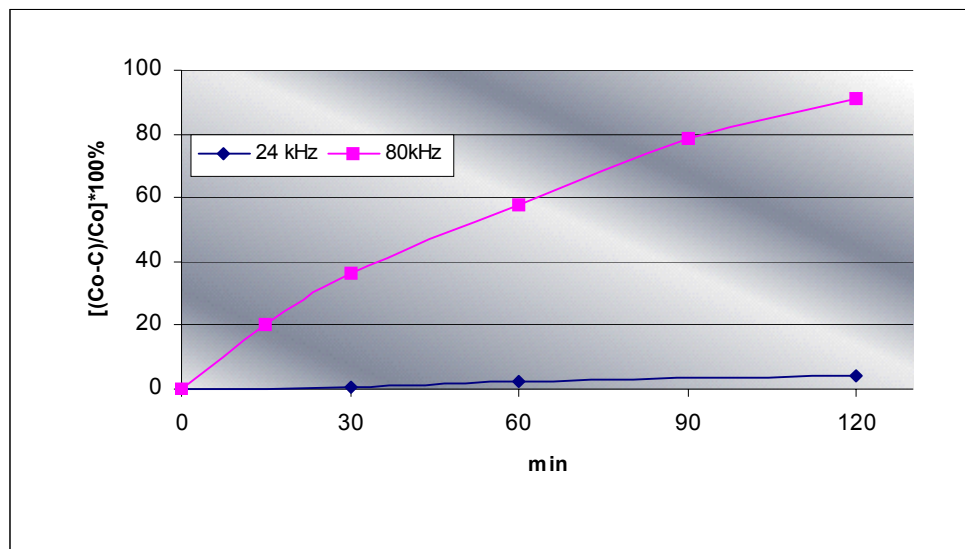
Η ακτινοβολία 1:1 sec έχει την μεγαλύτερη απόδοση, γεγονός που ίσως μπορεί να αποδοθεί στον καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας. Τακτικές μετρήσεις στο διάλυμα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων έδειξαν πως η θερμοκρασία του διαλύματος σε αυτή την περίπτωση δεν υπερέβη τους 35°C.

Στο τέλος των πειραμάτων ακολούθησε μέτρηση του pH στο τελικό διάλυμα και βρέθηκε να έχει μειωθεί η τιμή του κατά μία σχεδόν μονάδα (από 4,5 σε 3,8), γεγονός που αποδίδεται στην οξείδωση του Orange II από τις ρίζες υδροξυλίου και την παραγωγή οξέων.

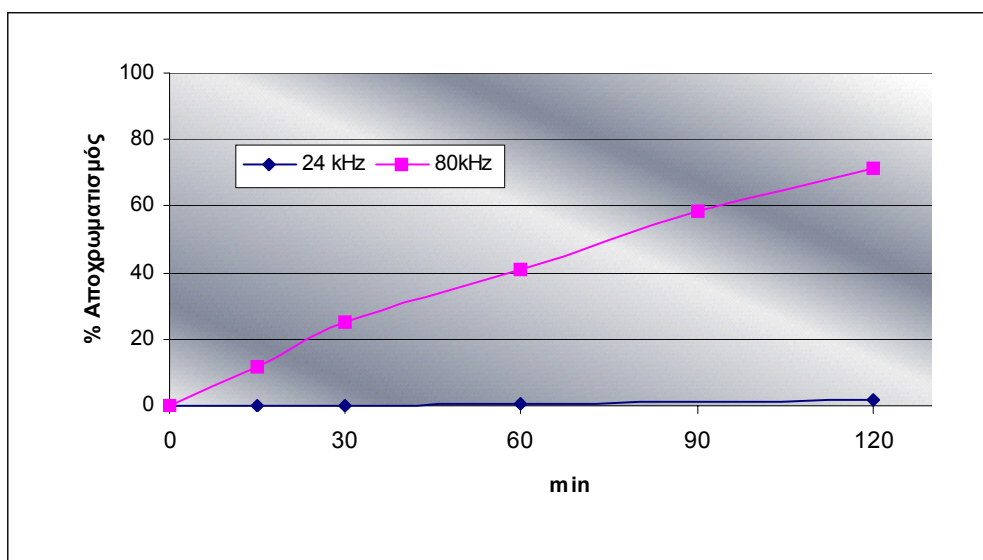
2.3 Επίδραση της συχνότητας των υπερήχων στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C) και περιοδική λειτουργία

Στο διάγραμμα 7 φαίνεται η επίδραση που έχει η συχνότητα του υπέρηχου στην αποδόμηση του ΟΠ και τον αποχρωματισμό σε σταθερή θερμοκρασία διαλύματος τους 25 °C, όταν η γεννήτρια λειτουργεί ανά 1 sec και αποδίδει ενέργεια με σταθερή ισχύ 150 Watt. Παρατηρείται πως στη συχνότητα των 80 kHz τόσο η απομάκρυνση του ΟΠ (7α) όσο και ο αποχρωματισμός (7β) φτάνουν αντίστοιχα το 91,2 % και 71,2 % της αρχικής τους τιμής μετά από 120 min ακτινοβολίας. Αντίθετα, στα 24 kHz και για τον ίδιο χρόνο, έχει διασπαστεί μόλις το 4,3 % του ΟΠ, ενώ ο αποχρωματισμός δεν είναι ανιχνεύσιμος.

Οι δύο συχνότητες βρίσκονται στην ίδια περιοχή των υπερήχων χαμηλής συχνότητας (20-100 kHz) για να αναμένονται μεταξύ τους σημαντικές διαφορές στην αποδόμηση και τον αποχρωματισμό του διαλύματος. Εν' τούτοις, είναι εμφανές το γεγονός ότι ο υπέρηχος των 24 kHz δεν είχε την παραμικρή επίδραση, τόσο στον αποχρωματισμό του διαλύματος, όσο και στη διάσπαση του Orange II.



(α)



(β)

Διάγραμμα 7. Επίδραση της συχνότητας λειτουργίας στην αποδόμηση του *Orange II* (α) και τον αποχρωματισμό του διαλύματος (β) με εφαρμογή υπερήχων σε ελεγχόμενη θερμοκρασία 25°C και περιοδική λειτουργία 1: 1 sec.

3. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

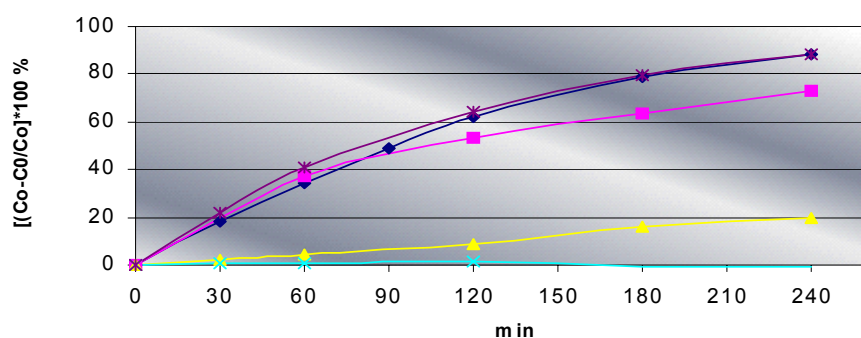
3.1 Επίδραση της φύσης του καταλύτη στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος υπό συνεχή αερισμό

Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν κάτω από συνθήκες συνεχούς αερισμού και ακτινοβολίας με υπεριώδεις φως (UV). Ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε, προέκυψαν διαφορετικοί βαθμοί αποδόμησης και αποχρωματισμού.

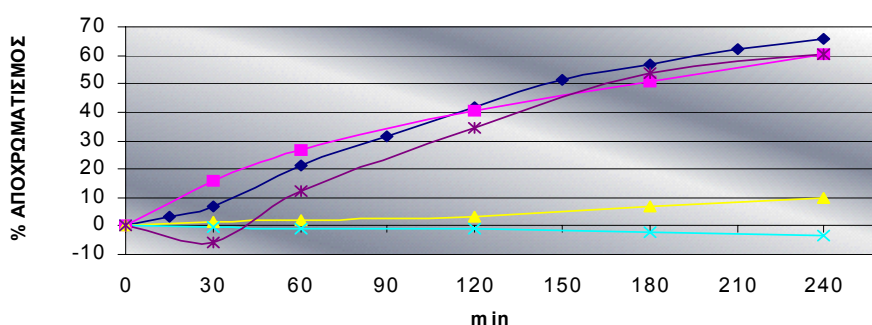
Η μέγιστη αποδόμηση του Orange II (8-α) επετεύχθη κατά τη χρήση της εμπορικής μορφής του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) και της ανατάσης, όπου το αρχικό αζώχρωμα διασπάστηκε κατά 88% μέσα σε 4 ώρες. Οι συγκεκριμένοι καταλύτες εμφανίζουν σχεδόν ταυτόσημους ρυθμούς αποδόμησης. Σχετικά καλή απόδοση είχε η χρήση της degussa TiO_2 , με 73% απομάκρυνση του ΟΠ σε 4 ώρες. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, τα πρώτα 90 λεπτά η πορεία των τριών προαναφερόμενων καταλυτών είναι κοινή, ήδη όμως στα 120 λεπτά η ντεγκούσα παρουσιάζει πτώση της αποδόμησης του ρύπου κατά 10%, σε σχέση με τα δύο άλλα οξείδια του τιτανίου. Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) αποδομεί με αργό ρυθμό το αζώχρωμα, με μόλις 8,5 % μείωση της αρχικής ποσότητας στις 2 ώρες και 20% στις 4 ώρες. Αντίθετα, η προσθήκη του θειούχου καδμίου (CdS) στο υδατικό διάλυμα, δεν προκάλεσε καμία μεταβολή στην αρχική ποσότητα του Orange II.

Στο διάγραμμα 8-β φαίνεται η επίδραση της φύσης του καταλύτη στον αποχρωματισμό του διαλύματος. Είναι φανερό πως το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και το θειούχο κάδμιο (CdS) δεν είχαν σημαντική επίδραση στον αποχρωματισμό του διαλύματος. Συγκεκριμένα, το οξείδιο του ψευδαργύρου προκάλεσε 3% αποχρωματισμό στα 120 λεπτά και στα 240 λεπτά έφτασε το 10%. Αντίθετα, στην περίπτωση του θειούχου καδμίου δε συνέβη καθόλου αποχρωματισμός. Πιο αξιόλογα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν με τη χρήση των υπόλοιπων καταλυτών. Έτσι, η ανατάση (Anatase, TiO_2), η ντεγκούσα (Degussa, TiO_2) και το εμπορικό διοξείδιο του τιτανίου αποχρωμάτισαν το διάλυμα κατά 41,7 % , 40,3 % και 34,4 % αντίστοιχα, σε δύο ώρες, ενώ επέκταση του χρόνου ακτινοβολίας στις τέσσερις ώρες αύξησε τα αντίστοιχα ποσοστά αποχρωματισμού σε 66% για την ανατάση και 60,2 % για την ντεγκούσα και το εμπορικό TiO_2 . Όπως

φαίνεται κι από το διάγραμμα, στις πρώτες 2 ώρες υπερτερεί σε απόδοση η ντεγκούσα, ενώ έπειτα υπερισχύει η ανατάση. Στις δύο ώρες ακριβώς, τόσο η ντεγκούσα όσο και η ανατάση έχουν αποχρωματίσει στον ίδιο σχεδόν βαθμό το διάλυμα. Αξίζει να αναφερθεί ότι τόσο η ανατάση όσο και το εμπορικό TiO_2 εμφανίζουν πιο γρήγορους ρυθμούς αποχρωματισμού μετά την πρώτη μισή ώρα, γεγονός που ίσως οφείλεται στην διαφορετική κρυσταλλική δομή των σωματιδίων του κάθε καταλύτη, που προσδίδει διαφορετική συμπεριφορά κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης.



(α)



(β)

Διάγραμμα 8. Επίδραση της φύσης του φωτοκαταλύτη στην αποδόμηση του Orange II (α) και τον αποχρωματισμό του διαλύματος (β) με εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας σε ελεγχόμενη θερμοκρασία 25°C και συνεχή αερισμό. $[\text{OH}]=50 \text{ mg/l}$, $[\text{TiO}_2 \text{ A}]=100 \text{ mg/l}$

3.2 Επίδραση του αερισμού και της προσθήκης οξειδωτικού H_2O_2 στην αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος.

Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του Orange II και ο αποχρωματισμός του διαλύματος με προσθήκη $100 \text{ mg l}^{-1} H_2O_2$, σε διάλυμα που περιείχε 100 mg l^{-1} ανατάση και δέχεται υπεριώδη ακτινοβολία (διάγραμμα 9).

Επιλέχθηκε η ανατάση έναντι άλλων φωτοκαταλυτών, εξαιτίας της υψηλής φωτοχημικής δράσης της, του σχετικά χαμηλού της κόστους, της σταθερότητας που επιδεικνύει σε υδατικά συστήματα και την χαμηλή της τοξικότητα. [56 & 57]

Η προσθήκη ισχυρών οξειδωτικών όπως H_2O_2 σε διαλύματα που περιέχουν διοξείδιο του τιτανίου είναι μια διαδεδομένη διαδικασία και σε πολλές περιπτώσεις οδηγεί σε αύξηση του βαθμού φωτοοξείδωσης [34].

Στο διάγραμμα 9-α παρουσιάζεται η επίδραση στην αποδόμηση του OII που έχει η προσθήκη υπεροξειδίου με ή χωρίς αερισμό, σε διάλυμα OII παρουσία ανατάσης ως φωτοκαταλύτη. Ενώ την πρώτη ώρα διεξαγωγής του πειράματος το H_2O_2 φαίνεται να αυξάνει τον βαθμό φωτοκατάλυσης, έπειτα ακολουθεί σημαντική μείωση της αποδόμησης του αζωχρώματος. Στις 2 ώρες η μόνη παρουσία του φωτοκαταλύτη προκάλεσε 46,8 % διάσπαση του OII, ενώ η προσθήκη του οξειδωτικού μείωσε το αντίστοιχο ποσοστό στο 33,6 %. Το υπεροξείδιο λειτουργεί γενικά σαν δέκτης φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων [58] ή διασπάται με φωτοκατάλυση για να παράγει άμεσα ρίζες υδροξυλίου [59]. Όμως έχει αναφερθεί ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις το οξειδωτικό αυτό δρα σαν ‘παγίδα’ ριζών υδροξυλίου κι επομένως αναστέλει την φωτοδιάσπαση του OII [58,60]. Ίσως, λοιπόν, θα μπορούσε να υποτεθεί πως η ποσότητα του οξειδωτικού που προστέθηκε ήταν μεγάλη για να προκαλέσει αύξηση της αποδόμησης.

Στο διάγραμμα 9-β παρουσιάζεται η επίδραση που έχει η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου στον αποχρωματισμό του διαλύματος, με ή χωρίς αερισμό, παρουσία φωτοκαταλύτη. Όπως ήταν αναμενόμενο, ο μεγαλύτερος αποχρωματισμός παρατηρείται στο διάλυμα όπου επιδρά μόνο ο φωτοκαταλύτης. Η προσθήκη του H_2O_2 αλλά και του αέρα φαίνεται να αναστέλουν τον αποχρωματισμό σε μεγάλο βαθμό. Έτσι, σε 4 ώρες επετεύχθη 46 %, 33,9 % και 14,7 % μείωση του χρώματος σε διάλυμα με ανατάση, με ανατάση και υπεροξείδιο του υδρογόνου και ανατάση, H_2O_2 και αερισμό, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι η προσθήκη του

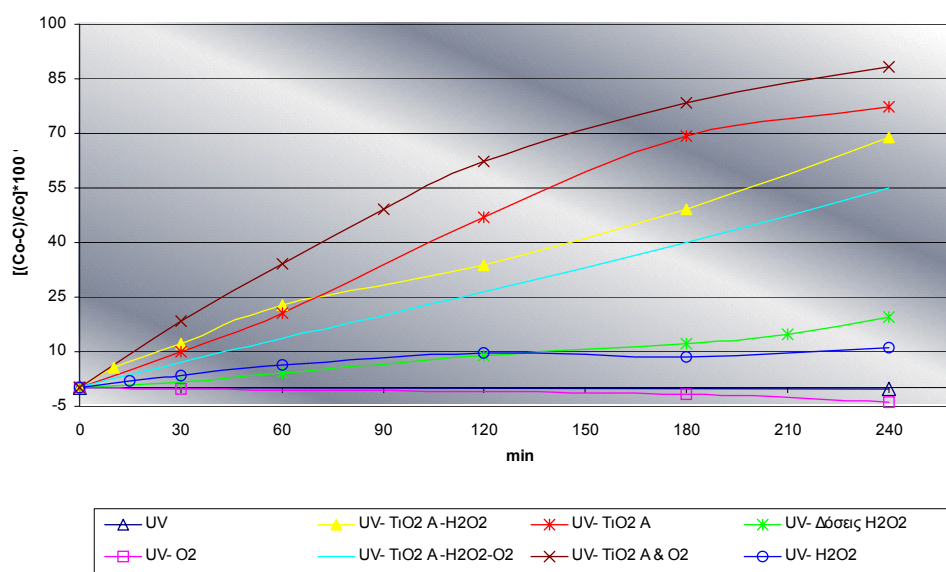
οξειδωτικού, παρουσία ανατάσης TiO_2 προκάλεσε τα πρώτα 15 λεπτά έντονη αύξηση του χρώματος, όπως φαίνεται από το διάγραμμα 9 (β).

Το φαινόμενο αυτό πιθανώς να οφείλεται και σε παρεμβολή συμπλόκων τιτανίου με το H_2O_2 που σχηματίζονται κατά την φωτοκατάλυση. Η μέθοδος συμπλοκοποίησης του τιτανίου χρησιμοποιείται στο εργαστήριο προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του παραγόμενου H_2O_2 κατά την εφαρμογή υπερήχων. Η ανάλυση γίνεται με φασματοφωτόμετρο το οποίο μετρά την απορρόφηση σε μήκος κύματος 410 nm, που όμως βρίσκεται κοντά στα 485 nm όπου γίνεται ο προσδιορισμός του χρώματος στην παρούσα εργασία. Επομένως, η συμπλοκοποίηση του οξειδωτικού με τον φωτοκαταλύτη, πιθανώς να προκαλεί παρεμβολές στην ανάλυση με το φασματοφωτόμετρο.

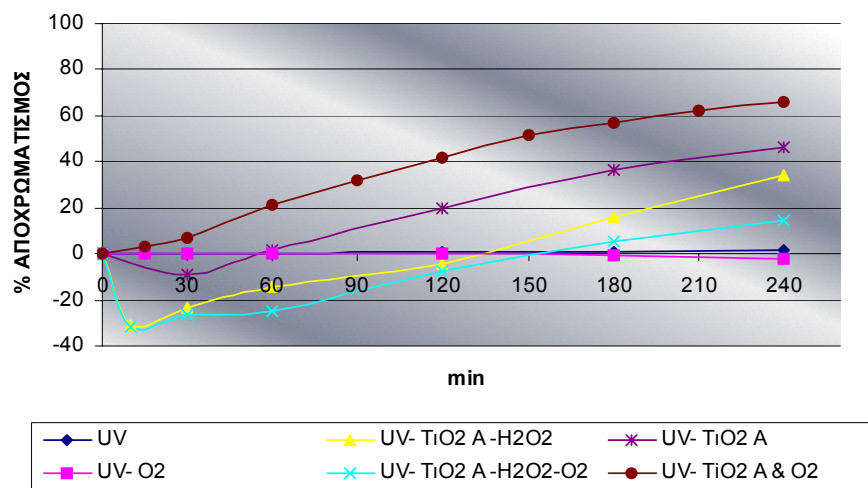
Γενικά στο διάγραμμα 9(β) παρατηρείται κάποια φαινομενική αύξηση του χρώματος ή μείωση στον ρυθμό αποχρωματισμού ($\text{UV-TiO}_2\text{A-O}_2$) κατά τα πρώτα τριάντα λεπτά, σε όλα τα πειράματα όπου έχει γίνει προσθήκη ανατάσης TiO_2 . Το γεγονός αυτό θα μπορούσε, λοιπόν, να αποδοθεί στην επίτευξη δυναμικής ισορροπίας μεταξύ των διαλυμένων μορίων OII στο διάλυμα και των αντίστοιχων προσροφημένων στην επιφάνεια του καταλύτη. Κάποια, δηλαδή, από τα προσροφημένα μόρια επιστρέφουν στο διάλυμα, προκαλώντας φαινομενική αύξηση στο χρώμα του διαλύματος.

Η επίδραση του αερισμού μελετήθηκε, επίσης, σε διάφορες πειραματικές συνθήκες (διάγραμμα 9). Παρατηρείται πως η ταυτόχρονη επίδραση TiO_2 και ακτινοβολίας UV προκάλεσε 46,8 % αποδόμηση του OII και 19,7% αποχρωματισμό στο διάλυμα, σε δύο ώρες ακτινοβολίας. Αντίθετα, σε αντίστοιχο πείραμα όπου έγινε μόνο ακτινοβολία UV του διαλύματος, δεν παρατηρήθηκε διάσπαση OII ή αποχρωματισμός. Όμοια αποτελέσματα είχε και η ακτινοβολία με ταυτόχρονο αερισμό.

Η ταυτόχρονη παρουσία ακτινοβολίας UV, ανατάσης και αέρα φαίνεται να απέδωσε καλύτερα από κάθε άλλο πείραμα. Μέσα σε δύο ώρες αποδομήθηκε το 62,2 % του ρύπου και αποχρωματίστηκε το 41,7 % του διαλύματος. Η καλύτερη απόδοση λόγω παροχής αέρα, οφείλεται στο γεγονός ότι το μοριακό οξυγόνο λειτουργεί σαν δέκτης e^- και δυσχεραίνει τον επανασυνδυασμό του ζεύγους οπών-ηλεκτρονίων ενισχύοντας έτσι την παραγωγή ριζών υδροξυλίου. [34,35]



(α)



(β)

Διάγραμμα 9. Επίδραση προσθήκης οξειδωτικού H_2O_2 και αερισμού στην φωτοαποδόμηση του Orange II (α) και τον αποχρωματισμό του διαλύματος OII (β) με εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας σε ελεγχόμενη θερμοκρασία $25^\circ C$. $[OII]=50 \text{ mg/l}$, $[H_2O_2]=100 \text{ mg/l}$, $[TiO_2 A]=100 \text{ mg/l}$

Επίσης, παρουσιάζεται η ανασταλτική δράση του αερισμού του διαλύματος, παρουσία ανατάσης και οξειδωτικού H_2O_2 . Παρατηρείται ότι σε 4 ώρες φωτοκατάλυσης αποδομήθηκε το 54,8 % της αρχικής ποσότητας ΟΠ, έναντι του 69 % απουσία αέρα (διάγραμμα 9-α). Αυτό το γεγονός πιθανώς να οφείλεται στην επιπλέον παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου από τα ανιόντα υπεροξειδίου ($\bullet\text{O}_2^-$) που σχηματίζονται κατά την αναγωγή του μοριακού οξυγόνου από τα φωτοπαραγόμενα e^- [34]. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα 9(β), μέσα σε δύο ώρες δεν επιτεύχθηκε αποχρωματισμός του διαλύματος

Μελετήθηκε, τέλος, η επίδραση της προσθήκης του H_2O_2 με ταυτόχρονη ακτινοβολία UV και απουσία καταλύτη.

Τα 50 ml διαλύματος H_2O_2 (100 mg l^{-1}) αρχικά προστέθηκαν απευθείας στο διάλυμα ΟΠ. Σε επόμενο πείραμα που ακολούθησε, έγινε διαμοιρασμός των 50 ml σε οκτώ δόσεις των 6,25 ml, οι οποίες εισάγονταν στο κυρίως διάλυμα κάθε τριάντα, οπότε και γινόταν η δειγματοληψία.

Στο διάγραμμα 9(α) φαίνεται ότι με την απευθείας προσθήκη του H_2O_2 επιτυγχάνεται στα πρώτα 15 min ο ίδιος σχεδόν αποχρωματισμός που επιτυγχάνεται στα 210 min με την προσθήκη των δόσεων. Ο αποχρωματισμός του διαλύματος ΟΠ, όπου έγινε απευθείας προσθήκη των 50 ml H_2O_2 , παρουσιάζει πολύ μικρή μεταβολή μετά τα πρώτα 15 min. Από 15,5 % που έχει αποχρωματιστεί στα πρώτα 15 λεπτά, αυξάνεται στο 20,4 % στις τέσσερις ώρες. Αντίθετα, στην περίπτωση που έγινε εισαγωγή στο κυρίως διάλυμα ΟΠ των δόσεων, ο αποχρωματισμός ακολούθησε γραμμική μεταβολή και αυξήθηκε με συνεχή ρυθμό έως τα 240 λεπτά όπου έφτασε το 21 %. Προκύπτει, λοιπόν, ότι η απευθείας προσθήκη του οξειδωτικού επίσπευσε τον αποχρωματισμό του διαλύματος.

Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν κατά την αποδόμηση του ΟΠ (διάγραμμα 9(β)), όπου η προσθήκη του H_2O_2 σε δόσεις προκάλεσε γραμμική αύξηση της αποδόμησης του αζωχρώματος η οποία έφτασε το 19,6 % μέσα σε τέσσερις ώρες. Η απευθείας προσθήκη του H_2O_2 προκάλεσε 11 % διάσπαση του Orange II αντίστοιχα.

Αξίζει να αναφερθεί το γεγονός ότι ενώ σε όλα τα πειράματα που προηγήθηκαν, η αποδόμηση του αζωχρώματος είναι πιο γρήγορη απ' ό,τι ο αποχρωματισμός του διαλύματος, εν' τούτοις, η ακτινοβολία με υπεριώδες φως παρουσία οξειδωτικού H_2O_2 , καθιστά πιο γρήγορη την διαδικασία του αποχρωματισμού. Ουσιαστικά, δηλαδή, φαίνεται να προτιμάται η διάσπαση εκείνων

των προϊόντων του ΟΠ, τα οποία προσδίδουν επίσης χρώμα στο διάλυμα, από την αποδόμηση του ίδιου του αζωχρώματος.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι προχωρημένες μέθοδοι οξειδωσης που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία απεδείχθησαν αποτελεσματικές σε ότι αφορά στη διάσπαση του αζωχρώματος Orange II και στον αποχρωματισμό του αντίστοιχου υδατικού του διαλύματος.

Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του αντιδραστηρίου του Fenton επιβεβαιώνεται η ισχυρή οξειδωτική του ικανότητα, εφόσον η πλήρης διάσπαση του Orange II επιτεύχθηκε σε λιγότερο από 5 min σε συγκεντρώσεις $\text{Fe}^{2+} \geq 10 \text{ mg l}^{-1}$ και $\text{H}_2\text{O}_2 \geq 85 \text{ mg l}^{-1}$. Για τον αποχρωματισμό, ωστόσο, απαιτούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Στα πειράματα όπου εφαρμόζεται η τεχνική των υπερήχων, για συχνότητα 80 kHz, προκλήθηκε 91% διάσπαση του αζωχρώματος και 71% αποχρωματισμός του διαλύματος μετά από τέσσερις ώρες διακοπτόμενης ακτινοβολίας στους 25°C. Αύξηση της θερμοκρασίας στους 60 °C έχει ισχυρή ανασταλτική δράση τόσο στη διάσπαση του ΟΠ όσο και στον αποχρωματισμό. Βρέθηκε, επίσης, ότι ο τρόπος ακτινοβολίας (συνεχής ή διακοπτόμενος) επηρεάζει τον θερμοκρασιακό έλεγχο και κατά συνέπεια την απόδοση. Εφαρμογή υπερήχων συχνότητας 24 kHz δεν έχει επίδραση στη διάσπαση του μορίου ή στον αποχρωματισμό του διαλύματος.

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης δείχνουν ότι καλύτερη απόδοση, από τους ημιαγωγούς που χρησιμοποιήθηκαν, έχει η ανατάση (TiO_2) που υπό αερισμό οδήγησε σε 88% αποδόμηση του ΟΠ και 66% αποχρωματισμό του διαλύματος μετά από τέσσερις ώρες. Δίχως αερισμό οι αντίστοιχες τιμές μειώθηκαν κατά 15-20% λόγω σχηματισμού λιγότερων ελεύθερων ριζών $\text{HO}\cdot$. Επίσης, η προσθήκη $100 \text{ mg l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ είχε δυσμενή επίδραση στην απόδοση, λόγω δέσμευσης των ελεύθερων ριζών από το H_2O_2 . Σε τέσσερις ώρες η διάσπαση μειώθηκε σε 55% και 65% αντίστοιχα με ή χωρίς αερισμό. Η ταυτόχρονη δράση αερισμού και H_2O_2 έχει έντονη αρνητική επίδραση που πιθανώς οφείλεται στην περαιτέρω παραγωγή H_2O_2 , λόγω αντίδρασης του οξυγόνου με τα ανιόντα υπεροξειδίου.

Προκαταρκτική μελέτη για δυνατότητα αερόβιας αποδόμησης του αζωχρώματος έδειξε πως τόσο το ίδιο το μόριο όσο και τα προϊόντα οξείδωσής του δεν βιοδιασπώνται.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Slokar, Y.M. and Le Marechal, A.M. (1997). *Dyes and Pigments*, **37** (4), pp. 335-356.
- [2] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P. (2001). *Bioresource Technology*, **77**, pp. 247-255.
- [3] Willmott, N., Guthrie, J. & Nelson, G. (1986). *JSDC*, **114**, pp. 38-41.
- [4] Calindo, C. & Kalt, A. (1999). *Dyes and Pigments*, **42**, pp. 199-207.
- [5] Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. & Marchant R. (1996). Microbial decolourisation of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresource Technology*, **58**, pp. 217-227.
- [6] Chen, M., Moir, D., Benoit, F.M. & Kubwabo K. (1998). *Journal of Chromatography*, **825**, Is. 1, pp. 37-44.
- [7] Pagga U. & Brown, B. (1986). *Chemosphere*, **15**, pp. 479-491.
- [8] Shaul, G.M., Holsdworth, T.J., Dempsey, C.R. & Kostal, K.A. (1991). *Chemosphere*, **22**, pp. 107-119.
- [9] Vaidya, A.A. & Datye, K.V. (1982). *Colourage*, **14**, pp. 3-10.
- [10] ETAD information on the 19th amendment of the restrictions on the marketing and use of certain azocolourants. **2003**.
- [11] Pinheiro, H.M., Touraud, E. & Thomas, O. (2004). *Dyes and Pigments*, **61**, Is. 2, pp. 121-139.
- [12] Riu, J., Schönse, I., Barcelo, D. & Ràfols, C. (1997). *Trends in Analytical Chemistry*, **16**, pp. 405-419.
- [13] Pierce, J. (1994). *Colour J. Soc. Dyers Colourists*, **110**, pp. 131-133.
- [14] Rieger, P.G., Meier, H.M., Gerle, M., Vogt, U., Groth, T. & Knackmuss H.J. (2002). *Journal of Biotechnology*, **94**, pp. 101-123.
- [15] O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L. & Wilcox, S. (2000). *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **53**, pp. 249-254.
- [16] Sweeney, E.A., Chipman, J.K. & Forsythe, S.J. (1994). *Environ. Health Perspect.*, **102**, pp. 119-122.
- [17] Benigni, R. & Passerini, L. (2002). *Mutation Research*, **511**, pp. 191-206.

- [18] Øllgaard, H., Frost, L., Galster, J. & Hansen, OC. (1998). *Danish Technological Institute, Environment, Danish Environmental Protection Agency.*
- [19] Chung, K.T. (1983). *Mutat. Res.* **114**, pp. 269-281
- [20] Pielez, A., Baranowska, I., Rybak, A., Włochowicz, A. (2002). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **53**, pp. 42-47
- [21] Chung, K.T. & Cernigliab, C.E. (1992). *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, **277**, pp. 201-220.
- [22] **Environment Protection Agency of England and Wales (2003).** Pollution Inventory.
- [23] **New Jersey Department of Health and Senior Services (1998).** Right to know Program.
- [24] Snyderwine, E.G., Sinha, R., Felton, J.S. & Ferguson, L.R. (2002). *Mutation Research*, **506-507**, pp. 1-8.
- [25] Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A. & Forsythe, S. (2003). *Journal of Biotechnology*, **101**, Is. 1, pp. 49-56.
- [26] Alonso, M.C. & Barceló, D. (2000). *Journal of Chromatography A*, **889**, pp. 231-237.
- [27] Loos, R., Alonso, M.C. & Barceló, D. (2000). *Journal of Chromatography A*, **890**, pp. 225-237.
- [28] Tan N.C.G., Prenafeta-Boldú, F.X., Opsteeg, J., Lettinga, G. & Field, J.A. (1999). *Applied Microbiology and Biotechnology*, **51**, pp. 865-871.
- [29] Delée W., O'Neill C., Hawkes F.R. & Pinheiro H.M. (1998). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **73**, pp. 323-335.
- [30] Feitkenhauer H. & Meyer U. (2001). *Journal of Biotechnology*, **89**, pp. 185-192.
- [31] Ince N.H., Tezcanli G., Belen R. & Apikyan, I.G. (2000) *Appl. Catal. B: Environ.* **29**, pp. 167–176.
- [32] Suslick S. (1990). *Sonochemistry*, *Science* **247** 1439–1445.
- [33] Neyens, E. & Baeyens, J. (2003). *Journal of Hazardous Materials*, **B98**, pp. 33-50.

- [34] N. Daneshvar, D. Salari & A.R. Khataee. (2004), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, pp. 317-322
- [35] C.A.K. Gouvêa, F. Wypych, S.G. Moraes, N. Duran, N. Nagata & P. Peralta-Zamora, *Chemosphere*, 2000, 40, pp. 433-440
- [36] Konstantinou, I.K. & Albanis, T.A., *Appl. Catal. B.*, 2004, 49, pp. 1-14
- [37] Thomas, O., Théralauz, F., Agnel, C. & Suryani, S. (1996). Advanced UV examination of wastewater, *Environmental Technology*, 17, pp. 251-261.
- [38] Thomas, O., Théralauz, F., Cerdá, V., Constant, D. & Quevauviller, P. (1997). *Trends in Analytical Chemistry*, 16, pp. 419-424.
- [39] El Khorassani, H., Trebuchon, P., Bitar, H. & Thomas, A. (1999). *Water Science and Technology*, 39, 10-11, pp. 77-82.
- [40] Thomas, O., Théralauz, F., Domeizel, M. & Massiani, C. (1993). *Environmental Technology*, 14, pp. 1187-1192.
- [41] Suryani, S., Théraulaz, F. & Thomas, O. (1995). *Trends in Analytical Chemistry*, 14, pp. 457-463.
- [42] Norwitz, G. & Keliher, P.N. (1986). *Talanta*, 33, pp. 311-314.
- [43] Verma, K.K., Sanghi, S.K. & Jain, A. (1998). *Talanta*, 35, pp. 409-411.
- [44] Zatar, N.A., Abu-Zuhri, A.Z. & Abu-Shaweesh (1998). *Talanta*, 47, pp. 883-890.
- [45] Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B., Lettinga, G. & Field, J. (1997). *Water Science and Technology*, 36, 6-7, pp. 65-72.
- [46] Brás, R., Ferra, M.I.A., Pinheiro, H.M. & Gonçalves, I.C. (2001). *Journal of Biotechnology*, 89, pp. 155-162.
- [47] Perez, F. (2001). *PhD thesis*, Université d'Aix-Marseille, II.
- [48] Théralauz, F., Djellal, L. & Thomas, O. (1996). *Tenside Surfactants Detergents*, 33, pp. 447-451.
- [49] Zou, H., Zhang, Y., Wen, X. & Lu, P. (1990). *Journal of Chromatography*, 523, pp. 247-255.
- [50] Ayyangar, R. & Bhide, S.R. (1989). *Journal of Chromatography*, 464, pp. 201-207.

- [51] **H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard & J-M. Herrmann**, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, 39, pp. 75-90
- [52] **Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O. & Bouchy, M. (2001)**. *Dyes and Pigments*, **49**, pp. 117-125
- [53] **Zahraa, O., Chen, H.Y. & Bouchy, M. (1999)**. *J. Adv Oxid. Technol.*, **4(1)**, pp. 67-73
- [54] **M. Perez, F. Torrades, X. Domenech & J. Peral**, *Water Res.*, **2002**, 36, pp. 2703-2710
- [55] **Y. G. Adewuyi**, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, pp. 4681-4715
- [56] **U. Standfford, K.A. Gray & P.V. Kamat**, *Het. Chem. Rev.*, **1996**, 3, pp. 77-104
- [57] **A.L. Lisenbigler, G. Lu & J.T. Yates**, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, pp. 735-758
- [58] **N. Daneshvar, D. Salari & A.R. Khataee**, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2003**, **157**, pp. 111
- [59] **M.I. Stefan & J.R. Bolton**, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, pp. 870
- [60] **T. Sauer, G.C. Neto, H.J. Jose & R.F.P.M. Moreira**, *J Photochem. Photobiol. A*, **2002**, 149, pp. 147

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

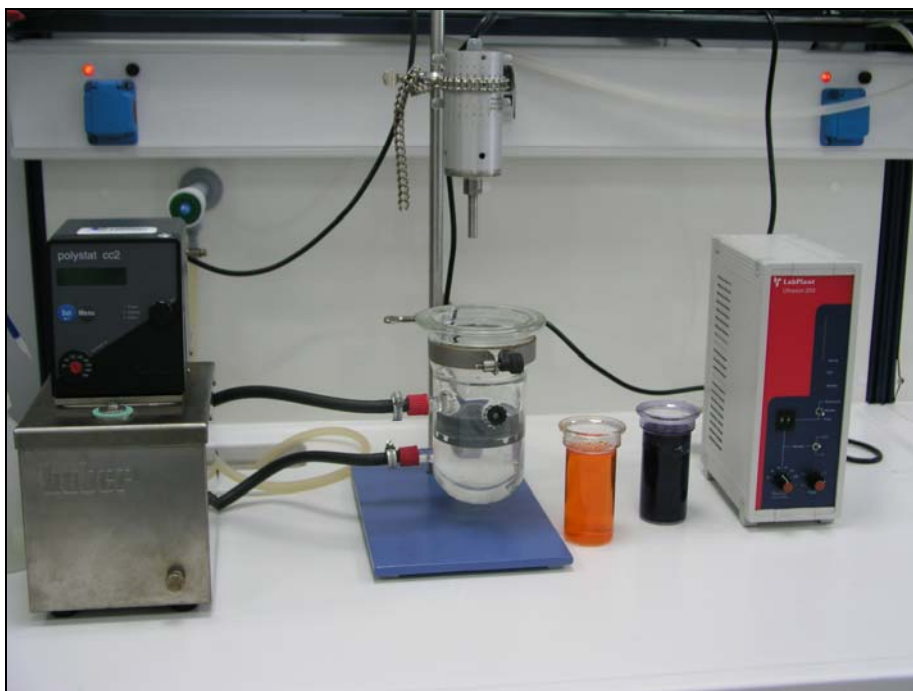
Ακολουθούν φωτογραφίες των πειραματικών διατάξεων και των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής διατριβής.



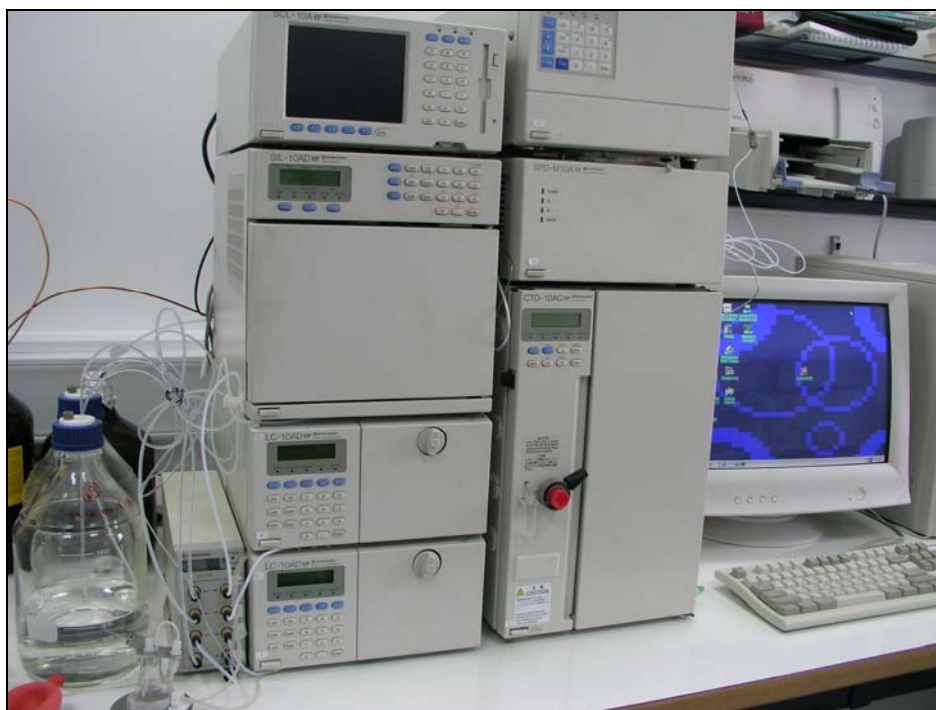
Φωτογραφία 1. Πειραματική διάταξη φωτοκατάλυσης όπου φαίνεται η φιάλη αέρα, η μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας συνδεδεμένη στο λουτρό ύδατος που περιέχει το διάλυμα ΟΠ και η γεννήτρια της λάμπας UV



Φωτογραφία 2. Φασματοφωτόμετρο Helios Unicam



Φωτογραφία 3. Πειραματική διάταξη της τεχνικής των υπερήχων όπου φαίνεται το λουτρό ύδατος, η γεννήτρια του υπέρηχου και το ηχόδιο από τιτάνιο απ' όπου διοχετεύεται η ενέργεια στο διάλυμα Orange II



Φωτογραφία 4. Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας)