



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑ-
ΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ ΣΧΟΛΗ
ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΑΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΟ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ – ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ»**

**«ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ
ΤΗΝ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΥΨΗΛΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ
ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ
ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑ, ΜΕ
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ »**

**ΒΙΟΛΙΝΤΖΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ Α.Π.Θ.**

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2012**



**ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΕΑΕΚ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ
ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΤΑΜΕΙΟ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ**



Η ΠΑΙΔΕΙΑ ΣΤΗΝ ΚΟΡΥΦΗ
Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Εκπαίδευσης και Αρχικής
Επαγγελματικής Κατάρτισης

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**«ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ
ΤΗΝ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΥΨΗΛΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ
ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ
ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑ, ΜΕ
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ »**

ΒΙΟΛΙΝΤΖΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ Α.Π.Θ.

**Επιβλέπων: Βουλγαρόπουλος Α.
Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας Α.Π.Θ.**

Παπαδογιάννης Ιωάννης,
Καθηγητής Αναλυτικής
Χημείας Α.Π.Θ.

Βουλγαρόπουλος Αναστάσιος,
Καθηγητής Αναλυτικής
Χημείας Α.Π.Θ.

Γάλλιος Γεώργιος,
Αναπληρωτής Καθηγητής
Γενικής και Ανόργανης
Χημικής Τεχνολογίας Α.Π.Θ.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας σε συνεργασία με το Εργαστήριο Γενικής και Ανόργανης Χημικής Τεχνολογίας του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης κατά το ακαδημαϊκό έτος 2009-2010 στα πλαίσια του Διαπανεπιστημιακού Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Χημική ανάλυση – Έλεγχος ποιότητας», υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Βουλγαρόπουλου Α., τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και για την άριστη συνεργασία.

Επιπλέον θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον αναπληρωτή καθηγητή κ. Γάλλιο Γ., μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, για τις χρήσιμες συμβουλές του, καθώς και στον καθηγητή κ. Ι. Παπαδογιάννη, μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής και συντονιστή του διαπανεπιστημιακού διατμηματικού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Χημική ανάλυση – Έλεγχος ποιότητας».

Ευχαριστώ επίσης, όλα τα μέλη των δυο εργαστηρίων για την άρτια συνεργασία και το ευχάριστο κλίμα στον εργαστηριακό χώρο.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα, από καρδιάς, την κ. Ε. Σκεύα, χημικό ΑΠΘ, για την ενθάρρυνση και την υποστήριξη που μου πρόσφερε, τόσο κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών μου σπουδών όσο και στις υπόλοιπες πτυχές της ζωής μου.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον πατέρα μου, Παναγιώτη Βιολιντζή, για τη συνεχή ηθική και οικονομική υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια, τόσο των προπτυχιακών αλλά και μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω την παρούσα ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης σε δυο άτομα που δεν βρίσκονται πλέον κοντά μου, στην μητέρα μου και στον αδερφό μου, Κάτια και Κωνσταντίνο Βιολιντζή.

Θεσσαλονίκη 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1. ΧΗΜΕΙΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ	2
1.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	2
1.2. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΧΡΩΜΑΤΑ	3
1.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΧΡΩΜΑΤΩΝ	6
1.4 ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ	9
1.4.1 Ιδιότητες Αζωχρωμάτων	10
1.4.2 Παρασκευές Αζωχρωμάτων	12
1.4.3 Κατηγορίες Αζωχρωμάτων	14
2. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΒΑΦΕΙΩΝ ΚΑΙ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΕΙΩΝ	19
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	19
2.2 ΤΥΠΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	21
2.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΒΑΦΕΙΩΝ ΚΑΙ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΕΙΩΝ	31
2.4 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΚΑΙ ΟΡΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	34
2.5 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	37
2.5.1 Περιβαλλοντική Υποβάθμιση	38
2.5.2 Τοξικότητα	39
3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ	43
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	43
3.2 ΦΥΣΙΚΕΣ	44
3.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ	45
3.4 ΧΗΜΙΚΕΣ-ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ	47
3.5 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ	52
4. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)	54
II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	57
5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟ- ΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)	58
5.1 ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ	58
5.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	58
5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	59

5.4 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis) ΓΙΑ ΤΟ ΑΖΩΧΡΩΜΑ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ DISPERSE RED 167:1	61
5.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	66
6. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΑΦΕΙΩΝ ΚΑΙ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΕΙΩΝ	71
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	71
6.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	77
6.2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	77
6.2.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	77
6.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	79
6.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ	81
6.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	82
6.5.1 Βελτιστοποίηση παραμέτρων κατεργασίας	82
6.5.2 Εφαρμογή βέλτιστων συνθηκών σε υδατικά διαλύματα αζωχρωμάτων	98
6.5.3 Κατεργασία μίγματος των εξεταζόμενων αζωχρωμάτων	102
6.5.4 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο COD-Ολικός οργανικός άνθρακας TOC	104
6.5.5 Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (EC)	107
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	110
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	112
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	118
ABSTRACT	120

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΧΗΜΕΙΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Από τα προϊστορικά χρόνια ο άνθρωπος φαίνεται να ενδιαφέρεται για τη χρησιμοποίηση φυσικών χρωμάτων για βαφή δερμάτων, υφασμάτων, οικιακών σκευών, όπλων, οικοδομημάτων αλλά και για τέχνη (ζωγραφική). Ήδη από το 2000 π.Χ. το φυσικό ινδικό, χρώμα από τα φύλλα του φυτού *Indigofera tinctoria*, είχε απομονωθεί και χρησιμοποιούνταν ευρύτατα. Την ίδια εποχή στην Ινδία χρησιμοποιούσαν άλατα μετάλλων ως προστύμματα για ισχυρές βαφές. Μέχρι και τα τέλη του 19ου αιώνα, η βιομηχανία φυσικών χρωμάτων βρισκόταν σε άνθηση απομονώνοντας διάφορα είδη φυσικών χρωμάτων όπως [1]:

- ⇒ φυτικά: κρόκος (κιτρινοκόκκινο), αλιζαρίνη (κόκκινη), ινδικό (κυανό)
- ⇒ ζωικά: κοχελίνη (κόκκινο), κέρμης (κόκκινο)
- ⇒ ανόργανα: κίτρινο του χρωμίου, οξειδίο του μαγγανίου (καφέ), πράσινο του ψευδαργύρου, οξειδίο του σιδήρου (κόκκινο).

Το πρώτο συνθετικό χρώμα (κιτρικό οξύ-κίτρινο, Woulfe-1771), παρασκευάστηκε με κατεργασία του ινδικού με νιτρικό οξύ, ενώ το πρώτο ευρείας χρήσης συνθετικό χρώμα (μωβείνη) παρασκευάστηκε από τον W.H. Perkin, το 1858 με οξείδωση της τολουιδίνης [2]. Λίγο αργότερα, παρασκευάζεται το πρώτο αζώχρωμα (καστανό του Bismark, 1863), ενώ την ίδια εποχή, ο Kekulé δημοσιεύει σημαντικές εργασίες για το σθένος του άνθρακα (1858) και την σύνταξη του βενζολίου (1865). Με αυτές τις γνώσεις, κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση της σύνταξης και η σύνθεση της αλιζαρίνης (1,2-διυδροξυανθρακινόνη, Graebe-Liebermann, 1868) και αργότερα του ινδικού (A. Von Baeyer-K. Heumnn, 1890).

Ακολούθησε η σύνθεση των χρωμάτων σύμπλοκων μετάλλων (χρώματα φθαλοκυανίνης-1936, 1:2 σύμπλοκα μετάλλων-1949), ενώ σταθμό στην ιστορία παραγωγής συνθετικών χρωμάτων αποτέλεσε η παραγωγή χρωμάτων αντίδρασης για το μαλλί και το βαμβάκι (1951-56), καθώς και των χρωμάτων διασποράς (1957)[1]. Σήμερα, η παγκόσμια βιομηχανία συνθετικών οργανικών χρωμάτων παράγει ετησίως περίπου 700.000 τόνους 10.000 χρωμάτων που φέρονται στο εμπόριο με 35.000 διαφορετικές ονομασίες, 70% των οποίων είναι αζωχρώματα [3].

1.2 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

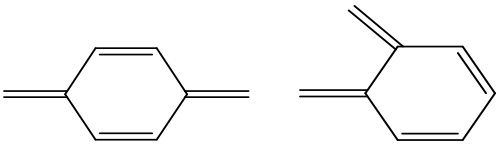
Ως χρώματα ορίζονται οι έγχρωμες ουσίες (οργανικές ουσίες) που έχουν την ικανότητα να βάφουν υλικά είτε κατευθείαν είτε με τη βοήθεια χημικής κατεργασίας.

Έγχρωμες ενώσεις ονομάζονται αυτές οι οποίες απορροφούν ακτινοβολία στην ορατή περιοχή του φάσματος (400nm – 750nm). Όταν μία ένωση απορροφά σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, τότε θα εμφανίζεται με το χρώμα της ακτινοβολίας που διήλθε από αυτήν. Η διερχόμενη ακτινοβολία ονομάζεται συμπληρωματική και το εκάστοτε χρώμα ονομάζεται συμπληρωματικό. Έτσι κάθε ένωση γίνεται αντιληπτή με το συμπληρωματικό χρώμα αυτού που απορροφά [1]. Η περιοχή του φάσματος στην οποία θα απορροφήσει ένα υλικό εξαρτάται από τη δομή του. Μια ένωση, ανάλογα με την δομή της, μπορεί να απορροφήσει σε οποιαδήποτε περιοχή του φάσματος από την υπεριώδη μέχρι και την υπέρυθη.

Ήδη από τα τέλη του 19ου αιώνα, οι επιστήμονες είχαν διαπιστώσει τη σχέση μεταξύ ακόρεστου δεσμού και χρώματος από την παρατήρηση του αποχρωματισμού μετά από αναγωγή. Σήμερα, κάτω από το φως των νεότερων κβαντομηχανικών θεωριών, γνωρίζουμε ότι η ύπαρξη χρώματος σε ένα μόριο εξαρτάται από την αλληλεπίδραση χρωμοφόρων και αυξόχρωμων ομάδων που υπάρχουν στο μόριο, καθώς και από την ενδεχόμενη ύπαρξη συζυγίας [4]. Οι χρωμοφόρες ομάδες είναι ομάδες-δέκτες ηλεκτρονίων και περιέχουν ακόρεστα συστήματα (ηλεκτρόνια σε π και n τροχιακά) όπως $>C=C<$, $>C=O<$, $-NO_2$, $-N=O$, $-N=N-$ και αρωματικός δακτύλιος, οι οποίες απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία μήκους κύματος στην ορατή και εγγύς-υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1. Οι χρωμοφόρες ομάδες έχουν διαφορετική ικανότητα στο να αποδίδουν ηλεκτρόνια και καθώς αυξάνεται η ικανότητά τους αυτή, αυξάνεται και η ικανότητά τους να απορροφούν φωτόνια και κατά συνέπεια, ο συντελεστής απορρόφησης, με αποτέλεσμα να αντανακλούν φωτεινά χρώματα. Γενικά, η σειρά είναι: αζω-ομάδα > κινουειδής δομή > νιτρωδο-ομάδα > καρβονυλική ομάδα. Οι χρωμοφόρες ομάδες είναι σπάνια ικανές να αποδώσουν διαλυτότητα στα χρώματα και να προκαλέσουν τη βαφή των ινών. Η ικανότητα των χρωμάτων να προσβάλλουν και να βάφουν τις ίνες, οφείλεται στην παρουσία άλλων ομάδων στο μόριό τους που ονομάζονται αυξόχρωμες ομάδες. Οι αυξόχρωμες ομάδες είναι κορεσμένες ομάδες με μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων (OH, NH₂, SH, αλκυλιωμένα παράγωγά τους, αλογόνα), που σε συζυγική θέση με χρωμοφόρα ομάδα προκαλούν υπερχρωμία, δηλαδή αύξηση της έντασης απορρόφησης. Αυτές οι ομάδες μπορούν να είναι είτε δότες, είτε δέκτες ή και δότες και

δέκτες ηλεκτρονίων, έχουν δηλαδή την ικανότητα να σχηματίζουν άλατα με τα συστατικά των ινών.

Πίνακας 1.1. Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες.

Χρωμοφόρες Ομάδες			
<p>αζω-ομάδα</p> —N=N—	<p>αζωξυ-ομάδα</p> $\text{—N=N}^+\text{—O}^-$	<p>αζωαμινο-ομάδα</p> —N=N—NH	<p>νιτρωδο-ομάδα</p> —N=O N—OH
<p>καρβονυλική ομάδα</p> >C=O	<p>ανθρακική ομάδα</p> >C=C<	<p>θειοσουλφονική ομάδα</p> >C=S	<p>νιτρο-ομάδα</p> —NO_2
<p>ομάδα άνθρακα-άζωτο</p> >C=NH H—C=N—		<p>κινουειδής δομή</p> 	

Δεν σχετίζονται με το χρώμα της ουσίας, εντούτοις επηρεάζουν την απόχρωσή του (επηρεάζοντας το φάσμα της χρωμοφόρας ομάδας με την οποία συνδέονται). Ο Witt κατέταξε τις αυξόχρωμες ομάδες κατά σειρά μειωμένης δραστηριότητας: $-\text{NR}_2$, NHR , $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, αλογόνα, $-\text{OCH}_3$. Οι κυριότερες αυξόχρωμες ομάδες παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2 [4].

Πίνακας 1.2. Οι κυριότερες αυξόχρωμες ομάδες.

Αυξόχρωμες Ομάδες		
<p>Αμινομάδα</p> $-\text{NH}_2$	<p>υδροξυλομάδα</p> $-\text{OH}$	<p>αλογονομάδα</p> $-\text{Cl, Br}$
<p>Αλκυλαμινομάδα</p> $-\text{NHR}$	<p>μεθυλομάδα</p> $-\text{CH}_3$	<p>σουλφονομάδα</p> $-\text{SO}_3\text{H}$
<p>διαλκυλαμινομάδα</p> $-\text{NR}_2$	<p>νιτρο-ομάδα</p> $-\text{NO}_2$	<p>καρβονυλομάδα</p> $-\text{COOH}$

Η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα μόριο, ισοδυναμεί με απορρόφηση ενέργειας, η οποία σύμφωνα με τον Einstein είναι κβαντισμένη και διέπεται από την εξίσωση του Planck [5]:

$$E=h\nu=h c/\lambda \quad (1.1)$$

όπου:

h: σταθερά του Planck ($6,62 \times 10^{-27}$ erg.sec)

c: ταχύτητα του φωτός

λ : μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας

ν : συχνότητα της απορροφούμενης ακτινοβολίας

Η απορρόφηση ακτινοβολίας από τις οργανικές ενώσεις, οφείλεται στη μετάβαση σ και π δεσμικών ηλεκτρονίων και n αδεσμικών ηλεκτρονίων σε αντιδεσμικά σ^* και π^* τροχιακά (διεγερμένες καταστάσεις).

Σύμφωνα με την εξίσωση του Planck, όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας, τόσο μεγαλύτερο ποσό ακτινοβολίας απορροφάται. Ενδεικτικά, διεγέρσεις τύπου $\sigma \rightarrow \sigma^*$ συναντούμε σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες και απαιτούν υψηλότερο ποσό ενέργειας από ότι διεγέρσεις τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$ που συναντούμε σε ακόρεστους υδρογονάνθρακες. Οι πρώτες εμφανίζονται ως έντονες απορροφήσεις σε $\lambda_{\max} < 160\text{nm}$, ενώ οι δεύτερες εμφανίζονται σε μήκη κύματος $\lambda_{\max} > 160\text{nm}$ (αιθυλένιο, $\lambda_{\max} = 160\text{nm}$). Αύξηση του αριθμού των ακόρεστων δεσμών σε συζυγιακή θέση σε ένα μόριο συνεπάγεται μείωση της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (highest occupied molecular orbital, HOMO) και χαμηλότερου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), με παράλληλη μετατόπιση της απορρόφησης σε υψηλότερα μήκη κύματος κατά την $\pi \rightarrow \pi^*$ διέγερση, με αποτέλεσμα την εμφάνιση χρώματος (**βαθυχρωμία**). Συμπερασματικά, κατάλληλος συνδυασμός χρωμοφόρων και αυξόχρωμων ομάδων με απαραίτητη ύπαρξη συζυγίας δημιουργεί έγχρωμα μόρια κάθε επιθυμητής απόχρωσης.

Εκτός από τα χρωμοφόρα και τα αυξόχρωμα, υπάρχουν και άλλες ομάδες που δίνουν στο μόριο του χρώματος ορισμένες ιδιότητες όπως [1]:

- ▶ Αυξημένη υδατοδιαλυτότητα ($-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{OSO}_3\text{Na}$, $-\text{COONa}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$)
- ▶ Μειωμένη υδατοδιαλυτότητα (αλκυλοομάδες με πολλά άτομα άνθρακα) για αντοχή στις υγρές κατεργασίες
- ▶ Ιδιότητες διπόλου
- ▶ Ισχυρή συγκράτηση στο υπόστρωμα (φθορο- και χλωρο- τριαζινικές ομάδες, όξινες και βασικές ομάδες για βαφή κατιονικών και ανιονικών ινών αντίστοιχα)

1.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Τα χρώματα, αποτελούν μια σημαντική κατηγορία των χημικών ενώσεων. Η δομική ποικιλία των χρωμάτων είναι πολύ μεγάλη, γεγονός που κάνει δύσκολη την ταξινόμησή τους σε κατηγορίες-ομάδες. Η πρώτη κατηγοριοποίηση που μπορεί να γίνει είναι ο διαχωρισμός των χρωμάτων σε ανόργανα και οργανικά. Στην παρούσα μελέτη, ασχοληθήκαμε μόνο με οργανικά χρώματα, διότι χρησιμοποιούνται κατ' αποκλειστικότητα στα βαφεία και τα υφαντουργία.

Τα οργανικά χρώματα χωρίζονται κατ' αρχή σε χρώματα και πιγμέντα με βασική διαφοροποίηση τη μη διαλυτοποίηση των πιγμένων στα διάφορα λουτρά βαφής. Από χημικής άποψης τα χρώματα με τα πιγμέντα παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες, ώστε πολλές φορές τα πιγμέντα να θεωρούνται κατηγορία χρωμάτων [4]. Συνήθως, τα χρώματα κατηγοριοποιούνται ανάλογα με:

- ✓ Τον χημικό τύπο (χημική κατάταξη)
- ✓ Τον τρόπο βαφής και την εφαρμογή (χρωματική κατάταξη)

Η χημική ταξινόμηση βασίζεται στις χρωμοφόρες ομάδες (Πίνακας 1.3), ενώ κατά τη χρωματική ταξινόμηση, οι ομάδες διαφοροποιούνται μεταξύ τους, ανάλογα με το πεδίο εφαρμογής και τον τρόπο βαφής. Το πεδίο εφαρμογής ενός χρώματος εξαρτάται από το ποιές ίνες θα βάψει. Χρώματα που χρησιμοποιούνται για βαφή ίδιας σύνθεσης ινών διαχωρίζονται από τον τρόπο βαφής. Αυτός έγκειται στη φύση των χημικών δυνάμεων που ασκούνται ανάμεσα στα μόρια του χρώματος και στις προς βαφή ίνες [5].

Πίνακας 1.3. Χημική κατάταξη χρωμάτων.

Χρωμοφόρες	Κατηγορία χρωστικών	Χρωμοφόρες	Κατηγορία χρωστικών
	Νίτρο-χρώματα		Ξανθένια
	Νίτρο-ο-χρώματα		Ακρινόνες
	Άζο-χρώματα		Κινοναμίνες
	Ανθρακινόνες		Ινδικουαϊδής
	Τριφαινυλενομεθάνια		Κυανίνες
	Διφαινυλενομεθάνια		

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα χρώματα ταξινομούνται σε χρωματικές κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο βαφής (Πίνακας 1.4). Οι διάφορες παραπάνω κατηγορίες υποδιαιρούνται ανάλογα με το χρώμα, δηλαδή Yellow, Orange, Red, Violet, Blue, Green, Brown και Black.

Πίνακας 1.4. Οι κυριότερες χρωματικές ομάδες και οι περιοχές εφαρμογής τους.

Κατηγορίες χρωστικών	Ύφες
Acid, pre-metallized	Μαλλί, πολυαμίδιο
Azoic	Βαμβάκι, βισκόζη ραιγιόν, πολυαμίδιο ^β , δευτεροταγής οξική κυτταρίνη, τριτοταγής οξική κυτταρίνη, πολυεστέρας ^β
Basic	Ακρυλικό
Direct	Βαμβάκι, βισκόζη ραιγιόν, πολυαμίδιο ^β
Disperse	Δευτεροταγής οξική κυτταρίνη, τριτοταγής οξική κυτταρίνη, πολυεστέρας, πολυαμίδιο, ακρυλικό ^β
Reactive	Μαλλί, βαμβάκι, βισκόζη ραιγιόν, πολυαμίδιο ^β
Sulfur	Βαμβάκι, βισκόζη ραιγιόν
Vat	Βαμβάκι, βισκόζη ραιγιόν, πολυεστέρας, πολυαμίδιο ^β

*β Μικρή χρήση

Μια ανασκόπηση του πεδίου των χρωμάτων δείχνει πως οι παραπάνω δύο ταξινομήσεις αλληλεπικαλύπτονται. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει χημική κατηγορία χρωμάτων, η οποία να βρίσκεται εξ' ολοκλήρου σε μια χρωματική κατηγορία και αντιστρόφως. Στον πίνακα 1.5 εμφανίζεται η κατανομή των χρωμάτων στις δύο βασικές κατηγοριοποιήσεις [6].

Παρατηρείται ευρεία κατανομή των περισσοτέρων χημικών τάξεων στις κατηγορίες τρόπου βαφής. Για παράδειγμα, χρώματα αντίδρασης που είναι κατάλληλα για βαφή πρωτεϊνικών, κυτταρινικών ή πολυαμιδικών ινών, μπορεί από χημικής άποψης να είναι αζω-χρώματα, ανθρακινονικά ή και οξαζινικά χρώματα.

Πίνακας 1.5. Κατανομή των χρωμάτων στις κατηγορίες εφαρμογών και τρόπου βαφής (%).

Κατηγορίες χρωμάτων	Όξινα	Βασικά	Απευθείας Βάφοντα	Διασποράς	Πρόστοψης	Πιγμέντα	Αντίδρασης	Διαλύτη	Αναγωγής
Αζωχρώματα	20	5	30	12	12	6	10	5	
Αζωχρώματα Μεταλλοσύμπλοκα	65		10				12	13	
Θειαζολικά		5	95						
Στιλβενίου			98						
Ανθρακινονικά	15	2		25	3	4	6	9	36
Ινδικού	2					17			81
Κινοφθαλεϊνικά	30	20		40			10		
Αμινοκετονικά	11			40	8		3	8	30
Φθαλοκυανινικά	14	4	8		4	9	43	15	3
Φορμαζινικά	70						30		
Μεθινικά		71		23		1		5	
Νιτρο-, νιτροζο χρώματα	31	2		48	2	5		12	
Τριαρυλομεθανικά	35	22	1	1	24	5		12	
Ξανθενικά	33	16			9	2	2	38	
Αζινικά	39	39				3		19	
Οξαζινικά		22	17	2	40	9	10		
Θειαζινικά		55			10			10	25

Όλα τα χρώματα περιλαμβάνονται στον “Κατάλογο Χρωμάτων” (Colour Index, C.I.) ανάλογα με τον τρόπο βαφής τους καθώς και με το χημικό τους τύπο όταν αυτός είναι γνωστός. Σε κάθε χρώμα αποδίδονται δύο αριθμοί αναφοράς, ο ένας σχετίζεται με τον τρόπο βαφής και ονομάζεται *Γενικό Όνομα* (C.I. *Generin Name*) και ο άλλος ονομάζεται *Αριθμός Δομής* (C.I. *Constitution Number*) και αντιστοιχεί στη χημική δομή. Στο πρώτο μέρος του Colour Index αναφέρονται το Γενικό Όνομα ενός χρώματος π.χ. CI. Reactive Black 5, με πληροφορίες για τις βαφικές ιδιότητες και τις αντοχές του χρώματος σε διάφορες κατεργασίες. Συγχρόνως, στο δεύτερο μέρος, απαντάται ως C.I 17095 με πληροφορίες για τις χημικές ιδιότητες, τη δομή και τη σύνθεσή του. Πρέπει τέλος να αναφερθεί ότι στο εμπόριο τα χρώματα κυκλοφορούν με εμπορικές ονομασίες. Για παράδειγμα το χρώμα αντίδρασης Reactive Black 5 κυκλοφορεί με την εμπορική ονομασία Remazol Black B. Έτσι, στον τελευταίο τόμο του Colour Index, υπάρχει κατάλογος όλων των εμπορικών ονομάτων των χρωμάτων.

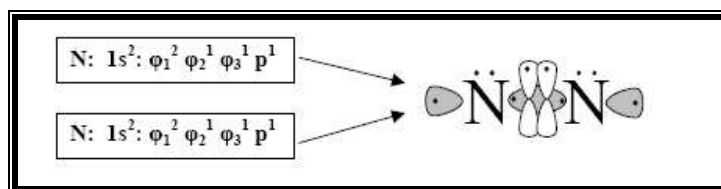
Στην τρίτη έκδοση του C.I. (1971) έχουν καταχωρηθεί περίπου 8.000 γενικά ονόματα και περισσότερα από 40.000 ονόματα εμπορικών προϊόντων. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε αυτή την έκδοση του C.I. περισσότερα από 2.200 είναι τα αζωχρώματα [5].

Στη σημερινή αγορά χρωμάτων, τα αζωχρώματα αντιπροσωπεύουν τη μεγαλύτερη τάξη χρωμάτων όσον αναφορά τον αριθμό και τον όγκο παραγωγής τους. Συγκεκριμένα, εκτιμάται ότι καταλαμβάνουν το 60-70% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων (ακολουθούν οι ανθρακινόνες) [7]. Η επιτυχία τους οφείλεται στην απλότητα της σύνθεσής τους, στη μεγάλη ποικιλία λαμπερών αποχρώσεων, στο μεγάλο αριθμό εφαρμογών τους και στη μεγάλη τους σταθερότητα.

1.4 ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ

Τα *αζωχρώματα* είναι μια μεγάλη τάξη συνθετικών, έγχρωμων, οργανικών ενώσεων που περιέχουν στο μόριό τους μια ή περισσότερες αζωμάδες (-N=N-), γειτονικές προς άτομα άνθρακα με sp^2 – υβριδισμό. Ανάλογα με τον αριθμό των αζωδεσμών, τα αζωχρώματα χαρακτηρίζονται ως μονο-, δι-, τρι-, τετρα- (κ.λ.π.) αζωχρώματα. Ο αζωδεσμός είναι κυρίως συνδεδεμένος με βενζολικούς, ναφθαλενικούς ή ετεροκυκλικούς αρωματικούς δακτύλιους [8, 9]. Οι δακτύλιοι έχουν συνήθως ως υποκαταστάτες συνδυασμό κάποιων ομάδων, όπως αμινο (-NH₂), χλωρο (-Cl), υδροξύ (-OH), μεθυλο (-CH₃), νιτρο (-NO₂) και αλάτων νατρίου σουλφονικού οξέος (-SO₃).

Στην αζωομάδα, τα άζωτα έχουν 5 ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα και δημιουργείται sp^2 υβριδισμός όπου τα ηλεκτρόνια κατανέμονται στα τρία ισότιμα υβριδοποιημένα τροχιακά και στο εναπομείναν p τροχιακό [9]. Το ένα υβριδικό τροχιακό είναι συμπληρωμένο και δεν συμμετέχει σε δεσμό, συνεπώς τα δύο εναπομείναντα υβριδικά τροχιακά είναι μεταξύ τους γραμμικά (180° γωνιά) και κάθετα στο p τροχιακό. Στο διπλό δεσμό της ομάδας συμμετέχει ένα υβριδικό τροχιακό από κάθε μόριο σχηματίζοντας σ δεσμό και τα p τροχιακά, τα οποία με πλευρική επικάλυψη σχηματίζουν π δεσμό. Τα εναπομείναντα υβριδικά τροχιακά του κάθε ατόμου, σχηματίζουν σ δεσμούς με γειτονικά sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.1, ικανοποιώντας με αυτό τον τρόπο τον κανόνα της οκτάδας και την προϋπόθεση ύπαρξης συζυγίας μεταξύ διπλών δεσμών.



Σχήμα 1.1. Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση της αζωομάδας. Οι μικροί λοβοί των υβριδικών τροχιακών έχουν παραληφθεί όπως επίσης και τα τροχιακά των ζευγών ηλεκτρονίων.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα αζωχρώματα σήμερα καταλαμβάνουν περίπου το 70% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων, η οποία είναι περίπου 8×10^5 ton/έτος και χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο αριθμό βιομηχανιών, εκτός της υφαντουργίας, όπως στις βιομηχανίες τροφίμων, χαρτιού, δέρματος, καλλυντικών και φαρμάκων. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή των αζωχρωμάτων αγγίζει τους 500.000 τόνους εκ των οποίων το 80% περίπου ανήκει στην κατηγορία των χρωμάτων αντίδρασης, που χρησιμοποιούνται αποκλειστικά στην υφαντουργία [8].

1.4.1 Ιδιότητες Αζωχρωμάτων

Μερικές βασικές ιδιότητες των αζωενώσεων που συμβάλλουν στην διαμόρφωση των αζωχρωμάτων είναι οι παρακάτω [10] :

Ισομέρεια

Όπως είναι φυσικό, οι αζωενώσεις, λόγω του διπλού δεσμού παρουσιάζουν το φαινόμενο της γεωμετρικής *cis-*, *trans-* ισομέρειας. Το *trans-* ισομερές είναι επίπεδο μόριο και σταθε-

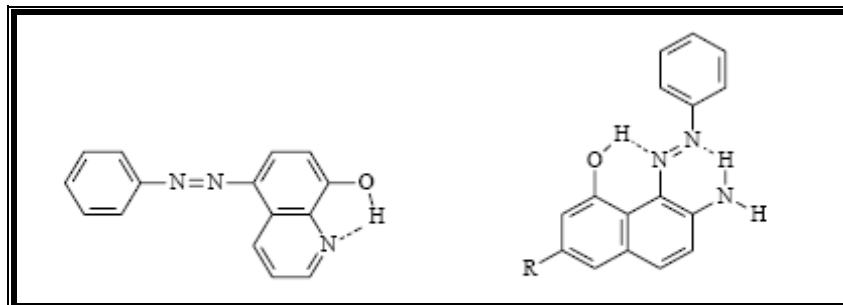
ρότερο του cis-ισομερούς. Το cis- ισομερές παράγεται από το trans- με φωτοϊσομερίωση, ενώ η αντίστροφη πορεία επιτυγχάνεται θερμικώς με ταυτόχρονη κατάλυση από υποκαταστάτες δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων. Λόγω του ενδο- μετασηματισμού των δύο μορφών, τα αζωχρώματα παρουσιάζουν το φαινόμενο του φωτοτροπισμού, δηλαδή της αλλαγής χρώματος.

Ταυτομέρεια

Σε απλά μόρια αζωενώσεων, όταν εισαχθεί υδροξυλο- ομάδα σε όρθο (ο-) ή πάρα (π-) θέση δημιουργούνται ταυτομερή παράγωγα αζωφαίνυλο / υδραζοκινονικών μορφών.

Ύπαρξη ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου

Η συμπεριφορά των αζωενώσεων επηρεάζεται δραστικά με την ύπαρξη τέτοιων δεσμών. Για παράδειγμα, οι δεσμοί υδρογόνου της 1-φαινυλαζω-2-αμινο-8-ναφθόλης, προσδίδουν στα αζωχρώματα εξαιρετική χρωματική σταθερότητα (lightfastness) σε βαθυχρωμικές αποχρώσεις και εξασφαλίζουν ακαμψία και επιπεδότητα στο μόριο σε όλο το εύρος τιμών της κλίμακας pH (σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2. α. 5-αρυλαζω-8-υδροξυκινολίνη, β. R=H, 1-φαινυλαζω-2-αμινο-8-ναφθόλη, R=SO₃H, 1-φαινυλαζω-2-αμινο-6-σουλφο-8-ναφθόλη.

Επίδραση ετεροκυκλικού δακτυλίου στην απόχρωση

Γενικά, η ύπαρξη ηλεκτρονιόφιλων ορθο- υποκαταστατών στις αζωενώσεις προκαλεί ισχυρή πολικότητα στο μόριο και συνεπώς βαθυχρωμία. Παράλληλα, αυξάνεται το μοριακό βάρος του χρώματος, μειώνοντας την ικανότητα εύκολου ελέγχου της βαφικής ικανότητας και αποσταθεροποιούνται τα αντιδραστήρια στα οποία συμμετέχουν, μειώνοντας την απόδοση της αντίδρασης παρασκευής. Η χρήση ετεροκυκλικών πεντακυκλικών δακτυλίων με ένα ή δύο ετεροάτομα (θειοφένια, θειαζόλες) αποτρέπει την ανάγκη ύπαρξης στο μόριο ηλεκτρονιόφιλων ορθο- υποκαταστατών προκαλώντας ικανοποιητικές βαθυ-

χρωμικές αποχρώσεις (μπλε, μπλε-πράσινο), συνδυάζοντας παράλληλα μικρά μοριακά βάρη.

Οξείδωση – Αναγωγή

Οι αζωενώσεις οξειδώνονται και ανάγονται με τη χρήση κατάλληλων οξειδοαναγωγικών αντιδραστηρίων. Για παράδειγμα, με πλήρη αναγωγική διάσπαση του αζω-δεσμού προκύπτουν μία ή δύο ανιλίνες, ενώ με μερική υδρογόνωση με ατομικό υδρογόνο προκύπτουν υδραζοενώσεις. Αντίθετα, με υπεροξεία και άλλα οξειδωτικά μέσα προκύπτουν αζωξυενώσεις οι οποίες με παρατεταμένη επίδραση ισχυρών οξειδωτικών διασπώνται εκ νέου σε νέα προϊόντα.

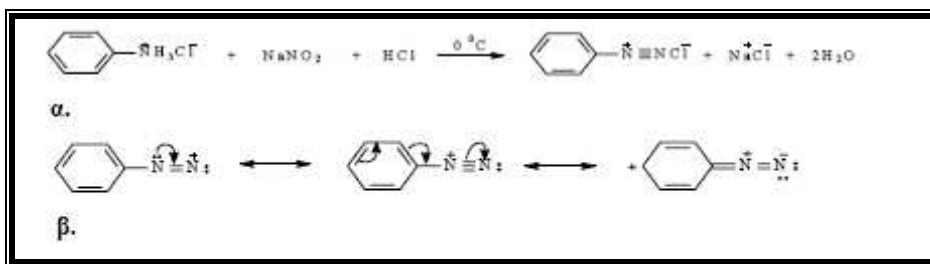
1.4.2 Παρασκευές αζωχρωμάτων

Η αζωσύζευξη διαζωτωμένων αλάτων με αμίνες, φαινόλες, ναφθόλες και ενόλες είναι η κυριότερη μέθοδος παρασκευής αζωχρωμάτων, ενώ υπάρχουν και δευτερεύουσες μέθοδοι παρασκευής, περισσότερο εξειδικευμένες αλλά λιγότερο διαδεδομένες στη βιομηχανία [12,13].

Η κυριότερη μέθοδος παρασκευής αζωχρωμάτων πραγματοποιείται μέσω δύο σταδίων, της διαζώτωσης και της αζωσύζευξης.

➤ Διαζώτωση

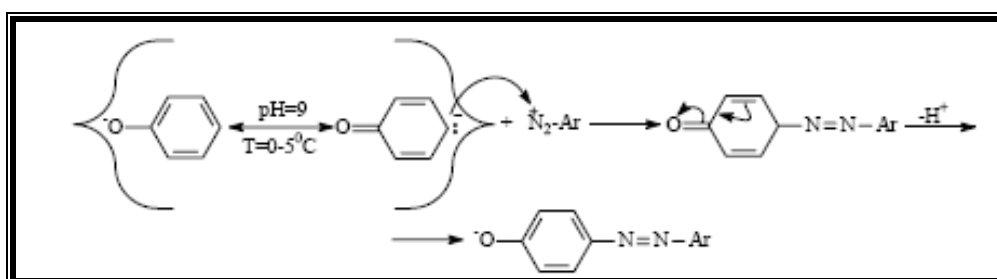
Κατά το πρώτο στάδιο, σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος της ανιλίνης προστίθεται υδατικό διάλυμα νιτρώδους νατρίου (NaNO_2) και προκύπτει το διαζωνιακό άλας της ανιλίνης [12]. Η αντίδραση πραγματοποιείται υπό ψύξη ($0-5^\circ\text{C}$) διότι σε θερμοκρασία δωματίου τα διαζωνιακά άλατα διασπώνται (σχήμα 1.3.α). Αλειφατικές πρωτοταγείς αμίνες δεν δίνουν σταθερά άλατα διότι το θετικό φορτίο του αζώτου δεν μπορεί να μεταποπισθεί στο αλκύλιο λόγω απουσίας συζυγιακού φαινομένου το οποίο εμφανίζεται μόνο στην περίπτωση των αρωματικών αμινών (σχήμα 1.3.β). Για τη σταθεροποίηση των διαζωνιακών αλάτων χρησιμοποιούνται ηλεκτρονιόφιλοι υποκαταστάτες, όπως στην περίπτωση της 2,4 δινιτροανιλίνης. Εκτός από φαινυλο-διαζωνιακά άλατα μπορούμε να έχουμε, ναφθο- και πολυσυμπυκνωμένα παράγωγα.



Σχήμα 1.3. α. Αντίδραση διαζώτωσης ανιλίνης για την παρασκευή του αντίστοιχου διαζωνιακού άλατος, β. Δομές συντονισμού του διαζωνιακού άλατος της ανιλίνης.

➤ Αζωσύζευξη

Κατά το δεύτερο στάδιο, η αζωσύζευξη πραγματοποιείται με ενώσεις όπως, φαινόλες, ναφθόλες, συμπυκνωμένα βενζοπαράγωγα, ενόλες (ακετοανιλίδια) ή αρωματικές αμίνες. Η αντίδραση πραγματοποιείται με το μηχανισμό της ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης κατά την οποία το αμφιδραστικό κατιόν προσβάλλει μέσω του αζώτου τον πυρηνόφιλο άνθρακα του συζευκτικού αντιδραστήριου, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.4. Εξαιτίας στερεοχημικών παρεμποδίσεων, ευνοείται σχεδόν αποκλειστικά η πάρα- υποκατάσταση. Ισχυρά ηλεκτρονιόφιλα διαζωόνια συζεύγγονται συνήθως σε παρα- (π-) θέση, ούτως ώστε η παρασκευή ορθο- (ο-) ή μέτα- (μ-) παραγώγων να είναι συχνά δύσκολη υπόθεση.



Σχήμα 1.4. Μηχανισμός της αζωσύζευξης του διαζωνιακού άλατος με το συζευκτικό αντιδραστήριο.

Ο προσανατολισμός της σύζευξης καθορίζεται με μεταβολή του pH καθώς και με χρήση κατάλληλων καταλυτών, όπως πυριδίνης και ομολόγων της [1]. Αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα της αζωσύζευξης, παράλληλα όμως αυξάνει και την ταχύτητα διάσπασης του διαζωνιακού άλατος, οπότε η αντίδραση γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης, προσθήκη άλατος αυξάνει σε πολλές περιπτώσεις την απόδοση της αντίδρασης διότι η ταχύτητα σύζευξης όπως και η ταχύτητα διάσπασης του διαζωνιακού ιόντος εξαρτώνται σε διαφορετικό βαθμό από την ιονική ισχύ του διαλύματος.

1.4.3 Κατηγορίες αζωχρωμάτων

Όπως φαίνεται στον πίνακα 1.5, τα αζωχρώματα παρουσιάζουν ευρεία κατανομή στις χρωματικές κατηγορίες, σε σχέση με τις υπόλοιπες χημικές κατηγορίες χρωμάτων. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα αζωχρώματα αποτελούν την κυριότερη κατηγορία χρωμάτων παγκοσμίως, καλύπτοντας περίπου το 70% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων. Η σύνθεσή τους προκάλεσε επανάσταση στη βιομηχανία χρωμάτων και αποτέλεσε την αφετηρία για νέες μεθόδους παρασκευής χρωμάτων με τεράστιο εύρος εφαρμογής και βέλτιστες ιδιότητες. Οι παράγοντες που οι επιχειρήσεις λαμβάνουν υπόψη τους, κατά την επιλογή των βαφών, είναι τα υλικά που πρόκειται να βαφούν, η επιθυμητή ποιότητα και απόχρωση, η ομοιομορφία του χρώματος στο τελικό προϊόν και η ταχύτητα βαφής. Για την βαφή βαμβακερών υφασμάτων χρησιμοποιούνται συνηθέστερα βαφές reactive και direct, ενώ για την βαφή πολυεστερικών υλικών γίνεται χρήση κυρίως χρωμάτων διασποράς. Συνολικά, τα κυριότερα είδη αζωχρωμάτων παρουσιάζονται παρακάτω.

☀ Αζωχρώματα αντίδρασης (Reactive Azodyes)

Αζωχρώματα αντίδρασης ονομάζονται οι ενώσεις που περιέχουν μία ή δύο ομάδες ικανές να σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ ατόμου άνθρακα ή φωσφόρου από το ιόν ή μόριο του χρώματος και ενός ατόμου οξυγόνου, αζώτου ή θείου από υδροξυ-, αμινο- ή μερκαπτο- ομάδα αντίστοιχα, του υποστρώματος. Τέτοιοι δεσμοί σχηματίζονται με τις υδροξυλομάδες των κυτταρινικών ινών (βαμβάκι, τεχνητές κυτταρινικές ίνες), με τις αμινο-, υδροξυ- και ιμινο- ομάδες των πρωτεϊνικών ινών (μαλλί, μετάξι), καθώς και με τις αμινο- ομάδες των πολυαμιδικών ινών (νάιλον) [4]. Τα αζωχρώματα αντίδρασης αποτελούν τη σημαντικότερη κατηγορία χρωμάτων τρόπου βαφής. Το 80% των χρωμάτων αυτών είναι αζωχρώματα και η σύνθεσή τους έδωσε λύση σε σημαντικά προβλήματα που σχετίζονται με τη βαφή δύσκολων και απαιτητικών υποστρωμάτων. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν χρώματα που η διαδικασία βαφής προβλέπει απορρόφηση κατ' αρχήν του χρώματος από την βασική πρώτη ύλη και κατόπιν την αντίδραση του με την βοήθεια χημικών πρόσθετων. Τα χρώματα αυτά έχουν μεγάλη αντοχή σε ηλιακό φως και σε επανειλημμένα πλυσίματα και χρησιμοποιούνται για βαφές υψηλής ποιότητας.

Τα δομικά χαρακτηριστικά των αζωχρωμάτων αντίδρασης είναι:

- ⇒ Ομάδα που καθιστά το μόριο υδατοδιαλυτό
- ⇒ Χρωμοφόρος ομάδα
- ⇒ Ομάδα γέφυρα

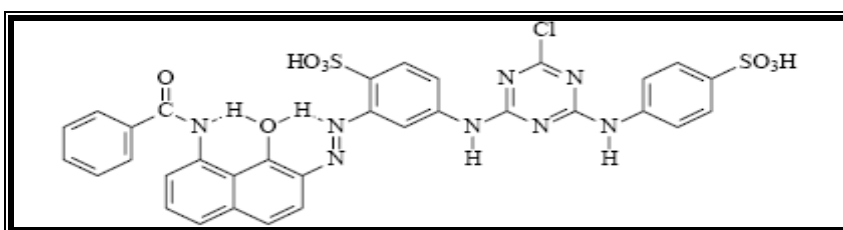
- ⇒ Δραστική ομάδα
- ⇒ Αποχρώουσα ομάδα

Η πιο σημαντική ομάδα του μορίου είναι η δραστική ομάδα.

Μερικές χαρακτηριστικές δραστικές ομάδες είναι οι εξής:

- ☛ Ομάδες που δρουν μέσω της διμοριακής πυρηνόφιλης ετεροαρωματικής υποκατάστασης

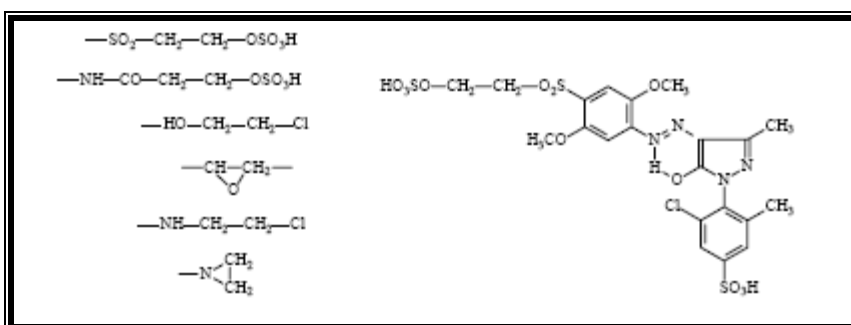
Τέτοιες ομάδες είναι οι μονο- και διγλωροτριάζινες, οι 2,4,5-τριαλογονοπυριδίνες και οι 2,3-διγλωροκινοξαλίνες, καθώς και διάφορα παράγωγά τους. Παράδειγμα αζωχρώματος αντίδρασης με ετεροκυκλική δραστική ομάδα είναι το C.I Reactive Red 4 το οποίο φαίνεται στο σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5. Το αζώχρωμα αντίδρασης C.I. Reactive Red 4 (Cibacron Brilliant Red 3B). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αζωχρώματος με ετεροκυκλική δραστική ομάδα.

- ☛ Ομάδες που αντιδρούν με τους δεσμούς της ίνας μέσω της πυρηνόφιλης προσθήκης μετά από αποχώρηση ηλεκτρονιόφιλης ομάδας.

Οι σημαντικότερες ομάδες που συζεύγονται στην ίνα κατ' αυτόν τον τρόπο παρουσιάζονται στο σχήμα 1.6.α, όπως επίσης και ένα τυπικό παράδειγμα χρώματος αντίδρασης με αιθυλο-σουλφονική δραστική ομάδα, το C.I. Reactive Yellow 17 (σχήμα 1.6.β).



Σχήμα 1.6. α. Κυριότερες δραστικές ομάδες πυρηνόφιλης προσθήκης, β. Τυπικό αζώχρωμα αντίδρασης με δραστική ομάδα πυρηνόφιλης προσθήκης, C.I. Reactive Yellow 17 (Remazol Golden Yellow G).

➤ Ομάδες που σχηματίζουν σταυροδεσμούς.

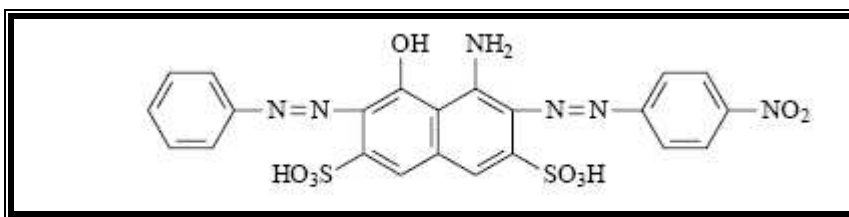
Πρόκειται για δευτερεύουσας σημασίας ομάδες όπως για παράδειγμα η α-βρωμοακρυλοαμιδο-ομάδα [4]. Αζωχρώματα αντίδρασης με διδραστικές ομάδες στο μόριό τους είναι τα πλέον κατάλληλα για τη βαφή μάλλινων υφασμάτων.

➤ Ομάδες που δημιουργούν εστερικό δεσμό μέσω φωσφορικής ομάδας

Οι υπόλοιπες ομάδες των αζωχρωμάτων αντίδρασης προσδίδουν και αυτές συγκεκριμένες ιδιότητες στο μόριο του χρώματος. Έτσι, η αποχωρούσα ομάδα θα πρέπει να σχηματίζει σταθερό ιόν ή μόριο μετά τη διάσπαση, έτσι ώστε η ταχύτητα σύζευξης του χρώματος με την ίνα να είναι μεγάλη. Ομάδες με τέτοια ιδιότητα είναι τα αλογόνα (F, Cl, Br), το θειϊκό ιόν κ.α. Η ομάδα γέφυρα επηρεάζει την ευκινησία του μορίου, ρυθμίζει τη δραστηριότητά του, όπως επίσης και την εκλεκτικότητά του μιας και χρώματα με ομάδα-γέφυρα – NH- βρίσκονται σε ταυτομερείς μορφές. Αντιθέτως χρώματα με αλκυλιωμένες ομάδες-γέφυρες παρουσιάζουν μέγιστη εκλεκτικότητα, παράλληλα όμως παρουσιάζουν και μειωμένη δραστηριότητα λόγω μειωμένης ευκινησίας. Τέλος, οι ομάδες που καθιστούν το μόριο υδατοδιαλυτό είναι απαραίτητες σε υγρές κατεργασίες βαφής, όπως στην περίπτωση βαφής βαμβακερών και μάλλινων υφασμάτων, όπου μια ως τέσσερις σουλφονικές ομάδες είναι απαραίτητες ανάλογα με τη δομή του χρώματος για ικανοποιητική διαλυτότητα.

☀ **Όξινα αζωχρώματα (Acid Azodyes)**

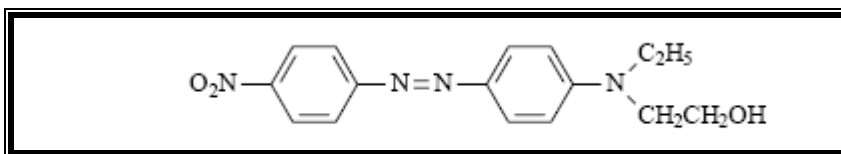
Ο κύριος όγκος των ανιονικών χρωμάτων αποτελείται από όξινα αζωχρώματα τα οποία ονομάστηκαν έτσι επειδή βάφουν σε όξινο pH. Περιέχουν στο μόριό τους 1-3 σουλφο-ομάδες, έχουν μικρό μοριακό βάρος και βάφουν ικανοποιητικά πρωτεϊνικές και πολυαμιδικές ίνες. Πρόκειται λοιπόν, για υδατοδιαλυτά χρώματα κατάλληλα για βαφές χαρτιού και δερμάτων με υγρές κατεργασίες βαφής. Οι δεσμοί που αναπτύσσονται με την ίνα είναι κυρίως ηλεκτροστατικοί. Όξινα αζωχρώματα με περισσότερες της μιας αζω-ομάδες παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες αντοχής, χρώματα όμως, με περισσότερες των δύο αζω-ομάδων βάφουν ανομοιόμορφα και με σκοτεινές αποχρώσεις. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι το κυανομέλαν της ναφθόλης Β, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.7 [1].



Σχήμα 1.7. Το ανιονικό αζώχρωμα κυανομέλαν της ναφθόλης (Blue Naphthol B).

☀ Αζωχρώματα διασποράς (Disperse Azodyes)

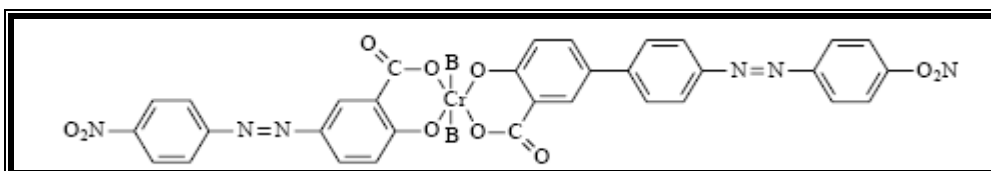
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν χρώματα αδιάλυτα στο νερό, τα οποία είναι κατάλληλα για βαφή οξικής κυτταρίνης και διάφορων συνθετικών ινών, με τη μορφή υδατικών αιωρημάτων. Η βαφή γίνεται με προσρόφηση του χρώματος στην βασική πρώτη ύλη είτε με την βοήθεια υψηλών θερμοκρασιών βαφής είτε με τη χρησιμοποίηση χημικών προσθέτων που αυξάνουν το πορώδες της ίνας, διευκολύνοντας έτσι την προσρόφηση. Συνήθως έχουν μικρό μοριακό βάρος και προέρχονται από βενζολικά παράγωγα (N-2-υδροξυαιθυλο ή N-2-μεθοξυαιθυλο υποκατεστημένες ανιλίνες) σε αντίθεση με τα ανιονικά αζωχρώματα που προέρχονται κυρίως από ναφθαλινικά παράγωγα. Τα συγκεκριμένα χρώματα έχουν μικρή αντοχή στο ηλιακό φως και στο πλύσιμο. Τυπικό παράδειγμα αζωχρώματος διασποράς είναι το Cellitonscharlach B (σχήμα 1.8).



Σχήμα 1.8. Το αζώχρωμα διασποράς Cellitonscharlach B.

☀ Αζωχρώματα σύμπλοκα με μέταλλα (Metal complex Azodyes)

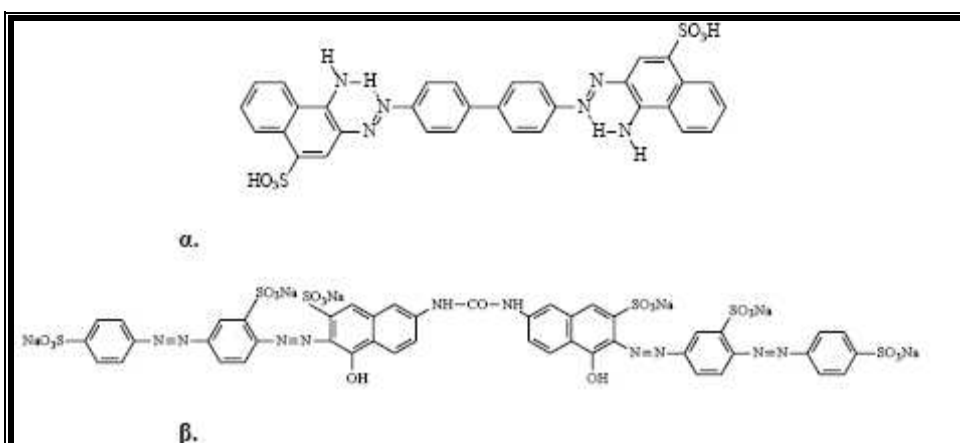
Πρόκειται κυρίως για σύμπλοκα αζωενώσεων με χρώμιο και κοβάλτιο και δευτερευόντως με χαλκό. Χρησιμοποιούνται για την βαφή πρωτεϊνικών και πολυαμιδικών ινών αλλά και ως λακκοχρώματα. Σχηματίζονται είτε πάνω στην ίνα με τη διαδικασία της πρόστυψης, είτε διατίθενται στο εμπόριο έτοιμα ως προμεταλλομένα (prometallised). Γενικά τα αζωχρώματα σύμπλοκα με χρώμιο και κοβάλτιο δίνουν σταθερές αλλά σκουρόχρωμες αποχρώσεις τα φάσματα των οποίων παρουσιάζουν ευρείες απορροφήσεις. Παράδειγμα 1:2 συμπλόκου που σχηματίζεται πάνω στην ίνα είναι το κίτρινο του χρωμίου (σχήμα 1.9).



Σχήμα 1.9. Το αζώχρωμα σύμπλοκο με χρώμιο κατά την πρόστυψη ίνας με μονοαζώχρωμα Alizarine Yellow 4R και διχρωμικό κάλιο.

☀️ Απευθείας βάφοντα αζωχρώματα (Direct Azodyes)

Τα απευθείας βάφοντα χρώματα εφαρμόζονται στην βασική ύλη χωρίς ιδιαίτερη επεξεργασία. Έχουν το πλεονέκτημα της εύκολης εφαρμογής αλλά δεν έχουν σταθερότητα στο ηλιακό φως και στο πλύσιμο. Είναι επίπεδα, συζυγιακά και μεγάλα ανιονικά δισ-, τρις- και πολύ-αζωχρώματα. Η συζυγία και η επιπεδότητα των αζωχρωμάτων αυτών είναι απαραίτητη για την συγκράτησή τους στην ίνα. Επίσης, αύξηση του μοριακού βάρους, συνεπάγεται εντονότερες αλληλεπιδράσεις του χρώματος με την ίνα μέσω δεσμών υδρογόνου, δυνάμεων διπόλου-διπόλου και van der Waals, καθώς και αύξηση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των φορτισμένων ομάδων της ίνας και του χρώματος. Είναι κατάλληλα για βαφή κυτταρινικών ινών (βαμβάκι, βισκόζη) χωρίς πρόστυψη. Το πρώτο απευθείας βάφον χρώμα είναι το ερυθρό του Κογκό (σχήμα 1.10.α), ενώ τυπικό παράδειγμα απευθείας βάφοντος πολυαζωχρώματος αποτελεί το λαμπρό κόκκινο Chlorantin 5BRL (σχήμα 1.10.β).



Σχήμα 1. 10. α. Ερυθρό του Κογκό, β. Chlorantin 5BRL.

2. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΒΑΦΕΙΩΝ ΚΑΙ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΩΝ

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι περισσότερες φυσικές ουσίες (βιογενείς) υφίστανται χιλιάδες χρόνια και γι' αυτό υπάρχουν μικροοργανισμοί στη βιόσφαιρα που είναι ικανοί να τις βιοαποικοδομήσουν. Από την άλλη μεριά υπάρχουν συνθετικές ενώσεις που είναι ξένες στα βιολογικά συστήματα και ονομάζονται **ξενοβιοτικές** (xenobiotics). Αυτές οι ουσίες παραμένουν στο περιβάλλον γιατί μπορεί να μην υπάρχουν στη φύση μικροοργανισμοί ικανοί να τις αποικοδομήσουν (persistent or recalcitrant). Ένα σημαντικό πρόβλημα σήμερα είναι η αντιμετώπιση βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν ουσίες οι οποίες δεν είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμες. Για να εκτιμήσει κανείς την ενδεχόμενη ρύπανση που μπορεί να προκαλέσει μια συγκεκριμένη ουσία θα πρέπει να αναλογιστεί όχι μόνο την ποσότητα που διατίθεται στο περιβάλλον αλλά και τις χημικές και τοξικολογικές ιδιότητες της [13].

Η *χημική δομή* μιας ουσίας είναι αυτή που καθορίζει εάν συσσωρεύεται στο περιβάλλον ή όχι, ενώ η *συγκέντρωση* της και η *τοξικότητα* της καθορίζουν την περιβαλλοντική επίδραση της συσσώρευσης. Είναι γνωστό ότι η καρκινογόνος, η μεταλλαξιογόνος δράση και η τοξικότητα είναι τα πιο σημαντικά κριτήρια εκτίμησης των βλαβερών επιδράσεων των ουσιών αυτών. Βιολογικοί, χημικοί και περιβαλλοντικοί παράγοντες επηρεάζουν την τύχη των ξενοβιοτικών ουσιών στο περιβάλλον. Υπολογίζεται ότι περίπου το 15% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής χρωστικών ουσιών χάνεται κατά τη σύνθεση και διαχείρισή τους. Αυτό σημαίνει ότι περίπου 128 τόνοι χρωστικών οδηγούνται στο περιβάλλον ημερησίως, κυρίως εξαιτίας της μερικής συγκράτησης των χρωμάτων στο υπόστρωμα κατά τις διεργασίες βαφής, αλλά και της διαφυγής μεγάλου ποσοστού (10 – 20%) κατά τη σύνθεση των χρωμάτων [4].

Το 1978, υπολογίσθηκε πως από τους 450.000 τόνους της παγκόσμιας ετήσιας παραγωγής περίπου 9.000 τόνοι (2%) χρωστικών διοχετεύτηκαν στο περιβάλλον από τη βιομηχανία παραγωγής χρωμάτων, ενώ 40.000 τόνοι (9%) διοχετεύτηκαν στο περιβάλλον από τις βιομηχανίες βαφής (Υφαντουργίες, Βαφεία) [11].

Σύμφωνα με τον Brown, τον υπολογισμό της προβλεπόμενης θεωρητικής συγκέντρωσης ενός χρώματος σε έναν υδάτινο αποδέκτη πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι παρακάτω παράγοντες:

- ✓ Η ημερήσια χρήση του χρώματος

- ✓ Ο βαθμός συγκράτησης του χρώματος στο υπόστρωμα
- ✓ Ο βαθμός απομάκρυνσης κατά την εφαρμογή μεθόδου κατεργασίας
- ✓ Ο συντελεστής αραίωσης στον υδάτινο αποδέκτη

Ακόμα και πολύ χαμηλή συγκέντρωση χρώματος, της τάξης του 1 mg L^{-1} , σε έναν τυπικό υδάτινο αποδέκτη το χρώμα είναι ορατό, προκαλώντας δυσφορία και αισθητική υποβάθμιση του υδάτινου αποδέκτη. Επειδή οι κατεργασίες βαφής είναι κατά κανόνα ασυνεχείς διεργασίες (batch processes), υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες η συγκέντρωση χρώματος είναι πολύ υψηλότερη από την μέση τιμή, όπως σε περιοχές όπου υπάρχει συσσώρευση βαφείων και υφαντουργείων. Η συγκέντρωση μπορεί να είναι ακόμα υψηλότερη αν χρησιμοποιούνται χρώματα αντίδρασης, τα οποία παρουσιάζουν από τους μικρότερους βαθμούς συγκράτησης στο υπόστρωμα [14, 15].

Παρατηρείται ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται χρώματα αντίδρασης, η μέγιστη συγκέντρωση είναι υψηλότερη σε σχέση με την περίπτωση χρήσης όξινων χρωμάτων, φτάνοντας μέχρι και 300 φορές την μέση εκτιμώμενη τιμή. Γενικά, τα αζωχρώματα αντίδρασης παρουσιάζουν 70-80% μειωμένο βαθμό συγκράτησης στο υπόστρωμα, συγκρινόμενα με άλλες κατηγορίες υδατοδιαλυτών χρωμάτων. Επίσης εμφανίζονται ιδιαίτερος ανθεκτικά στις παραδοσιακές αερόβιες βιολογικές κατεργασίες κατά τις οποίες η απομάκρυνσή τους κυμαίνεται από 10-30%.

Από την στιγμή που το χρώμα περάσει στο περιβάλλον θεωρείται οργανικός ρύπος και κύριος στόχος είναι η απομάκρυνσή του από τους υδάτινους αποδέκτες. Τα αζωχρώματα παρουσιάζουν μεγάλη χημική, βιολογική και φωτολυτική σταθερότητα. Τα εμπορικά αζωχρώματα βιοδιασπώνται ελάχιστα με φυσικό τρόπο, με εξαίρεση την ύπαρξη κάποιων εξειδικευμένων φυσικών ενζύμων (αζωρεδουκτάσες), τα οποία διασπών μικρό αριθμό αζωενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους.

Το δυσάρεστο φαινόμενο είναι ότι οι απαιτήσεις της κοινωνίας για τα ρούχα και γενικά για όλα τα προϊόντα της υφαντουργίας, συνεχώς αυξάνονται. Απαιτούνται πλέον λαμπερά χρώματα, με εξαιρετική αντοχή στη συνεχόμενη πλύση και στα ολοένα δρασικότερα απορρυπαντικά, κυρίως τα οξειδωτικά. Όσο όμως βελτιώνονται αυτές οι ιδιότητες των χρωμάτων, τόσο μειώνεται η βιοαποικοδομησιμότητά τους και αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στους υδάτινους αποδέκτες. Οι επιδράσεις των αζωχρωμάτων στο περιβάλλον αλλά και στον άνθρωπο είναι δυσάρεστες και σημαντικές.

2.2. ΤΥΠΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

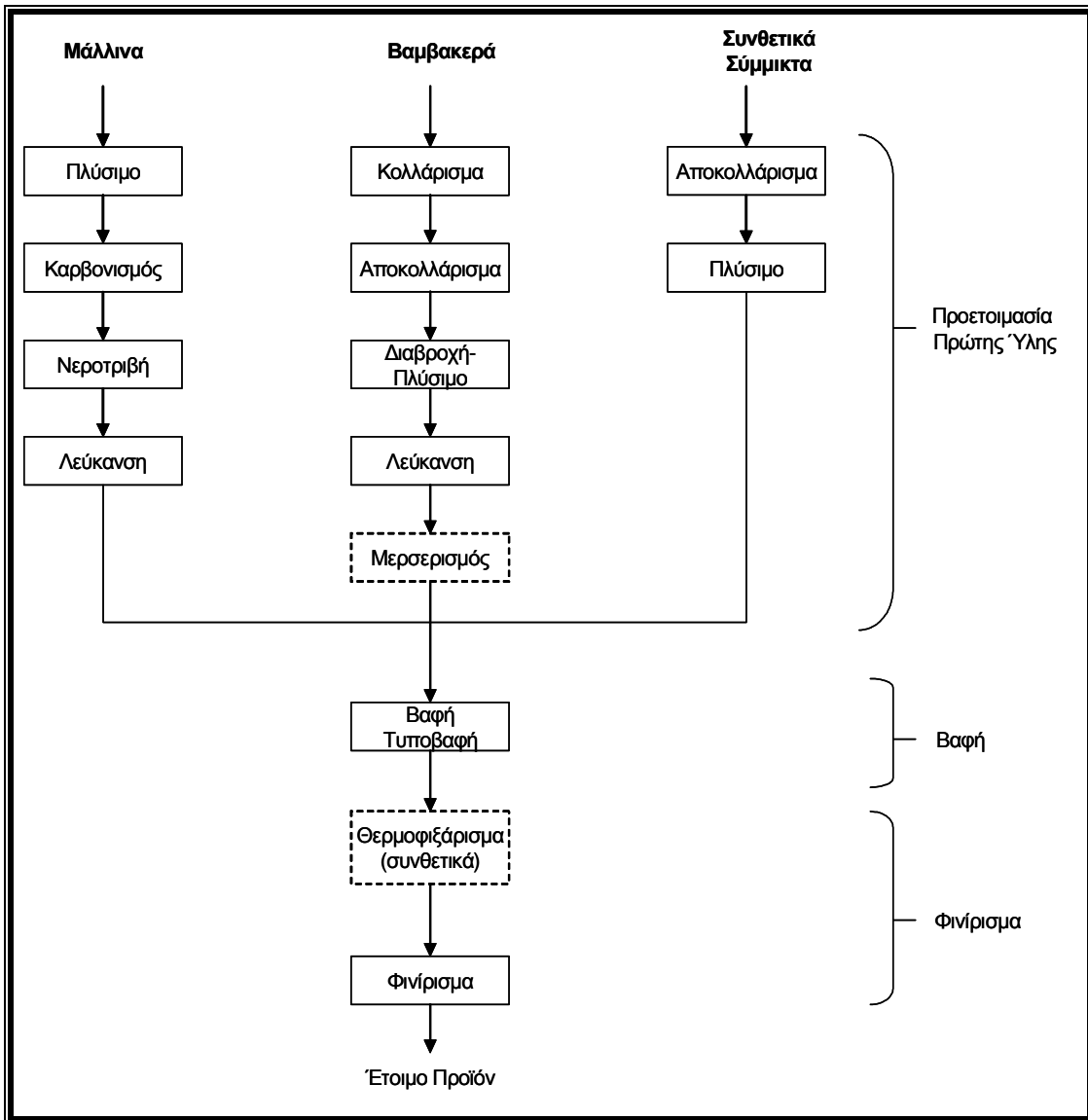
Ο κλάδος της κλωστοϋφαντουργίας είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την Ελληνική οικονομία. Αποτελεί παραδοσιακή βιομηχανία που συμβάλλει στην απασχόληση, στις εξαγωγές και θεωρείται συμπληρωματική της παραγωγής υφασμάτων και ενδυμάτων δεδομένου ότι η χημικοτεχνική επεξεργασία των υφασμάτων είναι απαραίτητη για την περαιτέρω παραγωγή ενδυμάτων. Η βαφή νημάτων και υφασμάτων πραγματοποιείται σε ειδικά μηχανήματα που θερμαίνονται με ατμό και λειτουργούν υπό ατμοσφαιρική ή υπό υψηλή πίεση. Ο χρόνος βαφής, η θερμοκρασία και η επιθυμητή απόχρωση ρυθμίζονται με αυτοματισμούς.

Στην κλωστοϋφαντουργία χρησιμοποιούνται κυρίως τρεις βασικές πρώτες ύλες:

- Το βαμβάκι
- Το μαλλί
- Οι συνθετικές ίνες

Τα κυριότερα τελικά προϊόντα είναι τα νήματα και οι κλωστές, τα υφάσματα, τα πλεκτά, τα κεντήματα και τα χαλιά που αποτελούν ουσιαστικά τις πρώτες ύλες των βαφείων-φινιριστηρίων. Οι συνθετικές πρώτες ύλες διακρίνονται στις αναγεννημένες τεχνητές ίνες όπως η βισκόζη (rayon), το rayon χαλκαμμωνίας, η οξική και τριοξική κυτταρίνη (acetate, triacetate), και στις καθαρά συνθετικές όπως οι πολυαμιδικές (nylon), οι πολυεστερικές και οι ακρυλικές ίνες. Τέλος, υπάρχουν και οι σύμμικτες πρώτες ύλες που είναι συνδυασμός των φυσικών και τεχνητών υλών [16]. Οι παράγοντες που οι επιχειρήσεις λαμβάνουν υπόψη τους κατά την επιλογή των βαφών είναι τα υλικά που πρόκειται να βαφούν, η επιθυμητή ποιότητα και απόχρωση, η ομοιομορφία του χρώματος στο τελικό προϊόν και η ταχύτητα βαφής.

Τα κύρια στάδια της επεξεργασίας των πρώτων υλών (ίνες, υφάσματα, έτοιμα ρούχα) απεικονίζονται στο σχήμα 2.1. Στη μεγαλύτερη πλειοψηφία οι πρώτες ύλες, πριν την βαφή τους, υπόκεινται σε κάποιες διαδικασίες προετοιμασίας. Μετά την προετοιμασία της πρώτης ύλης ακολουθεί η *βαφή*, η οποία πραγματοποιείται στις βαφικές μηχανές, συνήθως σε θερμοκρασίες από 70 έως 130 °C. Η βαφή μπορεί γίνει στη μάζα και τα νήματα, στο ύφασμα ή απευθείας στα έτοιμα ρούχα. Η βαφή των νημάτων και υφασμάτων γίνεται με την προσθήκη της απαραίτητης χρωστικής ουσίας, η οποία προσδίδει στα προϊόντα το επιθυμητό χρώμα [18]. Η βαφή των υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ένα από τα τρία (3) στάδια: (α) πριν από την κλωστοποίηση (βαφή στη μάζα), κυρίως όταν πρόκειται για συνθετικά υλικά, (β) όταν το υλικό βρίσκεται στη μορφή της ίνας ή του νήματος και (γ) όταν



Σχήμα 2.1. Παραγωγική διαδικασία [17].

το υλικό έχει μετατραπεί πλέον σε έτοιμο ύφασμα ή φινιρισμένο προϊόν. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη βαφή είναι το είδος του νήματος, η καταλληλότητα του νερού, η θερμοκρασία, ο χρόνος βαφής κ.ά. Κατά το σχηματισμό της βαφής χρησιμοποιείται περίπου 10-80% καθαρό χρώμα.

Ο πίνακας 2.1 παραθέτει τα τυπικά χαρακτηριστικά των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται από τα βαφεία με αναφορά και στα είδη των αποβλήτων που προκύπτουν. Όταν ολοκληρωθεί η βαφή ακολουθεί ο τελικός εξευγενισμός ή *φινίρισμα* των υφασμάτων. Το φινίρισμα περιλαμβάνει υγρές και ξηρές επεξεργασίες που έχουν σκοπό να προσδώσουν το τελικό προϊόν ορισμένα επιθυμητά χαρακτηριστικά.

Πίνακας 2.1. Τυπικά Χαρακτηριστικά Χρωμάτων [17].

Κατηγορία Χρωμάτων	Περιγραφή	Εφαρμογή	Βαθμός Φιξαρίσματος (%)	Είδη Αποβλήτων
Direct	Υδατοδιαλυτά, ανιονικά	Βαμβάκι, Rayon, Άλλα κυτταρινούχα	70 - 95	Χρώμα, αλάτι, υπολειμματική βαφή, κατιονικά μέσα προσρόφησης, ανταφριστές, διαλυτικά
Reactive	Υδατοδιαλυτά, ανιονικά χρώματα	Βαμβάκι, Μαλλί, Άλλα κυτταρινούχα	60 - 90	Χρώμα, αλάτι, υπολειμματική βαφή, επιφανειακά ενεργές ουσίες, ανταφριστές, διαλυτικά
Vat	Αδιάλυτα στο νερό	Βαμβάκι, Άλλα κυτταρινούχα	80 - 95	Χρώμα, αλκάλια, οξειδωτικά μέσα, μέσα αναγωγής
Disperse	Αδιάλυτα στο νερό	Πολυεστέρες, Οξική κυτταρίνη, Τριοξική κυτταρίνη, Άλλα συνθετικά	80 - 92	Χρώμα, οργανικά οξέα, παράγοντες εξισορρόπησης, διασπορείς, φωσφορικά άλατα, ανταφριστές, λιπαντικά, διαλυτικά,
Όξινα	Υδατοδιαλυτά	Μαλλί, Nylon,	80 - 93	Χρώμα, οργανικά οξέα, υπολειμματική βαφή
Βασικά	Υδατοδιαλυτά, ανοιχτόχρωμα	Ακρυλικά, Πολυεστέρες	97 - 98	-

Κατηγορία Χρωμάτων	Περιγραφή	Εφαρμογή	Βαθμός Φιξαρίσματος (%)	Είδη Αποβλήτων
Θείου	Οργανικά χρώματα περιέχοντα θείο ή θειούχο νάτριο	Βαμβάκι, Άλλα κυτταρινούχα	80 - 95	Χρώμα, αλκάλια, οξειδωτικά μέσα, μέσα αναγωγής, υπολειμματική βαφή

Οι υγρές επεξεργασίες του φινιρίσματος περιλαμβάνουν την εφαρμογή μεγάλου εύρους χημικών ουσιών έτσι ώστε το τελικό προϊόν να αποκτήσει αντοχή στο ζάρωμα, στο νερό (αδιαβροχοποίηση), στη φωτιά, στις κηλίδες καθώς και στη προσβολή του από σκώρο, παράσιτα, βακτήρια, κλπ. Οι υγρές επεξεργασίες του φινιρίσματος οι οποίες παράγουν υγρά απόβλητα συνοψίζονται παρακάτω:

- Μαλάκωμα
- Κατεργασία για το ατσαλάκωτο
- Γέμισμα
- Αδιαβροχοποίηση
- Επιβράδυνση φωτιάς
- Βακτηριοστατική επεξεργασία
- Επίστρωση
- Λάμψη-γυάλισμα

Οι ξηρές επεξεργασίες έχουν σκοπό να δώσουν ορισμένα χαρακτηριστικά στην τελική επιφάνεια του προϊόντος που διακρίνονται είτε οπτικά ή οργανοληπτικά όπως είναι το χνούδιασμα, η κυματοποίηση, το άτμισμα, το σιδέρωμα, κλπ.

Εκτός από το χρώμα, κατά την παραγωγική διαδικασία, προστίθενται μη βιοαποικοδομήσιμοι παράγοντες διασποράς (π.χ. προϊόντα συμπίκνωσης φορμαλδεϋδης), παράγοντες σταθεροποίησης (αλάτι) και πρόσθετες ύλες (π.χ. αντιψυκτικοί παράγοντες).

Επίσης, στα υφαντουργία χρησιμοποιούνται *βοηθητικές ύλες* με στόχο να προσδώσουν κάποια επιθυμητά χαρακτηριστικά στο τελικό προϊόν ή να αυξήσουν την απόδοση της βαφής. Τυπικές βοηθητικές ύλες που χρησιμοποιούνται κατά τη βαφή είναι:

- ο Στρωτικά
- ο Βοηθητικά τυπώματος
- ο Επιφανειακά ενεργές βοηθητικές ύλες
- ο Υλικά σκλήρυνσης

Τέλος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν υλικά για την επιβράδυνση της καύσης, για την αδι-αβροχοποίηση του υλικού, για την αντιστατική προστασία, για επεξεργασία έναντι συρρί-κνωσης, επεξεργασία αντοχής σε αποσύνθεση, σκώρο, μύκητες, κλπ.

Οι βασικές χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό της βαφής είναι ανόργανα άλατα (χλωριούχο νάτριο, θειϊκό νάτριο κλπ.), αλκαλικά διαλύματα (υδροξείδιο του νατρίου κλπ), οξέα (οξικό οξύ, μυρμηκικό οξύ, ανόργανα οξέα κλπ.) και αναγωγικά και οξειδωτικά μέσα (υπεροξείδιο του υδρογόνου κλπ.).

Ο πίνακας 2.2 περιγράφει τα απόβλητα που παράγονται στα επιμέρους στάδια της πα-ραγωγικής διαδικασίας των βαφείων. Η διαδικασία προετοιμασίας της πρώτης ύλης για το μαλλί και το βαμβάκι αποτελεί πηγή παραγωγής επιβαρημένων αποβλήτων τόσο από πλευράς χημικών πρόσθετων όσο και υλικών που απομακρύνονται από την πρώτη ύλη. Το αποκολλάρισμα αποτελεί διαδικασία που συνεισφέρει σε πολύ μεγάλο βαθμό στην παρα-γωγή υγρών αποβλήτων. Το αποκολλάρισμα είναι η κυριότερη πηγή παραγωγής BOD στα υγρά απόβλητα (περίπου 45%). Επιπρόσθετα, το αποκολλάρισμα ευθύνεται για την παρα-γωγή του μεγαλύτερου ποσοστού (περίπου 86%) των ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS). Τα νερά έκπλυσης που ακολουθούν το αποκολλάρισμα ποικίλουν σε οργανικό φορτίο ανάλογα με την μέθοδο έκπλυσης. Το αποκολλάρισμα συνθετικών (CMC, PVA) έχει ως αποτέλεσμα πολύ μικρότερη επιβάρυνση των παραγόμενων υγρών αποβλήτων.

Η χρήση διαλυτών κατά την διαβροχή και πλύση των πρώτων υλών αλλά και του εξο-πλισμού αποτελεί πηγή παραγωγής επικίνδυνων αποβλήτων. Οι χρησιμοποιημένοι διαλύ-τες μπορεί να περιέχουν τετρα-χλωρο-αιθυλένιο και τρι-χλωρο-αιθυλένιο. Η διαδικασία της διαβροχής συνεισφέρει σε οργανική επιβάρυνση των αποβλήτων (BOD) σε ποσοστό περίπου 16%. Εξαιτίας των ακαθαρσιών του βαμβακιού με φυσικό κερι και λίπη, η διαδι-κασία συνεισφέρει στα συνολικά παραγόμενα ελαιώδη απόβλητα σε ποσοστό περίπου 67%.

Πίνακας 2.2. Παραγόμενα Απόβλητα σε Βαφεία.

Διαδικασία	Αέριες Εκπομπές	Υγρά Απόβλητα	Στερεά Απορρίμματα
Καψάλισμα	Μικρές ποσότητες αερίων εκτόνωσης από τους λέβητες	Αμελητέες ποσότητες υγρών αποβλήτων	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων
Αποκολλάρισμα	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's), ατμοί οξέων και βάσεων	BOD, συνθετικά, λιπαντικά, βιοκτόνα, επιφανειακά ενεργές ουσίες, συμπλοκοποιητές	Κενές συσκευασίες πρώτων υλών, υπολείμματα νημάτων, υλικά καθαρισμού (πανιά, σφουγγάρια, φίλτρα κλπ)
Καρβονισμός μαλλιού	Αμελητέες ποσότητες αερίων αποβλήτων (κυρίως υδρόθειο)	BOD, ολικά στερεά, χαμηλό pH	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων
Πλύσιμο – Διαβροχή	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's)	Υπολείμματα απολυμαντικών και εντομοκτόνων, NaOH, απορρυπαντικά, λίπη, έλαια, πηκτίνες, κεριά, λιπαντικά, χρησιμοποιημένοι διαλύτες, συμπλοκοποιητές	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων
Λεύκανση	Αμελητέες ποσότητες αερίων αποβλήτων (κυρίως ατμοί οξέων και	Ενώσεις χλωρίου, υπεροξείδιο του υδρογόνου, οργανικοί σταθεροποιητές,	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων

Διαδικασία	Αέριες Εκπομπές	Υγρά Απόβλητα	Στερεά Απορρίματα
	βάσεων)	υψηλό pH, συμπλοκοποιητές	
Μερσερισμός	Αμελητέες ποσότητες αέριων αποβλήτων (κυρίως ατμοί οξέων και βάσεων)	Υψηλό pH, NaOH, διαβρέχτες, αντιαφριστικά	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων
Θερμοφιξάρισμα	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's)	Αμελητέες ποσότητες υγρών αποβλήτων	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων
Βαφή, τυποβαφή	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's)	Μέταλλα, αλάτι, επιφανειακά ενεργές ουσίες, τοξικές, κατιονικές ουσίες, χρώμα, BOD, COD, θείο, χαμηλό ή υψηλό pH, χρησιμοποιημένοι διαλύτες	Αμελητέες ποσότητες στερεών αποβλήτων
Φινίρισμα	Πτητικές Οργανικές Ουσίες (VOC's), ατμοί φορμαλδεΐδης, αέρια καύσης, σωματίδια	BOD, COD, αιωρούμενα στερεά, τοξικές ουσίες, χρησιμοποιημένοι διαλύτες	Υλικά συσκευασιών, φύρα

Υγρά απόβλητα παράγονται επίσης κατά τις διαδικασίες βαφής και τυποβαφής. Η κυριότερη πηγή αποβλήτων κατά την βαφή είναι τα χρησιμοποιημένα μπάνια βαφής και τα νερά

έκπλυσης. Αυτά περιέχουν συνήθως παραπροϊόντα, υπολειμματική βαφή και βοηθητικές χημικές ουσίες. Σε τυπικές διαδικασίες βαφής και τυποβαφής, το χρώμα δεσμεύεται από την πρώτη ύλη σε ποσοστό 50 – 100%. Το BOD που παράγεται κατά την βαφή οφείλεται κυρίως στα χρησιμοποιούμενα χημικά πρόσθετα και ανέρχεται περίπου σε 18% του συνολικά παραγόμενου. Τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) από τη διαδικασία της βαφής αποτελούν περίπου το 34% των συνολικά παραγόμενων στη μονάδα.

Τα απόβλητα της τυποβαφής προέρχονται κυρίως από τον καθαρισμό του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται κατά την διαδικασία καθώς και από το ξέπλυμα του ρούχου μετά το τύπωμα. Στα υγρά απόβλητα που προέρχονται από τη βαφή απαντώνται επίσης άλατα. Τα άλατα χρησιμοποιούνται είτε ως πρώτες ύλες, είτε παράγονται ως παραπροϊόντα εξουδετέρωσης ή άλλων αντιδράσεων υγρών επεξεργασιών. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα άλατα είναι το κοινό αλάτι (NaCl) και το θειούχο νάτριο.

Οι χρησιμοποιούμενες βαφές μπορεί να περιέχουν και μέταλλα όπως χαλκό, κάδμιο, χρώμιο, νικέλιο και ψευδάργυρο. Σε μερικές βαφές τα μέταλλα συνιστούν λειτουργικά στοιχεία των μορίων τους, ενώ στην πλειοψηφία των περιπτώσεων προέρχονται από την παραγωγή των βαφών (π.χ. ο υδράργυρος ή άλλα μέταλλα χρησιμοποιούνται συχνά ως καταλύτες κατά την παραγωγή συγκεκριμένων βαφών και μπορεί να εμφανιστούν ως παραπροϊόντα). Τα μέταλλα συχνά είναι δύσκολο να απομακρυνθούν από τα υγρά απόβλητα.

Οι διαδικασίες φινιρίσματος παράγουν υγρά απόβλητα περιέχοντα φυσικά και συνθετικά πολυμερή και μία γκάμα άλλων ενδεχομένως τοξικών ουσιών. Η ρύπανση που προέρχεται από την λεύκανση με υπεροξειδίο του υδρογόνου συνήθως δεν είναι σημαντική. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, το πλύσιμο απομακρύνει τις ακαθαρσίες στις πρώτες ύλες, έτσι το μόνο παραπροϊόν της λεύκανσης είναι το νερό. Οι σημαντικότερες πηγές ρύπανσης κατά την λεύκανση σχετίζονται με την διαχείριση των χημικών και του νερού, καθώς επίσης και με το υψηλό pH. Τα απόβλητα που παράγονται στο στάδιο του φινιρίσματος χαρακτηρίζονται από χαμηλή επιβάρυνση σε οργανικό φορτίο. Η ποσότητα και η ποιότητα των υγρών αποβλήτων διαφοροποιούνται σημαντικά ανάλογα με την παραγωγική διαδικασία και τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιεί κάθε επιχείρηση.

Ο πίνακας 2.3 παρουσιάζει τα αποτελέσματα μετρήσεων ποιοτικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων, όπως προέκυψαν έπειτα από έρευνα σε μονάδες βαφής – φινιρίσματος κυρίως βαμβακερών πρώτων υλών.

Πίνακας 2.3. Ποιοτικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων βαφείων – φινιριστηρίων βαμβακερών υφασμάτων [20].

Παράμετρος	Τιμές
COD (mg O ₂ /L)	350 - 810
BOD ₅ (mg O ₂ /L)	90 – 260
AOX (mg Cl/L)	0,36
HC (mg/L)	0,5 – 1,2
PH	9,8
T (°C)	27 – 34
NH ₄ (mg /L)	0,6
Οργανικό N (mg/L)	11
Συνολικό N (mg/L)	10
Συνολικός P (mg/L)	2
Cu (mg/L)	0,1 – 0,2
Cr (mg/L)	0,02 – 0,05
Ni (mg/L)	0,05 – 0,35
Zn (mg/L)	0,2

Η ποσότητα και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων ποικίλουν ανάλογα με το είδος των πρώτων υλών (φυσικές, συνθετικές ή σύμμεικτες) που επεξεργάζονται και με το επίπεδο της τεχνολογίας (παλιά, συνηθισμένη ή προχωρημένη) [21], ανάλογα με το είδος του χρώματος και των βοηθητικών χημικών που χρησιμοποιούνται και το είδος του “τελειώματος”. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή αποβλήτων μεγάλης χημικής πολυπλοκότητας και ποικιλίας. Η χημική σύσταση αυτών των αποβλήτων αλλάζει επίσης με γρήγορους ρυθμούς ως αποτέλεσμα της αλλαγής των προτιμήσεων των καταναλωτών [7]. Ενδεικτικά χαρακτηριστικά αποβλήτων υφαντουργίας φαίνονται στον Πίνακα 2.8 [21].

Τα αζωχρώματα χρησιμοποιούνται σε μεγάλο ποσοστό στην υφαντουργική βιομηχανία, διότι προσδίδουν στις ίνες έντονο και λαμπερό χρώμα ενώ συνδυάζουν και μεγάλη φωτοχημική σταθερότητα. Εκτιμάται ότι ένα σημαντικό ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής συνθετικών χρωμάτων (άρα και αζωχρωμάτων) "χάνεται" κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, παραγωγής και επεξεργασίας τους σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, στοιχεία που συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.4) [18].

Πίνακας 2.4. Εκτιμώμενη απώλεια των συνθετικών χρωμάτων κατά την παραγωγή και επεξεργασία τους

Τομείς βιομηχανίας	Παραγωγή (tn)	% Απώλειες		Συνολική απώλεια στο περιβάλλον (tn)
		Παραγωγή	Επεξεργασία	
Υφαντουργικά προϊόντα	360.000	2	10	43.000
Χαρτί/δέρμα	90.000	2	6	7.000
Σύνθεση χρωστικών	150.000	1	1-2	4.000
Λοιπά	40.000	2	10	5.000

Τα υγρά απόβλητα αποτελούν την κυριότερη πηγή αποβλήτων στα βαφεία – φινιριστήρια. Τα λύματα περιλαμβάνουν νερό έκπλυσης από τα στάδια της προετοιμασίας και βαφής, αλκαλικά απόβλητα από την προετοιμασία, υπολείμματα βαφών που περιέχουν μεγάλες ποσότητες άλατος, οξέων ή βάσεων και οργανικό φορτίο (BOD). Η ποσότητα και η ποιότητα των υγρών αποβλήτων διαφοροποιούνται σημαντικά ανάλογα με την παραγωγική διαδικασία και τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιεί κάθε επιχείρηση.

Κατά την διαδικασία της βαφής, σημαντικές ποσότητες χρώματος που δεν αντέδρασαν με το υπόστρωμα, παραμένουν στο απόβλητο. Αυτό συμβαίνει κυρίως στην περίπτωση των χρωμάτων αντίδρασης τα οποία, όπως έχει ήδη αναφερθεί, υπόκεινται σε εκτεταμένη υδρόλυση της δραστικής τους ομάδας με αποτέλεσμα ένα ποσοστό υδρολυμένου χρώματος να μην μπορεί να δεσμευθεί στην ίνα και να παραμείνει στο απόβλητο. Αυτό το ποσοστό κυμαίνεται γύρω στο 30% του αρχικού χρώματος [23]. Το ποσοστό αυτό μεταφράζεται σε μια μέση συγκέντρωση χρώματος 800mg/L [24]. Συνήθως, το 90% αυτής της συγκέντρωσης χρωμάτων αντίδρασης θα παραμείνει ανέπαφη από τις κλασσικές μεθόδους κατεργασίας αποβλήτων και θα διοχετευθεί σε διάφορους υδάτινους αποδέκτες προκαλώντας διάφορα προβλήματα [15].

Σ' ένα τυπικό απόβλητο βαφείου ή υφαντουργείου, η ποσότητα χρώματος που περιέχεται σ' αυτό, είναι υπεύθυνη για το 24-35% του COD και για το 90-95% του χρώματος που εμφανίζει το απόβλητο. Το υπόλοιπο 5-10% του χρώματος οφείλεται στα αιωρούμενα σωματίδια και τα κολλοειδή συστατικά [25]. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι από μέρα σε μέρα ή και κατά τη διάρκεια της μέρας, ανάλογα με τα λουτρά βαφής που χρησιμοποιού-

νται για τις ανάγκες της βιομηχανίας, μεταβάλλεται τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά η σύσταση του αποβλήτου σε χρώμα [26]. Το γεγονός ότι το απόβλητο είναι ουσιαστικά ένα πολύπλοκο διάλυμα χρωμάτων και προσθέτων βαφής, αποδεικνύεται και από την ευρεία απορρόφηση που παρουσιάζει σε μια περιοχή του εγγύς υπεριώδους – ορατού φάσματος (UV-Vis) που κυμαίνεται από 250 ως 600nm [27]. Η ένταση του χρώματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του αποβλήτου [28], το οποίο και αυτό μεταβάλλεται ευρέως. Τιμές που τείνουν στο 2 αλλά ακόμα και το 10 συναντώνται συχνά σε διάφορα απόβλητα βαφείων και υφαντουργείων [29].

Η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου σε τέτοιου είδους απόβλητα είναι υψηλή και από τη στιγμή που η μέτρηση του COD δεν μπορεί να συμπεριλάβει μερικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες αλλά και πολλά αζωχρώματα, η μείωσή του δεν αποτελεί και ταυτόχρονη απόδειξη της απομάκρυνσης του χρώματος. Έτσι εξηγείται και το γεγονός ότι σε πολλές αναφορές παρατηρείται μεγάλος αποχρωματισμός του κατεργασμένου αποβλήτου, ο οποίος όμως δεν συνοδεύεται και από παράλληλη μείωση του COD, όπως συμβαίνει κατά την ανάπτυξη μιας ηλεκτροχημικής μεθόδου [30] και δύο μεθόδων οζονισμού [23, 25].

2.3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΒΑΦΕΙΩΝ ΚΑΙ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΩΝ

Για το χαρακτηρισμό των αποβλήτων που προέρχονται από βαφεία και υφαντουργεία υπάρχουν μια σειρά από περιβαλλοντικές παραμέτρους, οι οποίες δίνουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα του αποβλήτου.

Οι παράμετροι που μπορούν να εξεταστούν σε ένα απόβλητο είναι:

- ☞ Το Βιοχημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand-BOD)
- ☞ Το Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand-COD)
- ☞ Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC)
- ☞ Το pH
- ☞ Η Θερμοκρασία (T)
- ☞ Το Ολικό άζωτο (Total Nitrogen)
- ☞ Τα Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (Total Suspended Solids – TSS)
- ☞ Η απορρόφηση χρώματος σε συγκεκριμένα μήκη κύματος
- ☞ Τα χλωριούχα
- ☞ Τα υποχλωριώδη
- ☞ Διάφορα τοξικά μέταλλα, όπως ο υδράργυρος, το κάδμιο και το αρσενικό
- ☞ Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-PAH's)

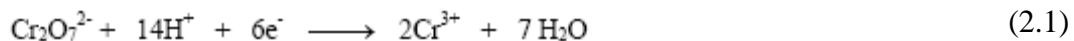
- ☞ Πολυαλογονομένοι υδρογονάνθρακες (Polyalogenated Hydrocarbons)
- ☞ Αρωματικές αμίνες

Παρακάτω, περιγράφονται, εν συντομία, οι σημαντικότερες παράμετροι που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

► Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand – COD)

Είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών ενός αποβλήτου σε CO₂ και H₂O από ισχυρό οξειδωτικό μέσο, διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇), σε όξινες συνθήκες. Κατά τον προσδιορισμό του COD οξειδώνονται όλες οι οργανικές ενώσεις, ανεξαρτήτως από το εάν είναι βιολογικά διασπώμενες. Ο προσδιορισμός του COD έχει ιδιαίτερη σημασία για απόβλητα που περιέχουν τοξικές ουσίες, οι οποίες νεκρώνουν τους μικροοργανισμούς και καθιστούν αδύνατο τον προσδιορισμό το BOD. Έτσι μόνο με τον προσδιορισμό του COD ή τον προσδιορισμό του ολικού άνθρακα, μπορεί να προσδιοριστεί η ολική φόρτιση σε οργανικές ενώσεις ενός τοξικού αποβλήτου.

Το K₂Cr₂O₇ δρα ως οξειδωτικό σύμφωνα με την ημιαντίδραση:



Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg O₂/L νερού. Το προσδιοριζόμενο δείγμα δεν πρέπει να περιέχει περισσότερο από 2 g/L χλωριούχων ιόντων, επειδή οξειδώνονται σε χλώριο και καταναλώνουν διχρωμικό κάλιο. Το COD χρησιμοποιείται και αυτό ευρύτατα, ιδιαίτερα για βιομηχανικά απόβλητα, σαν παράμετρος ρύπανσης [31].

► Ολικός οργανικός άνθρακας – TOC

Εκτός από το οξυγόνο χρησιμοποιείται και ο ολικός οργανικός άνθρακας ως μέτρο της συγκέντρωσης των οργανικών συστατικών ενός αποβλήτου, επειδή είναι το κύριο συστατικό τους και η βασική πηγή απαίτησης οξυγόνου. Η τιμή TOC εκφράζει την ολική φόρτιση των νερών σε οργανικές ενώσεις και μετριέται σε mg C / L νερού. Το TOC βασίζεται στη μέτρηση του CO₂ που παράγεται κατά την πλήρη οξείδωση του άνθρακα των οργανικών ενώσεων σε υψηλή θερμοκρασία με παρουσία καταλύτη. Το δείγμα εισάγεται σε ειδικό

κό σωλήνα γεμάτο αδρανές αέριο, ο σωλήνας θερμαίνεται και το νερό εξατμίζεται. Στη συνέχεια διαβιβάζεται ρεύμα οξυγόνου και η οργανική ύλη οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο και προσδιορίζεται με ειδικό αναλυτή [32].

► Απορρόφηση χρώματος σε συγκεκριμένα μήκη κύματος

Η ποσοτική εκτίμηση της απορρόφησης χρώματος σε ορισμένα μήκη κύματος γίνεται με κατάλληλες αναλυτικές ενόργανες διατάξεις, τα φασματοφωτόμετρα υπεριώδους ορατού (UV – Vis). Σήμερα τα σύγχρονα φασματοφωτόμετρα είναι διπλής δέσμης, δηλαδή η σύγκριση της απορρόφησης του δείγματος με την απορρόφηση του διαλύματος αναφοράς γίνεται ταυτόχρονα κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Ο χρωματισμός του αποβλήτου ελέγχεται είτε με τη μέτρηση της απορρόφησης σε συγκεκριμένα μήκη κύματος είτε με τη σάρωση και λήψη του φάσματος στην εγγύς υπεριώδη - ορατή περιοχή.

Τα αποτελέσματα της απορρόφησης μπορούν να εκφραστούν με διάφορες κλίμακες (ADMI units, τιμές DFZ), όλες όμως στηρίζονται στις μονάδες απορρόφησης (absorption units-AU) για κυψελίδα συγκεκριμένου πάχους. Η μέτρηση της απορρόφησης στηρίζεται στο γνωστό νόμο του Beer, κατά τον οποίο η απορρόφηση (A) μονοχρωματικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ισχύ I_0 σε διάλυμα, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης (C) της ουσίας ή των ουσιών που υπάρχουν στο διάλυμα και του πάχους της διαδρομής (d) της ακτινοβολίας διαμέσου του διαλύματος.

$$A = \epsilon C d \quad (2.2)$$

Όπου: $A = -\log I/I_0 = -\log T$

$T = I/I_0 =$ Οπτική διαπερατότητα

$I =$ Ισχύς εξερχόμενης ακτινοβολίας

$I_0 =$ Ισχύς προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$\epsilon =$ Μοριακός συντελεστής απορρόφησης

Απαραίτητη προϋπόθεση για σωστές μετρήσεις είναι η πληρέστερη απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων, που τυχόν υπάρχουν στο δείγμα, είτε με φυγοκέντριση είτε με διήθηση του δείγματος πριν την λήψη της μέτρησης [35].

► pH, Θερμοκρασία

Πρόκειται για δύο πολύ σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες που επηρεάζουν άμεσα τους υδάτινους αποδέκτες στους οποίους καταλήγουν τα απόβλητα. Από το pH εξαρτάται

πλήθος φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στα υδάτινα οικοσυστήματα και αυξομειώσεις του δημιουργούν ανεπιθύμητες καταστάσεις. Επιπροσθέτως, το pH, επηρεάζει όλες σχεδόν τις υπάρχουσες μεθόδους κατεργασίας αποβλήτων και όταν η τιμή του βρίσκεται εκτός νομοθετικών ορίων (6.0-9.0), προκαλεί σοβαρά προβλήματα φθοράς σε σωληνώσεις και μηχανολογικό εξοπλισμό, ενώ παράλληλα λαμβάνουν μέρος πλήθος ανεπιθύμητων αντιδράσεων λόγω του ισχυρού όξινου ή αλκαλικού περιβάλλοντος. Η θερμοκρασία αποτελεί επίσης σημαντική περιβαλλοντική παράμετρο. Υπερθέρμανση των υδάτινων αποδεκτών, οδηγεί σε ποικίλες ανωμαλίες στις φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες των υδάτινων οικοσυστημάτων όπως η φωτοσύνθεση και η αναπνοή. Επίσης αυξημένη θερμοκρασία σε επιφανειακά νερά, κυρίως στάσιμα, όπως οι λίμνες και τα έλη, προκαλεί αύξηση της μικροβιακής μόλυνσης. Ως εκ τούτου, απόβλητα τα οποία διοχετεύονται σε υδάτινους αποδέκτες με στάσιμα νερά, θα πρέπει οπωσδήποτε να έχουν την κατάλληλη θερμοκρασία περιβάλλοντος (20-25⁰C).

2.4. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΚΑΙ ΟΡΙΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Όσον αφορά τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των χρωστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα, δεν υπάρχουν καθορισμένα όρια από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) αλλά κάθε χώρα έχει θεσπίσει κάποια όρια ανάλογα με τον τελικό αποδέκτη των αποβλήτων. Από την Ευρωπαϊκή Ένωση ανακοινώνονται κατά καιρούς Οδηγίες (Directives), με κύριο περιεχόμενο τη θεσμοθέτηση ορίων στις επιτρεπόμενες τιμές των κυριότερων παραμέτρων που χαρακτηρίζουν ένα απόβλητο. Αυτές οι παράμετροι είτε είναι μακροσκοπικές (χρώμα, pH, θερμοκρασία, θολρότητα, ολικό άζωτο, ολικός οργανικός άνθρακας κ.ά) είτε αφορούν συγκεντρώσεις συγκεκριμένων στοιχείων και ουσιών (πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, αρσενικό, υδράργυρος, κ.α). Τέτοιες οδηγίες είναι ο Κανονισμός 1907/2006/ΕΚ για την καταχώριση, αξιολόγηση, αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) καθώς και για την ίδρυση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων και η Οδηγία 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα. Σύμφωνα με τον Κανονισμό 1907/2006/ΕΚ αζωχρώματα που ενδέχεται να απελευθερώνουν, με αναγωγική διάσπαση μιας ή περισσότερων αζω-ομάδων, μια ή περισσότερες από τις αρωματικές αμίνες που αναφέρονται στον κανονισμό, σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις (>30 ppm) στα τελικά προϊόντα ή στα χρωματισμένα τους μέρη, δεν χρησιμοποιούνται σε κλωστοϋφαντουργικά και δερμάτινα προϊόντα τα οποία ενδέχεται να έλθουν σε άμεση και παρατεταμένη επαφή με το δέρμα ή τη στοματική κοιλότητα.

Επίσης στον ίδιο κανονισμό αναφέρονται αζωχρώματα, τα οποία δεν πρέπει να διατίθενται στην αγορά ή να μην χρησιμοποιούνται για τη βαφή κλωστοϋφαντουργικών και δερμάτινων προϊόντων ως ουσία ή συστατικό παρασκευασμάτων σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,1 % κατά βάρος. Οι προτεινόμενες μέθοδοι δοκιμής, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση, είναι η CEN ISO/TS 17234:2003 για τον προσδιορισμό ορισμένων αζωχρωστικών ουσιών σε βαμμένο δέρμα και η EN 14362-1:2003 για τον προσδιορισμό ορισμένων αρωματικών αμινών που προέρχονται από αζωχρωστικές ουσίες. Σε κάθε χώρα υπάρχουν υπηρεσίες προστασίας του περιβάλλοντος (Environmental Protection Agencies), οι οποίες υποχρεούνται να εφαρμόσουν την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία περί Περιβάλλοντος, με κύριο περιεχόμενο τη θεσμοθέτηση ορίων στις επιτρεπόμενες τιμές των κυριότερων παραμέτρων που χαρακτηρίζουν ένα απόβλητο. Αυτές οι παράμετροι είτε είναι μακροσκοπικές (χρώμα, pH, θερμοκρασία κ.ά), είτε αφορούν συγκεντρώσεις συγκεκριμένων στοιχείων και ουσιών (πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες κ.ά). Επιπροσθέτως, από το 1974 ιδρύθηκε και λειτουργεί ο Διεθνής Οικολογικός και Τοξικολογικός Οργανισμός της Βιομηχανίας σύνθεσης Χρωμάτων (Ecological and Toxicological Association of the Dyeing Industry-ETAD), με κύριο πεδίο δράσης την τοξικολογική επίδραση των χρωμάτων και των ενδιαμέσων προϊόντων τους, στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία [4]. Στην Ελλάδα, οι όροι που διέπουν τη θέσπιση ορίων των ρύπων (λυμάτων και αποβλήτων) σε οποιοδήποτε φυσικό αποδέκτη (λίμνη, ποτάμι, χείμαρρο ή και θαλάσσιο κόλπο) προσδιορίζονται με επιμέρους νομαρχιακές ή διανομαρχιακές αποφάσεις ανάλογα με την ιδιαιτερότητα της περιοχής. Πιο συγκεκριμένα, οι όροι που διέπουν τη διάθεση των αποβλήτων εντοπίζονται σε χαρακτηριστικές ποιοτικές παραμέτρους των υγρών αποβλήτων. Για την κατηγορία των βιομηχανικών εγκαταστάσεων υφαντουργείων, αυτές οι παράμετροι είναι: βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), χρώμα, θειούχα, θερμοκρασία και μικροβιολογικό φορτίο (Δ.Υ./22374/91/94).

Υπάρχουν δύο τρόποι για τον ορισμό ορίων στην ανώτατη επιτρεπόμενη ποσότητα χρώματος σ' έναν υδάτινο αποδέκτη.

- ❖ Για κάθε χρώμα ξεχωριστά
- ❖ Απορρόφηση χρώματος σε συγκεκριμένα μήκη κύματος

Ο πρώτος τρόπος είναι προβληματικός τόσο λόγω του μεγάλου φάσματος των χρωμάτων όσο και με την έννοια ότι κάθε χρώμα για την ίδια συγκέντρωση παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά στο περιβάλλον σε ότι αφορά την ένταση του χρώματος, την τοξικότητά του και άλλες παραμέτρους. Ο δεύτερος τρόπος είναι περισσότερο πρακτικός και μπορεί ευκο-

λότερα να εφαρμοστεί σε ευρεία κλίμακα, ωστόσο στη σωστή εκτίμηση της απορρόφησης υπεισέρχονται παράμετροι όπως η διαλυτότητα του χρώματος, το βάθος του υδάτινου αποδέκτη, η απορρόφηση υποβάθρου που οφείλεται στο φυσικό χρωματισμό του ίδιου του αποδέκτη και τα αιωρούμενα στερεά. Η μέτρηση της απορρόφησης χρώματος σ' ένα μόνο μήκος κύματος σίγουρα δεν μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την ένταση χρώματος ενός πολύπλοκου αποβλήτου. Για το λόγο αυτό, η μέτρηση της απορρόφησης γίνεται σε όλο το εύρος της ορατής περιοχής του φάσματος. Εκτός από την απορρόφηση, έχουν προταθεί και άλλες κλίμακες μέτρησης της έντασης χρώματος με κυριότερη τη μέθοδο ADMI (American Dye Manufacturer Institute) και τη γερμανική κλίμακα τιμών απορρόφησης (τιμές DFZ). Και οι δύο στηρίζονται φυσικά στην απορρόφηση σε διάφορα μήκη κύματος στην ορατή περιοχή του φάσματος. Ενδεικτικά τα όρια απορρόφησης στη Γερμανία εκφράζονται με την κλίμακα των τιμών DFZ όπου:

$$DFZ=A (1000)/d \quad (2.3)$$

A= απορρόφηση

d= πάχος της κυψελίδας του οργάνου σε mm

Τα όρια απορρόφησης για τρία επιλεγμένα μήκη κύματος είναι [23]:

$$\text{☞ } 436\text{nm (κίτρινο)} \rightarrow 7\text{ m}^{-1}$$

$$\text{☞ } 525\text{nm (κόκκινο)} \rightarrow 5\text{ m}^{-1}$$

$$\text{☞ } 620\text{nm (μπλε)} \rightarrow 3\text{ m}^{-1}$$

Η τάση που επικρατεί γενικότερα στις αναπτυσσόμενες βιομηχανικά χώρες, είναι η συνεχής μείωση των ανώτατων επιτρεπτών ορίων όχι μόνο για την απορρόφηση του χρώματος στα απόβλητα αλλά και για όλες τις άλλες περιβαλλοντικές παραμέτρους που χαρακτηρίζουν ένα απόβλητο. Η παραπάνω τάση επιβάλλεται κυρίως από την ολοένα αυξανόμενη απαίτηση της κοινωνίας για σταδιακή αναβάθμιση του περιβάλλοντος σαν συνέπεια της εκτεταμένης υποβάθμισης που έχει υποστεί τις τελευταίες δεκαετίες. Μπορεί η ρύπανση που προκαλούν τα χρώματα να θεωρείται κατ' αρχήν αισθητικό πρόβλημα χωρίς αυξημένη τοξική συμπεριφορά, όμως η γενικότερη υποβάθμιση που προκαλούν στους υδάτινους αποδέκτες σε συνδυασμό με την αυξημένη τοξικότητα πολλών ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων διάσπασης, επιβάλλουν την όσο το δυνατόν πληρέστερη απομάκρυνσή τους από το περιβάλλον.

2.5. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Εκτιμάται ότι ένα σημαντικό ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής συνθετικών χρωμάτων "χάνεται" κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, παραγωγής και επεξεργασία τους σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας [4]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την επιβάρυνση του περιβάλλοντος συνολικά με περίπου 128 τόνους / ημέρα τέτοιων βιομηχανικών αποβλήτων. Οι δύο βασικότερες πηγές περιβαλλοντικής επιβάρυνσης είναι η υφαντουργική βιομηχανία και η βιομηχανία παραγωγής χρωμάτων. Επίσης, απελευθερώνονται από βιομηχανίες τροφίμων, καλλυντικών, φαρμακευτικών προϊόντων, χαρτιού και δέρματος. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των αζωχρωμάτων γίνονται ιδιαίτερα αντιληπτές σε περιοχές όπου υπάρχει μεγάλη συσσώρευση βαφείων και υφαντουργείων. Οι βιομηχανίες αυτές, συγκεντρώνονται σε περιοχές όπου υπάρχει εύκολη πρόσβαση σε μαλακό νερό για την καλύτερη δυνατή βαφή καθώς και υδάτινοι αποδέκτες για εύκολη διάθεση των αποβλήτων τους. Ακόμη και σήμερα παρόλο που έχουν εκλείψει σε μεγάλο βαθμό οι παραπάνω λόγοι, η υφαντουργία εξακολουθεί να αναπτύσσεται κατά τον ίδιο τρόπο κυρίως για οικονομικούς λόγους και για εκμετάλλευση του ήδη υπάρχοντος εξειδικευμένου εργατικού δυναμικού στις περιοχές αυτές. Έτσι, πολλά ποτάμια και λίμνες που βρίσκονται σε τέτοιες περιοχές εντατικής λειτουργίας υφαντουργείων και βαφείων, υφίστανται πραγματικά τεράστια χημική επιβάρυνση από τα απόβλητα τα οποία σε πολλές περιπτώσεις διοχετεύονται χωρίς οποιαδήποτε στοιχειώδη αραίωση. Το σημαντικότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα των "χρωματισμένων" αποβλήτων είναι η απομάκρυνση των χρωστικών ουσιών από το νερό. Η συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας στο νερό πρέπει να είναι κάτω από 1 ppm, πολύ χαμηλότερα από οποιαδήποτε άλλο παραπροϊόν στα υδατικά απόβλητα. Ακόμα και αυτή η συγκέντρωση της χρωστικής, μπορεί να προκαλέσει ένα ελαφρό χρωματισμό στο νερό.

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η ύπαρξη χρώματος σε λίμνες, ποτάμια και θάλασσες, αποτελεί κυρίως αισθητικό πρόβλημα και όχι οικοτοξικό. Εντούτοις, η ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων συνθετικών οργανικών μεγαλομορίων, όπως είναι τα αζωχρώματα, σε υδάτινους αποδέκτες προκαλεί μια σειρά από προβλήματα τα οποία σχετίζονται με την γενικότερη περιβαλλοντική υποβάθμιση και με την τοξικότητα που παρουσιάζουν στους έμβιους οργανισμούς.

2.5.1. Περιβαλλοντική Υποβάθμιση

Τα σημαντικότερα προβλήματα που δημιουργεί η διάθεση των αζωχρωμάτων-χρωμάτων με τα υγρά απόβλητα είναι τα εξής:

⊗ Αισθητική υποβάθμιση του περιβάλλοντος

Ένας υδάτινος αποδέκτης με χρωματισμένα νερά αποτελεί σίγουρα κάτι το αποκρουστικό για κάθε άνθρωπο, το πλεονέκτημα όμως αυτής της ρύπανσης είναι το γεγονός ότι είναι ορατή. Ακόμα και 1 mg L^{-1} συγκέντρωση χρώματος μπορεί να προκαλέσει χρωματισμό.

⊗ Έντονες και/ή μακροχρόνιες επιδράσεις στους εκτιθέμενους υδρόβιους οργανισμούς

Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων των χρωμάτων μπορούν να προκαλέσουν έντονες και/ή μακροχρόνιες επιδράσεις στους εκτιθέμενους υδρόβιους οργανισμούς ακόμη και τοξικότητα στα ψάρια και στους μικροοργανισμούς.

⊗ Παρεμπόδιση της φωτοσύνθεσης

Τα αζωχρώματα απορροφούν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, παρεμποδίζοντας τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Έμμεσα λοιπόν, διαταράσσουν την τροφική αλυσίδα του οικοσυστήματος, ενώ ταυτόχρονα, προκαλούν διαταραχές στην θερμοκρασιακή ισορροπία μεταξύ ατμόσφαιρας και βυθού, γεγονός που επίσης επηρεάζει την ομαλή ανάπτυξη του οικοσυστήματος.

⊗ Μη επαρκής οξυγόνωση των νερών

Διάφορες κατηγορίες δυσδιάλυτων χρωμάτων δημιουργούν κηλίδες στην επιφάνεια των λιμνών, διαμορφώνοντας αναερόβιες συνθήκες, απαγορευτικές για την επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών. Επιπλέον κατακάθονται στον βυθό λιμνών και ποταμών αλλοιώνοντας τη φυσική σύστασή του.

⊗ Ευτροφισμός

Η εμφάνιση ευτροφισμού οφείλεται στα αζωχρώματα, ως πηγή αζώτου, αλλά κυρίως στις υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων που χρησιμοποιούνται ως βοηθητικά βαφής, όπως τα φωσφορικά άλατα (PO_4^{-3}). Το φαινόμενο αυτό διαταράσσει την ισορροπία της τροφικής αλυσίδας, διότι προκαλεί ανεξέλεγκτη αύξηση των αυτότροφων οργανισμών όπως τα άλγη, τα οποία με τη σειρά τους παρεμποδίζουν την ανάπτυξη άλλων οργανισμών. Η αυξημένη ανάπτυξη τέτοιων οργανισμών σε συνδυασμό με την αποικοδόμηση των νεκρών οργανισμών που κατακάθονται στον βυθό, προκαλούν μείωση του οξυγόνου στον υδάτινο αποδέκτη και σε προχωρημένες περιπτώσεις εμφανίζο-

νται αναερόβιες διασπάσεις που προκαλούν δυσοσμία, υψηλή θολερότητα των νερών και εν τέλει δημιουργία υψηλών ποσοτήτων λάσπης.

2.5.2. Τοξικότητα

Οι τοξικές επιδράσεις στο περιβάλλον και στον άνθρωπο, που προέρχονται από τη διάθεση των χρωμάτων και των προϊόντων μεταβολισμού τους, δεν αποτελεί νέο θέμα. Η τοξικότητα ορισμένων αζωχρωμάτων είναι γνωστή εδώ και πολλές δεκαετίες. Για παράδειγμα, οι καρκινογόνες ιδιότητες του Κίτρινου του Βουτύρου και ορισμένων δισαζω- και πολυαζω- παραγώγων της βενζιδίνης, (όπως Ερυθρό του Κονγκό) είναι γνωστές εδώ και 50 χρόνια. Επίσης, είναι γνωστές οι καρκινογόνες ιδιότητες και της ίδιας της βενζιδίνης, ως πρώτη ύλης σύνθεσης αζωχρωμάτων. Από το 1895 αυξανόμενοι ρυθμοί εμφάνισης καρκίνου παρατηρήθηκαν σε εργάτες που εμπλέκονταν στις διεργασίες παραγωγής χρωμάτων. Από τότε, πολλές μελέτες έχουν γίνει που αποδεικνύουν την τοξικότητα των αζωχρωμάτων. Ήδη από τη δεκαετία του '50, αποδείχθηκε η καρκινογόνος δράση της βενζιδίνης κατά την διάρκεια επιδημιολογικών ερευνών, που πραγματοποιούνταν σε εργάτες οι οποίοι έρχονταν σε επαφή με την ουσία και οι οποίες έδειξαν αυξημένα ποσοστά κακοηθών κυστών [36]. Φυσικά, το γεγονός ότι η ίδια η βενζιδίνη είναι καρκινογόνος, δεν σημαίνει ότι και όλα τα αζωχρώματα που συντίθενται από τη δισ-διαζωτωμένη βενζιδίνη έχουν την ίδια ιδιότητα. Ωστόσο, είναι γνωστό από το 1935 ότι οι αζωενώσεις ανάγονται στην πεπτική οδό και στο ήπαρ σε αμινοενώσεις. Συνεπώς, έστω και έμμεσα, τα δισ-αζωχρώματα που συντίθενται από τη δισ- διαζωτωμένη βενζιδίνη, είναι καρκινογόνα. Για το λόγο αυτό, αζωχρώματα παράγωγα της βενζιδίνης δεν παρασκευάζονται πλέον. Τα ανάλογα πιγμέντα έχουν απαγορευτεί επίσης. Τα συγκεκριμένα πιγμέντα είναι αδύνατον να αναχθούν στην πεπτική οδό και έτσι δεν εμφανίζουν καρκινογόνες ιδιότητες. Όμως η σύνθεσή τους θα εξέθετε το εργατικό δυναμικό στη βενζιδίνη. Ένα άλλο καρκινογόνο ενδιάμεσο προϊόν είναι η 2-Ναφθυλαμίνη, η οποία χρησιμοποιούταν για τη σύνθεση άλλων ναφθαλινικών παραγώγων όπως το Ι-οξύ, αλλά και ως συζευκτικό μέσο για την σύνθεση μονοαζωχρωμάτων [4]. Σήμερα, το Ι-οξύ παρασκευάζεται με άλλες συνθετικές οδούς που αποφεύγουν την 2-ναφθυλαμίνη, ενώ σαν συζευκτικό μέσο χρησιμοποιείται το 2-ναφθυλαμινο-1-σουλφονικό οξύ. Για την εκτίμηση των κινδύνων που προκαλούν τα χρώματα, σχετικά με την τοξικότητα τους και τις χρόνιες επιδράσεις στον άνθρωπο, έχουν συσταθεί δυο οργανισμοί, ο American Dye Manufacturer Institute (*ADMI*) και ο Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry (*ETAD*). Σύμφωνα

με έρευνα που πραγματοποίησε ο οργανισμός ETAD, από τα 4461 χρώματα που εξετάστηκαν μόνο τα 44 παρουσίασαν $LD_{50} < 250 \text{ mg/kg}$, ενώ τα υπόλοιπα αποδείχτηκαν μη τοξικά ($LD_{50} > 5 \text{ g/kg}$). Ανάμεσα στα 44 πιο τοξικά χρώματα τα περισσότερα ήταν διαζωχρώματα και κατιονικά χρώματα [4]. Σε άλλη έρευνα της ίδιας εταιρίας, για την τοξικότητα των χρωμάτων στα ψάρια, αποδείχτηκε ότι το 98% των χρωμάτων παρουσιάζει $LD_{50} > 1 \text{ mg L}^{-1}$ και το 59% $LD_{50} > 100 \text{ mg L}^{-1}$ [37].

Ωστόσο, όπως έχει ήδη προαναφερθεί, σε πολλές περιοχές στις οποίες δραστηριοποιείται μεγάλος αριθμός βαφείων και υφαντουργείων, οι συγκεντρώσεις χρώματος μπορεί να ανέλθουν πολύ ψηλότερα από τα 500 mg L^{-1} .

Τρίτη έρευνα που διενεργήθηκε επίσης από την ETAD, εξέτασε τις επιπτώσεις που έχουν τα χρώματα όταν εισέλθουν σε μια βιολογική κατεργασία, στα βακτήρια των αποβλήτων. Από τα 200 χρώματα που ελέγχθηκαν, μόλις τα 18 προκάλεσαν μείωση της ικανότητας βιολογικού καθαρισμού και ήταν όλα βασικά χρώματα [38].

Σύμφωνα με τις παραπάνω έρευνες, αλλά και από άλλες ερευνητικές εργασίες [39, 40, 41] συμπεραίνεται ότι τα εμπορικά χρώματα δεν πρέπει να θεωρούνται γενικά επικίνδυνες χημικές ουσίες με εξαίρεση τα χρώματα βενζιδίνης και μερικά κατιονικά χρώματα. Ειδικά ο τύπος των τριφαινυλομεθανικών κατιονικών χρωμάτων βρέθηκε ότι είναι ιδιαίτερα τοξικός. Η βενζιδίνη και τα παράγωγα της βρέθηκαν ότι είναι τοξικές και καρκινογόνες τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα θηλαστικά. Διακρίνουμε δύο κατηγορίες των αζωχρωμάτων, τις διαλυτές στο νερό και τις μη διαλυτές. Έχει αναφερθεί ότι οι μεν πρώτες αποικοδομούνται από εντερικούς μικροοργανισμούς (intestinal microflora) στο γαστρεντερικό σύστημα [42, 43, 44], οι δε δεύτερες μεταβολίζονται παρουσία ενζύμων (azoreductase) που υπάρχουν στο συκώτι [45]. Τα προϊόντα μεταβολισμού αρκετών χρωστικών ουσιών έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή αρωματικών αμινών. Τόσο για τις ίδιες τις χρωστικές όσο και για τα προϊόντα βιοαποικοδόμησης τους, έχει αναφερθεί ότι μερικές από αυτές προκαλούν ηπατοκαρκίνωμα και καρκίνο της κύστης στους ανθρώπους, καθώς και άλλες ανωμαλίες στα εντερικά επιθήλια κύτταρα των ποντικών [46, 47].

Οι υποκατεστημένοι βενζολικοί και ναφθυλενικοί δακτύλιοι που πιθανά προκύπτουν ως ενδιάμεσα παραπροϊόντα (κυρίως αρωματικές αμίνες) από τη διάσπαση των αρχικών μορίων αζωχρωμάτων έχουν εντοπιστεί και έχουν καταταγεί στα καρκινογόνα υλικά. [48].

Μέχρι και σήμερα η έρευνα για την τοξική συμπεριφορά όχι μόνο των χρωμάτων αλλά και των προϊόντων μεταβολισμού τους όπως επίσης και των προσθέτων που χρησιμοποιούνται στα διάφορα λουτρά βαφής, είναι ιδιαίτερα έντονη [49-56]. Το κύριο ενδιαφέ-

ρον της σύγχρονης έρευνας στρέφεται στα χρώματα αντίδρασης, προφανώς διότι είναι τα πλέον διαδεδομένα [49-51, 57].

Ιδιαίτερη έρευνα έχει γίνει για το αζώχρωμα αντίδρασης Reactive Black 5, το οποίο είναι ένα από τα χρώματα που διερευνάται στην παρούσα διατριβή [50, 51, 55]. Η τοξικότητα του Reactive Black 5 είναι εμφανώς αυξημένη όταν αυτό βρίσκεται σε υδρολυμένη μορφή (σχήμα 2.2) [49, 50].

Χρώμα	EC ₅₀ (mg Γ ⁻¹)		Τιμή CS (mg Γ ⁻¹)	
	Αρχικό	Υδρολυμένο ^γ	Αρχικό	Υδρολυμένο ^γ
Reactive Black 5	27.5 (4.01) ^β	11.4 (3.68)	1.5 (0.33)	0.7 (0.05)
Reactive Black 5 ^α (<i>E. faecalis</i>)	0.7 (0.09)	0.2 (0.03)	1.4 (0.16)	1.3 (0.27)
Reactive Black 5 (<i>C. butyricum</i>)	2.2 (0.71)	0.3 (0.01)	0.6 (0.26)	0.8 (0.34)
Reactive Black 5 (θειοθειικό νάτριο)	4.9 (1.45)	0.2 (0.09)	0.6 (0.37)	0.6 (0.23)

^α αποχρωματισμός υπό αναερόβια χώνεψη με τη χρήση των βακτηριακών στελεχών *E. faecalis* και *C. butyricum* καθώς και με χημική αναγωγή χρησιμοποιώντας θειοθειικό νάτριο

^β τιμές τυπικής απόκλισης

^γ η υδρόλυση γίνεται με βρασμό σε pH=11(NaOH) για 3h και μετέπειτα ουδετεροποίηση

Σχήμα 2.2. Τοξικότητα και γονιδιακή τοξικότητα του Reactive Black 5.

Στον σχήμα αναφέρονται οι τιμές της τοξικότητας (EC50) και της γονιδιακής τοξικότητας (τιμή CS). Η τοξικότητα EC50 (exposure concentration), αναφέρεται στην συγκέντρωση του χρώματος που είναι ικανή να προκαλέσει 50% μείωση της ικανότητας βιοφωταύγειας του φωταυγούς βακτηρίου *V. Fischeri*, μετά από έκθεση 5 λεπτών. Η γονιδιακή τοξικότητα CS (coefficient of survival), αναφέρεται στο λόγο βιωσιμότητας ατελούς μεταλλαγμένου DNA προς τέλειου μη μεταλλαγμένου DNA του βακτηριακού στελέχους *Escherichia Coli*, κατά την έκθεση σε συγκέντρωση χρώματος ίση με 100 mg/L. Τιμές μικρότερες του 0,3, υποδεικνύουν γονιδιακή τοξικότητα, τιμές μεταξύ 0,3-0,75, υποδεικνύουν ασθενή γονιδιακή τοξικότητα ενώ τιμές μεγαλύτερες του 0,75 υποδεικνύουν έλλειψη τοξικότητας. Παρατηρείται ότι στην περίπτωση του υδρολυμένου χρώματος, η τοξικότητα και η γονιδιακή τοξικότητα είναι αυξημένες σε σχέση με το μη υδρολυμένο χρώμα ως συνέπεια της μείωσης τόσο της τιμής EC50, όσο και της τιμής CS κατά περίπου 50%. Το πιο σημαντικό όμως είναι πως και με τους τρεις τρόπους αποχρωματισμού, παράγεται τοξικότερο απόβλητο από το αρχικό με τις τιμές EC50 να μειώνονται ως και 40 φορές. Περαιτέρω διερεύ-

νηση της τοξικότητας ενός συνθετικού αποβλήτου που περιέχει υδρολυμένο χρώμα (Reactive Black 5), έδειξε ότι υπό αερόβιες συνθήκες κατεργασίας, η τοξικότητα του τελικού αποβλήτου μειώνεται εντυπωσιακά σε σχέση με την τοξικότητα συνθετικού αποβλήτου που δεν περιέχει υδρολυμένο χρώμα [49].

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι σε ένα τυπικό απόβλητο βαφείου περιέχεται υψηλή συγκέντρωση χλωριούχων, σαν συνέπεια της χρήσης χλωριούχου νατρίου ως προσθέτου βαφής, η ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων αλογονωμένων αρωματικών ενώσεων σε κατεργασμένα απόβλητα βαφείων, πρέπει να θεωρείται πιθανή. Είναι γνωστό ότι παράγωγα συγκεκριμένων κατηγοριών όπως τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), τα πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (PCDFs), οι πολυχλωριωμένες διβενζο-π-διοξίνες (PCDDs) και τα πολυχλωριωμένα ναφθαλένια (PCNs) προκαλούν πορφύρα, χλωρακμή, εμβρυϊκή τοξικότητα και τερατογένεση.

Η ύπαρξη του δεσμού C-Cl προσδίδει στις συγκεκριμένες ενώσεις αυξημένη σταθερότητα σε σχέση με τα υδρογονωμένα παράγωγα, αυξάνοντας έτσι την τοξικότητά τους, διότι η τοξικότητα προκαλείται από τις καθαυτές ενώσεις και όχι από προϊόντα μεταβολισμού τους.. Επίσης αύξηση της αλογόνωσης και του αριθμού των βενζολίων προκαλεί μείωση της υδατοδιαλυτότητας με παράλληλη αύξηση της ικανότητας βιοσυσσώρευσης σε λιπώδεις ιστούς [58].

Συμπερασματικά, θα πρέπει να τονιστεί ότι για να καταστεί δυνατή η ακριβής εκτίμηση των κινδύνων που μπορεί να προκαλέσουν τόσο τα χρώματα όσο και τα προϊόντα μεταβολισμού τους θα πρέπει να γίνεται καταρχήν όσο είναι δυνατόν ποσοτική αποτίμηση των συγκεκριμένων ενώσεων, με παράλληλο έλεγχο της επίδρασης των εκάστοτε συγκεντρώσεων σε διάφορα υποστρώματα, στα οποία συνυπάρχουν ταυτόχρονα και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την τελική συμπεριφορά των συγκεκριμένων ενώσεων. Για παράδειγμα η επίδραση ενός χρώματος στο οικοσύστημα μιας λίμνης δεν εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωσή του σ' αυτήν αλλά και από την ικανότητα βιοσυσσώρευσης σε ζώοντες οργανισμούς, την πτητικότητά του, την διαλυτότητά του, την αλληλεπίδρασή του με άλλες υπάρχουσες ενώσεις, όπως και από τη χημική σταθερότητά του.

3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εκτός από τους κλασσικούς μηχανισμούς αποικοδόμησης των χρωμάτων (ρόφηση και βιοαποικοδόμηση) έχει αναπτυχθεί μια πληθώρα τεχνολογιών για την κατεργασία αποβλήτων από τα βαφεία και τα υφαντουργία. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι βασικότερες μέθοδοι και τεχνικές που εφαρμόζονται για την κατεργασία αυτών των αποβλήτων. Κάθε μέθοδος έχει τους δικούς της περιορισμούς σχετικά με το κόστος, τη δυνατότητα εφαρμογής, την ευκολία λειτουργίας, τη σταθερότητα, την επίδραση στο περιβάλλον, την παραγωγή ιλύος, την απαίτηση προκατεργασίας και την πολυπλοκότητα χρήσης. Η παραδοσιακή βιολογική κατεργασία με ενεργό ίλυ δεν μπορεί να αποτελέσει λύση για το σύνολο των χρωμάτων και κυρίως για τα υδατοδιαλυτά αζωχρώματα τα οποία αποτελούν και την κύρια κατηγορία χρωμάτων [59-63]. Συνεπώς η ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων κατεργασίας μη βιοαποικοδομήσιμων χρωμάτων είναι αναγκαία. Έτσι εξηγείται και η ραγδαία ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων την τελευταία εικοσαετία. Επίσης, η πολυπλοκότητα και ποικιλότητα της χημικής δομής των χρωμάτων καθιστά δύσκολη την ανάπτυξη μιας τεχνικής για την κατεργασία αποβλήτων που περιέχουν πάσης φύσεως χρώματα.

Απαιτείται η ανάπτυξη τεχνικών εξειδικευμένων σε συγκεκριμένες κατηγορίες χρωμάτων και σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται και συνδυασμός τεχνικών για βέλτιστα αποτελέσματα. Τέλος, θα πρέπει να γίνει σαφές ότι οι τεχνικές που αναπτύσσονται θα πρέπει να έχουν ως στόχο όχι μόνο τον αποχρωματισμό του αποβλήτου, αλλά την πληρέστερη διάσπασή τους σε αβλαβείς ανόργανες ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους και την επίτευξη της αδρανοποίησης και ουδετεροποίησης του αποβλήτου (mineralization), δηλαδή τη μετατροπή του σε CO₂ και N₂.

Πίνακας 3.1. Τεχνικές και μέθοδοι που αναπτύχθηκαν για την κατεργασία αποβλήτων βαφείων και υφαντουργείων.

<i>Τεχνικές</i>	<i>Μέθοδος</i>	<i>Παραδείγματα</i>
Φυσικές	Μεμβρανών	Νανοδιήθηση
	Επίπλευσης	ηλεκτροεπίπλευση
Ηλεκτροχημικές	Οξειδωση / αναγωγή	Ηλεκτροοξειδωση, ηλεκτροκροκιδωση, ηλεκτρο- επίπλευση
Χημικές	Κροκιδωση / Καταβύθιση	Fe/Al/Na ₂ CO ₃ με ή χωρίς πολυμερές
	Χλωρίωση / Οζονισμός	Cl ₂ , NaOCl, όζον
	Προσρόφηση	Ενεργός άνθρακας ή άλλα υλικά χαμηλού κόστους (μπεντονίτης, silica)
	Οξειδωση υγρού αέρα	Υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία
	Οξειδωση με αντιδραστήριο Fenton	H ₂ O ₂ / Fe(II)
	Αναγωγή	Na ₂ S ₂ O ₄
	Ανταλλαγή ιόντων	Ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων
	Εκχύλιση ζεύγους ιόντων	Αμίνες που αντιδρούν με σουλφονικές ομάδες και δημιουργούν συσσωματώματα σε οργανικούς διαλύτες
Φωτοκαταλυτικές	UV, H ₂ O ₂	UV / H ₂ O ₂ , UV / O ₂ , UV / TiO ₂
Βιολογικές	Αναερόβιες / Αερόβιες / Ανοξικές	Ενεργού υλός, μυκήτων (fungi)

3.2. ΦΥΣΙΚΕΣ

Οι κυριότερες φυσικές μέθοδοι κατεργασίας υγρών αποβλήτων είναι η διήθηση με μεμβράνες, η καθίζηση και η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και άλλα υλικά.

Η διήθηση με μεμβράνες περιλαμβάνει τη χρησιμοποίηση ειδικών μεμβρανών διήθησης [64], όπου ανάλογα με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης γίνεται και η κατάταξή τους. Η αντίστροφη όσμωση έχει όριο μοριακού βάρους 1.000, η νανοδιήθηση έχει εύρος 500-15.000, ενώ η υπερδιήθηση 1.000-100.000. Η εφαρμογή των διαφόρων μεθόδων διήθησης στην βιομηχανία επικεντρώνεται κυρίως στην κατεργασία μικρών και περιφερειακών ροών αποβλήτου το οποίο προορίζεται για ανακύκλωση, με σκοπό τον περιορισμό της δημιουργίας μεγάλου όγκου τελικού αποβλήτου [65]. Παρόλα αυτά, σε κάθε περίπτωση η χρήση των μεμβρανών σε μεγάλη κλίμακα είναι οικονομικά ασύμφορη και για το λόγο αυτόν οι εφαρμογές τους ως κύρια μέθοδος κατεργασίας είναι πολύ περιορισμένες. Χρη-

σιμοποιούνται κυρίως ως δευτερεύοντα τμήματα διαχωρισμού σε κατεργασίες ενεργού ιλύος με προσρόφηση του χρώματος σε ενεργό άνθρακα [66].

Η καθίζηση είναι η φυσική μέθοδος, όπου τα λύματα παραμένουν ορισμένο χρόνο στη δεξαμενή κατακάθισης, ώστε να καθιζάνουν τα αιωρούμενα σωματίδια λόγω της βαρύτητας.

Η προσρόφηση σε άνθρακα είναι η φυσική μέθοδος, όπου τα λύματα διοχετεύονται από φίλτρα ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων και των προϊόντων διάσπασης. Κυρίως προορίζεται για τον αποχρωματισμό αποβλήτων από μη ιονικές αρωματικές έγχρωμες ενώσεις σε ικανοποιητικά ποσοστά. Ωστόσο, το σημαντικότερο μειονέκτημα από τη χρήση τέτοιων συστημάτων είναι το κόστος από την αναγέννηση του ενεργού άνθρακα, διότι η εκρόφηση του δεσμευμένου χρώματος είναι πολύ δύσκολη λόγω των πολύ ισχυρών δεσμών χρώματος – προσροφητικού [67]. Το ίδιο μειονέκτημα παραμένει και κατά τη χρησιμοποίηση ιοντοανταλλακτικών ρητινών για την απομάκρυνση όξινων χρωμάτων, όπου απαιτούνται τρία στάδια αναγέννησης, λόγω των πολύ ισχυρών ιονικών δεσμών μεταξύ χρώματος και ρητίνης [68]. Άλλα υλικά χαμηλού κόστους που χρησιμοποιήθηκαν κατά καιρούς σε διεργασίες προσρόφησης είναι: τύρφη, σκουριά, τέφρα, μπεντονίτης, στερεό υπόστρωμα από φύλλα φοινικιάς, ψίχα ζαχαροκάλαμου, διοξείδιο του πυριτίου (silica), ενεργοποιημένη αλουμίνα, γη διατόμων, φλοιός ρυζιού, μαλλί, κάρβουνο, πριονίδι, άχυρο, πολτός από ζαχαρότευτλα, φύκια, κονιορτοποιημένα κόκαλα, χόμα, μίσχος από καλαμπόκι, άμμος, κόκκινη λάσπη και μανιτάρια. Το πρόβλημα με τα παραπάνω υλικά είναι ότι εξειδικεύονται σε συγκεκριμένα είδη χρωμάτων. Συνεπώς η χρήση τους σε απόβλητα που περιέχουν μίγματα πολλών ειδών χρωμάτων είναι αδύνατη, ενώ και η διαχείρισή τους μετά την κατεργασία είναι προβληματική. Συγκεντρωτικά λοιπόν, οι φυσικές μέθοδοι έχουν συνήθως υψηλό λειτουργικό κόστος, αν και μερικές φορές απομακρύνουν ικανοποιητικά το χρώμα ενώ προκαλούν μεγάλη παραγωγή λάσπης και προβλήματα διάθεσής τους [69].

3.3. ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Οι βιολογικές τεχνικές κατεργασίας αποβλήτων διακρίνονται σε αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες. Οι αερόβιες με τη σειρά τους χωρίζονται σε μεθόδους ενεργούς ιλύος και συστημάτων στηλών με ειδικές μεμβράνες στις οποίες δεσμεύονται οι κατάλληλοι μικροοργανισμοί (αντιδραστήρες βιολογικών μεμβρανών) [70-73]. Οι βιολογικές μέθοδοι θα ήταν ιδανικές μέθοδοι αποχρωματισμού των χρωστικών, εάν τα περισσότερα συνθετικά χρώματα δεν άνηκαν στην κατηγορία των ξενοβιοτικών [74]. Τα φυσικά συστήματα των

μικροοργανισμών στα ποτάμια και στις λίμνες δεν περιέχουν φυσικά ένζυμα που να αποικοδομούν τέτοια σύνθετα οργανικά προϊόντα κάτω από αερόβιες συνθήκες.

Ανάλογα με την μέθοδο χρησιμοποιούνται διάφορα είδη μικροοργανισμών όπως [28]:

- ✓ Δραστικά βακτήρια ή αποκλειστικά αναερόβια βακτήρια όπως *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Clostridium*
- ✓ Αερόβια βακτήρια όπως *Acetobacter*, *Streptomyces*, *Caulobacter*, *Klebsiella*
- ✓ Ζυμομύκητες (Yeast) *Candida zeylanoides*
- ✓ Μύκητες *P. Chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Coriolus Versicolor*
- ✓ Μη ταυτοποιημένα είδη

Η πορεία διάσπασης του οργανικού φορτίου μέσω των βιολογικών αντιδράσεων οδηγεί κυρίως σε CO_2 και N_2 για τις αερόβιες μεθόδους, ενώ στις αναερόβιες οδηγεί κυρίως σε μεθάνιο (65-70%), δευτερευόντως σε CO_2 (30-35%), καθώς και σε μικρές ποσότητες άλλων αερίων όπως H_2S [70]. Δυστυχώς οι παραπάνω μικροοργανισμοί είναι αποτελεσματικοί κυρίως στον αποχρωματισμό των χρωμάτων και μόνο λίγοι από αυτούς μπορούν να διασπάσουν τα χρώματα σε CO_2 και H_2O σε ορισμένες εξαιρετικές περιπτώσεις. Αυτή η ανικανότητα οφείλεται κυρίως στην πολυπλοκότητα των χρωμάτων. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το βαθμό αποχρωματισμού είναι οι υποκατεστημένες ομάδες του μορίου [75] και το μοριακό βάρος [76].

Το κυριότερο συμπέρασμα που εξάγεται από έρευνες σχετικά με τις βιολογικές τεχνικές κατεργασίας αποβλήτων, είναι η μη αποτελεσματική εφαρμογή αερόβιας ή αναερόβιας κατεργασίας ξεχωριστά. Και οι δύο τρόποι κατεργασίας εφαρμόζονται με επιτυχία μόνο σε μεμονωμένες περιπτώσεις, ανάλογα με το χημικό τύπο του χρώματος. Είναι γεγονός ότι η αποικοδομητική ικανότητα των διαφόρων μικροοργανισμών επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του χρώματος με αποτέλεσμα να μειώνεται το εύρος εφαρμογής της βιολογικής κατεργασίας [75-78].

Το σημαντικό πλεονέκτημα της αερόβιας κατεργασίας είναι η σχεδόν πλήρης αδρανοποίηση αποβλήτων που περιέχουν οργανικό φορτίο χαμηλού σχετικά μοριακού βάρους. Η αερόβια κατεργασία, όμως, αδυνατεί να αποχρωματίσει επαρκώς το απόβλητο. Η διάσπαση του αζω-δεσμού δεν είναι πλήρης με αποτέλεσμα το ποσοστό απομάκρυνσης χρώματος να μην υπερβαίνει το 40-60% πλην κάποιων εξαιρέσεων. Συνεπώς, στην περίπτωση των αποβλήτων των χρωμάτων, η αδυναμία «έναρξης» της αποικοδόμησης, οδηγεί σε πολύ φτωχά αποτελέσματα σχετικά με τον αποχρωματισμό και τις τελικές τιμές BOD, COD και TOC.

Από την άλλη πλευρά, η αναερόβια κατεργασία προκαλεί ικανοποιητικό αποχρωματισμό αλλά παράγει τοξικά προϊόντα διάσπασης. Τα ποσοστά αποχρωματισμού φτάνουν μέχρι και το 95% σε ορισμένες περιπτώσεις, ωστόσο το παραγόμενο απόβλητο δεν μπορεί να διατεθεί στο περιβάλλον, διότι αποδεδειγμένα περιέχει μεγάλες ποσότητες τοξικών ουσιών. Στην περίπτωση των αζωχρωμάτων, κύριες τοξικές ουσίες είναι οι αρωματικές αμίνες, ως προϊόντα αναγωγικής διάσπασης [79, 80]. Συνεπώς το κύριο πρόβλημα της αναερόβιας κατεργασίας είναι η αδυναμία συνέχισης και ολοκλήρωσης της αποικοδόμησης μέχρι πλήρους ουδετεροποίησης και αδρανοποίησης με αποτέλεσμα τις υψηλές τιμές COD, BOD και TOC.

Συνοψίζοντας λοιπόν, τα σημαντικότερα μειονεκτήματα των βιολογικών τεχνικών είναι:

- ☞ Οι χαμηλοί βαθμοί αποχρωματισμού (ελάχιστες περιπτώσεις αγγίζουν το 90-95%)
- ☞ Η δημιουργία μεγάλου όγκου λάσπης (ιδιαίτερα κατά την αναερόβια κατεργασία)
- ☞ Η σημαντική εξάρτηση των μικροοργανισμών με τη δομή του χρώματος (μείωση του εύρους εφαρμογής της τεχνικής)
- ☞ Μικρό βέλτιστο εύρος pH και η θερμοκρασία [62, 63]
- ☞ Χρονοβόρες διαδικασίες (διψήφιος αριθμός ημερών κατεργασίας)

Παρόλα τα μειονεκτήματα που ήδη αναφέρθηκαν, οι βιολογικές κατεργασίες αποτελούν τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους κατεργασίας αποβλήτων χρωμάτων, κυρίως διότι έχουν σχετικά χαμηλό κόστος λειτουργίας, χαμηλό πάγιο κόστος, σημαντικά μειωμένες τιμές COD, BOD και TOC όταν λειτουργούν ικανοποιητικά, δεν απαιτούν την προσθήκη χημικών προσθέτων και είναι πολύ σταθερές σε μακροχρόνιες λειτουργίες. Στις σημερινές όμως αυστηρές απαιτήσεις για περιβαλλοντικά φιλικό απόβλητο, παρουσιάζουν συγκεκριμένα προβλήματα και αδυναμίες επίτευξης των θεσμοθετημένων ορίων, με συνέπεια η ανάπτυξη εναλλακτικών τεχνικών να αποτελεί μονόδρομο.

3.4. ΧΗΜΙΚΕΣ-ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ

➤ Κροκίδωση

Η κροκίδωση βασίζεται στην προσθήκη κατάλληλων κροκιδωτικών μέσων όπως υδροξείδιο του ασβεστίου $[(Ca(OH)_2]$, τρισθενές αργίλιο (Al^{3+}), δισθενής σίδηρος (Fe^{2+}), τριχλωριούχος σίδηρος ($FeCl_3$), μίγμα χλωριούχου μαγνησίου-υδροξειδίου του ασβεστίου $[MgCl_2/Ca(OH)_2]$, με σκοπό την καταβύθιση των έγχρωμων οργανικών μεγαλομορίων του

αποβλήτου με μορφή λάσπης. Οι τεχνικές αυτές θεωρούνται πλέον ξεπερασμένες, λόγω των σημαντικών προβλημάτων που παρουσιάζουν, όπως:

- ☞ Μικρά ποσοστά αποχρωματισμού (έως 50-60%) [81]
- ☞ Τα υδατοδιαλυτά χρώματα, κυρίως τα αζωχρώματα καταβυθίζονται μερικώς ή και καθόλου, παράγοντας ταυτόχρονα μεγάλους όγκους λάσπης
- ☞ Απαιτούνται μεγάλες ποσότητες κροκιδωτικών για έναν ικανοποιητικό αποχρωματισμό, ενώ στην περίπτωση χρήσης $\text{Ca}(\text{OH})_2$ έχει αναφερθεί η παρουσία τοξικών παραπροϊόντων, όπως ανιλίνη και χλωροανιλίνες ως συνέπεια της απότομης αύξησης του pH [82].

➤ Χλωρίωση

Η χρήση του χλωρίου ή/και του υποχλωριώδους νατρίου (NaOCl), ως οξειδωτικού και απολυμαντικού, είναι γνωστή λόγω της ευρείας χρήσης του στην επεξεργασία του πόσιμου νερού. Αποτελεί ένα φθινό και πολύ αποτελεσματικό μέσο, προσφέροντας γρήγορο και ικανοποιητικό αποχρωματισμό, ενώ παράλληλα μετατρέπει σε περισσότερο βιοαποικοδομήσιμο το κατεργασμένο απόβλητο. Η αποτελεσματικότητα της χλωρίωσης εξαρτάται από το είδος του χρώματος, το pH του αποβλήτου και την προστιθέμενη ποσότητα. Για παράδειγμα τα χρώματα διασποράς δεν μπορούν να αποικοδομηθούν με χλωρίωση [83]. Το βασικό μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η παραγωγή χλωριωμένων παραγώγων. Έχει αναφερθεί η παρουσία 47 χλωριωμένων προϊόντων αποικοδόμησης κατά την κατεργασία αποβλήτου βιομηχανίας παραγωγής χρωμάτων με καταβύθιση / χλωρίωση, μεταξύ των οποίων χλωροανιλίνες, χλωροφαινόλες και χλωρονιτροβενζόλια τα οποία είναι επικίνδυνες και εν δυνάμει καρκινογόνες ενώσεις [82]. Επιπλέον, μειονέκτημα της χρήσης του χλωρίου αποτελεί και η αύξηση της αλατότητας των υδάτων που προκαλείται από την απελευθέρωση Cl^- [84].

➤ Εξελιγμένες μέθοδοι οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs)

Για την καταστροφή μη-βιοαποδομήσιμων ή/και τοξικών οργανικών ρύπων έχουν αναπτυχθεί, τα τελευταία χρόνια, εναλλακτικές τεχνολογίες γνωστές ως *Εξελιγμένες Μέθοδοι Οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs)*. Με τον όρο αυτό εννοούνται οι μέθοδοι, οι οποίες περιλαμβάνουν χημική κατεργασία με οξειδωτικές ενώσεις (O_3 , H_2O_2)

ή/και χρήση καταλυτών (π.χ. TiO_2) παρουσία ή απουσία πηγής ακτινοβολίας (π.χ. UV). Οι βασικότερες τεχνικές κατεργασίας που ανήκουν σ' αυτήν την κατηγορία είναι η φωτόλυση (UV), ο συνδυασμός UV/ H_2O_2 , η οζονόλυση (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), το αντιδραστήριο Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) και Photo-Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), η χρήση καταλυτών παρουσία φωτός (π.χ. TiO_2/UV). Βασικό στοιχείο αυτών των μεθόδων είναι ο σχηματισμός οξειδωτικών ελευθέρων ριζών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (OH^\bullet). Η παραγωγή των ελευθέρων ριζών επιτυγχάνεται είτε χρησιμοποιώντας μόνο το οξειδωτικό μέσο είτε συνδυάζοντας τη χρήση του οξειδωτικού μέσου με τη χρήση φωτός. Πρόκειται για ισχυρά οξειδωτικά μέσα που προσβάλλουν τις οργανικές ενώσεις αποσπώντας υδρογονοκατιόντα και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν διαδοχικές οξειδωτικές αντιδράσεις διασπώντας πλήρως τα αρχικά οργανικά μόρια σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), νερό (H_2O) και ανόργανα άλατα [85-89]. Τα δυναμικά παραγωγής ορισμένων οξειδωτικών μέσων παρατίθενται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2. Δυναμικά αναγωγής ορισμένων οξειδωτικών μέσων [31, 83].

Αντίδραση	E_0 (V)
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	2.07
$\text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.28

Η ραγδαία ανάπτυξη τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται στην ικανότητα τους να:

- αποικοδομούν πλήρως τις μη βιοαποικοδομήσιμες και τις τοξικές οργανικές ενώσεις που πιθανότατα προκύπτουν ως ενδιάμεσα προϊόντα των αρχικών μορίων των χρωμάτων
- καταστρέφουν τους ρύπους χωρίς να τους μεταφέρουν από την μια φάση στην άλλη (π.χ. από την υγρή στη στερεή-βασικό μειονέκτημα των συμβατικών μεθόδων)
- έχουν μικρή εκλεκτική δράση με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλη ποικιλία χρωμάτων
- απαιτούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια
- μειώνουν δραστικά τον όγκο της παραγόμενης λυματολάσπης

► H_2O_2 /UV

Συνήθως, μαζί με το H_2O_2 που χρησιμοποιείται ως πηγή ρίζας υδροξυλίου, χρησιμοποιείται κάποια μορφή καταλυτικής εκκίνησης της οξείδωσης, διότι το H_2O_2 από μόνο του δεν αντιδρά με το αζώχρωμα σε μια ευρεία περιοχή pH 3-9 [81].

Ο πιο κοινός τρόπος είναι η φωτοκαταλυτική οξείδωση με χρήση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας (H_2O_2 / UV-Vis). Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τις φωτοχημικές αντιδράσεις, είναι το pH του αποβλήτου, η ένταση της ακτινοβολίας, η θερμοκρασία, η αρχική συγκέντρωση και η δομή του χρώματος.

Η χρήση H_2O_2 / UV οδηγεί σε ταχύτατο αποχρωματισμό και σε συγκεκριμένες περιπτώσεις σχεδόν πλήρη αποικοδόμηση πολλών αζωχρωμάτων [91-94]. Ωστόσο, σε γενικές γραμμές η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης παρουσιάζει αρκετά ακριβό κόστος λειτουργίας (περίπου 3,2 \$/m³ αποβλήτου για δύο όξινα χρώματα και 7,7 \$/m³ αποβλήτου για δύο χρώματα αντίδρασης). Επιπλέον, ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι η μικρότερη απόδοση του συστήματος σε σχέση με άλλες τεχνικές, καθώς και η υψηλή ισχύς ακτινοβολίας της πηγής φωτός που είναι απαραίτητη για τη δημιουργία ελευθέρων ριζών (βέλτιστη ισχύς 1.600 W) [95].

► Αντιδραστήριο Fenton

Μια άλλη μορφή καταλυτικής ενεργοποίησης του H_2O_2 είναι η χρήση του δισθενούς σιδήρου. Το σύστημα Fe(II) / H_2O_2 , είναι γνωστό ως αντιδραστήριο Fenton [83, 96]. Η χρήση των ιόντων σιδήρου εξυπηρετεί δύο σκοπούς:

1. συμμετοχή στην δημιουργία της OH^\bullet όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.4, άρα έμμεσα στον αποχρωματισμό του αποβλήτου.
2. στην κροκίδωση μέσω των ιόντων Fe^{3+} και των συμπλόκων τους.

Η ποσότητα του H_2O_2 που απαιτείται εξαρτάται άμεσα από τη φόρτιση του αποβλήτου σε χρώμα και μπορεί να κυμανθεί από 20-80.000 mg/L αποβλήτου [97, 98]. Η χρήση αντιδραστηρίου Fenton επιτυγχάνει γρήγορο αποχρωματισμό και σε ορισμένες περιπτώσεις αποικοδόμηση πολλών χρωμάτων. Επιπλέον, ενεργοποίηση με UV ακτινοβολία (Photo-Fenton, δίνει σε ορισμένες περιπτώσεις βελτιωμένα αποτελέσματα. Από την άλλη όμως, αυξάνει τον όγκο της παραγόμενης ιλύος. Επιπροσθέτως, το αντιδραστήριο Fenton είναι αποτελεσματικό μόνο σε όξινα pH και για συγκεκριμένους τύπους χρωμάτων.

► Οζονόλυση (O₃)

Εκτός από τη ρίζα του υδροξυλίου, πολύ ισχυρό οξειδωτικό είναι και το όζον το οποίο σε αλκαλικό περιβάλλον οδηγεί κυρίως στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου (OH[•]) μέσω του αντίστοιχου ανιόντος (OH⁻). Και σ' αυτήν την περίπτωση προκύπτει απόβλητο χωρίς χρώμα και με χαμηλό COD. Παρόλο που ο συνδυασμός του O₃ με H₂O₂ και UV ακτινοβολία, θεωρητικά αυξάνει την παραγωγή OH[•], στην πράξη, πολύ λίγο επηρεάζει την ικανότητα αποχρωματισμού. Μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις η οζονόλυση λειτουργεί καλύτερα αυτόνομα σε σχέση με την ύπαρξη καταλυτών H₂O₂ και UV. Η παροχή όζοντος που αναφέρεται συνήθως, κυμαίνεται μεταξύ 0,1 – 0,3mg O₃ / mg χρώματος. Ωστόσο, είναι πλέον γεγονός ότι ο οζονισμός δεν είναι κατάλληλος για απόβλητα με υψηλές ποσότητες χρώματος για το λόγο αυτό πολλές φορές χρησιμοποιείται ως τελευταίο στάδιο αποχρωματισμού αποβλήτου που έχει ήδη κατεργαστεί με κάποια άλλη μέθοδο [99, 100]. Παράλληλα σε πολλές περιπτώσεις παράγει πολλές επικίνδυνες ρίζες μεγάλης σταθερότητας και πιθανώς τοξικές. Επιπλέον είναι σχετικά ακριβή μέθοδος κατεργασίας.

► TiO₂/UV

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί και μελετηθεί ερευνητικά η ετερογενής φωτοκατάλυση οργανικών ρύπων με τη χρήση διοξειδίου του τιτανίου ή θειούχου καδμίου και υπεριώδους ή ηλιακής ακτινοβολίας (TiO₂/UV-Vis ή CdS/UV-Vis) για την αποικοδόμηση των αποβλήτων-χρωμάτων. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με τη χρήση TiO₂ αποτελεί ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδο διότι για την δημιουργία ελευθέρων ριζών OH[•] χρησιμοποιείται ατμοσφαιρικός αέρας αντί για O₃ ή H₂O₂, ελατώνοντας σημαντικά το κόστος της επεξεργασίας. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος και οδηγεί στην πλήρη αποικοδόμηση των υγρών αλλά και αέριων ρύπων. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι χρησιμοποιείται καταλύτης φιλικός προς το περιβάλλον που είναι ευρέως διαθέσιμος, φθηνός, μη τοξικός, φωτοσταθερός σε σχέση με άλλους φωτοκαταλύτες και εύκολα αναγεννήσιμος με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση του διατηρώντας εξίσου μεγάλη απόδοση για μεγάλο αριθμό καταλυτικών κύκλων. Για την περίπτωση κατεργασίας αποβλήτων αζωχρωμάτων, η ταχύτητα αποχρωματισμού αυξάνεται με τη μείωση του αριθμού των αζω-ομάδων του χρώματος. Η μη παρατεταμένη εφαρμογή της μεθόδου, έχει ως συνέπεια την ύπαρξη τοξικών παραπροϊόντων στο τελικό απόβλητο, ενώ αναφέρεται ότι κατά την εφαρμογή της κατεργασίας με CdS / ορατή ακτινοβολία, η τοξι-

κότητα αυξάνεται παρά τη μείωση του χρώματος, ενώ σε άλλες περιπτώσεις αναφέρεται αύξηση της απορρόφησης του χρώματος λόγω παραγωγής άλλων εγχρώμων παραγώγων [101]. Παρόλα αυτά, σε περιπτώσεις βέλτιστης λειτουργίας της μεθόδου, μπορεί να υπάρξουν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Από όσα έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα για τις μεθόδους προχωρημένης οξειδωσης, συνάγεται το συμπέρασμα ότι αποτελούν τις πλέον εφαρμοσμένες μεθόδους των τελευταίων χρόνων, σαν εναλλακτική πρόταση στις παραδοσιακές βιολογικές κατεργασίες.

Ωστόσο, δεν υπολείπονται μειονεκτημάτων τα κυριότερα των οποίων είναι:

- ⊗ Μικρό εύρος pH
- ⊗ Δημιουργία μεγάλων όγκων ιλύος στις κατεργασίες με αντιδραστήριο Fenton και TiO_2
- ⊗ Αδυναμία οξονόλυσης για πλήρη αποχρωματισμό και αδρανοποίηση αποβλήτων με μεγάλες ποσότητες χρωμάτων με παράλληλη παραγωγή εν δυνάμει επικίνδυνων ριζών
- ⊗ Αδυναμία αποχρωματισμού και επιτυχούς κατεργασίας αποβλήτων που περιέχουν χρώματα διαφορετικών δομών
- ⊗ Υψηλοί χρόνοι κατεργασίας

3.5. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ

Τα τελευταία δέκα χρόνια, η ηλεκτροχημική τεχνολογία έχει αναπτυχθεί ως μια εναλλακτική τεχνική για τον καθαρισμό αποβλήτων βαφείων και υφαντουργείων. Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτροχημικής τεχνικής βασίζεται στην αξιοποίηση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα

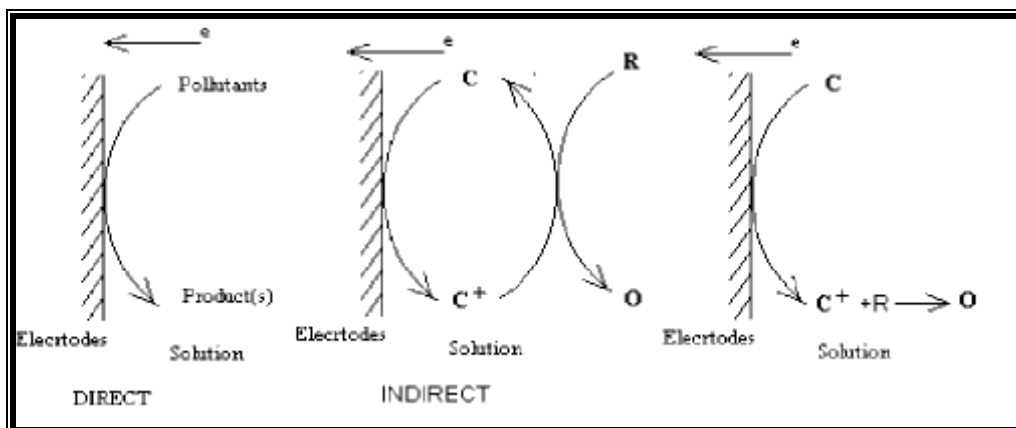
1. **Άμεσα** στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (ανόδου και καθόδου)

2. **Έμμεσα** στην κύρια μάζα του διαλύματος

Συγκεκριμένα, στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων λαμβάνουν χώρα οξειδώσεις στην άνοδο και αναγωγές στην κάθοδο. Κατά την άμεση ηλεκτρόλυση, τα μόρια του χρώματος (ρυπαντές) οξειδώνονται/ανάγονται απευθείας στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, ενώ κατά την έμμεση, οξειδωτικά/αναγωγικά μέσα δημιουργούνται ηλεκτροχημικά, τα οποία μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων αποικοδομούν τα μόρια του χρώματος στην κυρίως μάζα του διαλύματος. Τα μόρια του χρώματος πρέπει να είναι ηλεκτροενεργά και ο εκάστοτε ηλεκτρολύτης είναι απαραίτητος για την αγωγιμότητα του αποβλήτου. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων, η απαραίτητη αγωγιμότητα εξασφαλίζεται από το ίδιο το απόβλητο μιας και

οι ποσότητες αλάτων που χρησιμοποιούνται στα λουτρά βαφής είναι αρκετές για το σκοπό αυτό.

Ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες συνθήκες, τα έγχρωμα οργανικά μεγαλομόρια μπορούν να αποικοδομηθούν είτε οξειδωτικά είτε αναγωγικά, άμεσα στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και έμμεσα στη μάζα του αποβλήτου από τις παραχθείσες οξειδωτικές και αναγωγικές ενώσεις και να προκύψει τελικά ένα απόβλητο πλήρως αποχρωματισμένο και σε μεγάλο βαθμό αδρανοποιημένο (σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1. Οξειδωτικές και αναγωγικές δράσεις στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

Οι **παράγοντες** που επηρεάζουν την πορεία μιας ηλεκτροχημικής κατεργασίας είναι:

- ✓ Η πυκνότητα του ρεύματος
- ✓ Το pH
- ✓ Η γεωμετρία και η μορφή των ηλεκτροδίων
- ✓ Το είδος, ο αριθμός και η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων
- ✓ Η θερμοκρασία
- ✓ Το είδος του ηλεκτρολύτη
- ✓ Η επιφανειακή τάση
- ✓ Οι ιδιότητες του εκάστοτε χρώματος
- ✓ Η αγωγιμότητα του αποβλήτου

Οι **προϋποθέσεις** που απαιτούνται για την εφαρμογή μιας ηλεκτροχημικής κατεργασίας είναι:

- ☞ Η ηλεκτροενεργότητα του χρώματος
- ☞ Η ύπαρξη αγωγιμότητας
- ☞ Η ύπαρξη κατάλληλου ηλεκτρολύτη
- ☞ Η σταθερότητα των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων

4. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-Vis)

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού, αποτελεί απαραίτητο αναλυτικό εργαλείο για κάθε εργαστήριο. Οι εφαρμογές της καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα τόσο ποιοτικών εκτιμήσεων και περιγραφών όσο και ποσοτικών προσδιορισμών, συνδυάζοντας μικρό χρόνο ανάλυσης με ικανοποιητική ακρίβεια [108, 109].

Στην παρούσα διατριβή, η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού χρησιμοποιήθηκε για δύο σκοπούς:

- ✓ Για την λήψη των φασμάτων υπεριώδους ορατού (UV-Vis), των ηλεκτροχημικά κατεργασμένων δειγμάτων, ελέγχοντας την πορεία αποχρωματισμού και αποικοδόμησης
- ✓ Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των χρωμάτων, μιας και αποτελούν ιδανική περίπτωση εφαρμογής της μεθόδου, διότι απορροφούν στην ορατή περιοχή του φάσματος.

Τα σύγχρονα φασματοφωτόμετρα είναι διπλής δέσμης και έχουν τη δυνατότητα αυτόματης λήψης του φάσματος του δείγματος σε επιθυμητό εύρος μήκους κύματος, συνήθως από τα 190-900 nm (υπεριώδης – εγγύς υπέρυθρη περιοχή) με περιστροφή του μονοχρωμάτορα ο οποίος είναι συνήθως τύπου φράγματος. Το φάσμα μιας ένωσης περιγράφει την απορρόφηση ακτινοβολίας από την ένωση συναρτήσει του μήκους κύματος, σε σύγκριση πάντα με την απορρόφηση που παρουσιάζει το διάλυμα αναφοράς.

Η απορρόφηση εκφράζεται σε μονάδες απορρόφησης (absorbance units-AU). Παρατηρούμε την έντονη κορυφή απορρόφησης που παρουσιάζει το χρώμα στην ορατή περιοχή του φάσματος (~610 nm), λόγω της χρωμοφόρου ομάδας (-N=N-), καθώς και την ευρεία κορυφή απορρόφησης στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος, η οποία κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται κυρίως στους αρωματικούς δακτυλίους του μορίου. Σημειώνεται ότι ο αρωματικός δακτύλιος απορροφά στα 260-280 nm. Ο ποσοτικός προσδιορισμός μιας ένωσης μπορεί να επιτευχθεί με τη μέτρηση στο μήκος κύματος στο οποίο η ένωση παρουσιάζει τη μέγιστη απορρόφηση (λ_{\max}). Στους ποσοτικούς προσδιορισμούς, η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού, παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα:

- ✗ Για το μικρότερο δυνατό σφάλμα, η απορρόφηση θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 0,2-0,8 AU.
- ✗ Γενικά παρουσιάζει χαμηλότερη ακρίβεια από τη σταθμική και την τιτλομετρική ανάλυση.

Παρόλα αυτά και τα δύο αυτά μειονεκτήματα μπορούν ως ένα βαθμό να απαλειφθούν με τις κατάλληλες αραιώσεις ή συμπυκνώσεις των προς μέτρηση δειγμάτων, και με την εφαρμογή ειδικών μεθόδων για την αύξηση της ακρίβειας της μέτρησης.

Για αξιόπιστη και ολοκληρωμένη φασματοφωτομετρική ανάλυση θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω φασματικά και φωτομετρικά χαρακτηριστικά:

- ☞ Η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα του μήκους κύματος, που εξαρτώνται από τη μηχανική ποιότητα του μονοχρωμάτορα. Συστήματα με σταθερά μονοχρωματικά συστήματα (παράταξη διόδων και φωτοδιόδων) υπερτερούν σε σχέση με κινητά μονοχρωματικά συστήματα.
- ☞ Η ικανότητα φασματικού διαχωρισμού η οποία εκφράζει την ικανότητα του οργάνου να διαχωρίζει δύο πολύ κοντινές φασματικές γραμμές.
- ☞ Η λανθάνουσα ακτινοβολία, η οποία εκφράζει το ποσό της ακτινοβολίας που καταλήγει στον ανιχνευτή χωρίς να έχει περάσει από το δείγμα και συνήθως έχει διαφορετικό μήκος κύματος από αυτό το οποίο χρησιμοποιείται.
- ☞ Η αβεβαιότητα στη μέτρηση της φωτομετρικής απορρόφησης ή/και διαπερατότητας που οφείλονται κυρίως στο θόρυβο του οργάνου, καθώς και της μεταβολής της απόδοσης του οργάνου με το πέρασμα του χρόνου. Μια μέση αβεβαιότητα για τιμή απορρόφησης 1,0AU είναι $1AU \pm 0,004AU$.
- ☞ Η ακρίβεια, το επίπεδο θορύβου και η επαναληψιμότητα του ανιχνευτή που εξαρτώνται από την απόδοση του μονοχρωμάτορα και τη λανθάνουσα ακτινοβολία.
- ☞ Η σταθερότητα και η ομαλότητα της βασικής γραμμής (baseline), που ορίζονται από την ελάχιστη μεταβολή του σήματος από την τιμή 0 και το μέγιστο σφάλμα για την τιμή απορρόφησης 0, το οποίο μπορεί να εκφραστεί και ως έκφραση της αβεβαιότητας.
- ☞ Η φωτομετρική γραμμικότητα, η οποία ως γνωστόν είναι απόρροια της ισχύος του νόμου του Beer και η οποία ορίζεται από το κατώτερο όριο (όριο ανίχνευσης) και το ανώτατο όριο τα οποία εξαρτώνται από το εκάστοτε προσδιοριζόμενο συστατικό.
- ☞ Η παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων στο προς μέτρηση δείγμα τα οποία απορροφούν ή σκεδάζουν την προσπίπτουσα ακτινοβολία και αλλοιώνουν τη μέτρηση.

ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα βαφεία και υφαντουργεία παράγουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων, δημιουργώντας αρκετά προβλήματα ρύπανσης. Η απελευθέρωση τέτοιων αποβλήτων είναι ανεπιθύμητη, όχι μόνο εξαιτίας των χαρακτηριστικών τους (χρώμα, υψηλές τιμές pH, θερμοκρασίας, COD και BOD, χαμηλή βιοαποικοδόμηση), αλλά επειδή πολλά χρώματα και προϊόντα διάσπασής τους έχουν τοξικές. Συνεπώς, η κατεργασία τέτοιων αποβλήτων είναι ύψιστης σημασίας. Σήμερα, τα αζωχρώματα αποτελούν την κύρια κατηγορία χρωμάτων στη βιομηχανία και είναι ιδιαίτερος ανθεκτικά στη βιοαποικοδόμηση. Λόγω της πολυπλοκότητας αυτών των αποβλήτων, οι περισσότερες παραδοσιακές μέθοδοι κατεργασίας είναι ανεπαρκείς. Η ηλεκτροχημική κατεργασία είναι μια σχετικά καινούρια τεχνική για τη διαχείριση αποβλήτων, με πολύ καλά αποτελέσματα επειδή είναι μια αποδοτική μέθοδος για την απομάκρυνση του χρώματος, με μικρή έως καθόλου περεταίρω προσθήκη χημικών ενώσεων. Επιπλέον, μπορεί να επιτευχθεί αποικοδόμηση, δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων, ρυπαντών.

Κύριος σκοπός της εργασίας είναι η βελτιστοποίηση και παρουσίαση μιας ολοκληρωμένης ηλεκτροχημικής μεθόδου κατεργασίας αζωχρωμάτων, η οποία να παρέχει γρήγορο και πλήρη αποχρωματισμό αποβλήτων, σημαντική μείωση οργανικού φορτίου, ουδέτερο τελικό pH, σχετικά χαμηλή τελική θερμοκρασία, μη χρήση χημικών προσθέτων, μη δημιουργία ιλύος, πρακτικά άφθαρτα υλικά κατασκευής χαμηλού κόστους και απλή λειτουργία και οργανολογία. Για πρώτη φορά εξετάστηκε η αποδοτικότητα της μεθόδου σε υψηλές συγκεντρώσεις αζωχρωμάτων, με εξαιρετικά αποτελέσματα. Επίσης, για πρώτη φορά διερευνήθηκε η αποικοδόμηση ενός χρώματος διασποράς (Disperse Red 167:1), με εξαιρετικά αποτελέσματα. Προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό του αζωχρώματος διασποράς. Επιπλέον, μελετήθηκε ο αποχρωματισμός των αζωχρωμάτων και οι προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες, που επηρεάζουν την κατεργασία.

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-VIS)

5.1 ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Όλα τα αζωχρώματα έχουν την ιδιότητα να απορροφούν στην ορατή περιοχή λόγω της χρωμοφόρου ομάδας (-N=N-) και στην υπεριώδη περιοχή (~240nm) λόγω των βενζολικών δακτυλίων. Το γεγονός αυτό καθιστά τη φασματοφωτομετρία υπεριώδους ορατού (UV-Vis) ως μια γρήγορη και απλή μέθοδο για τον προσδιορισμό των αζωχρωμάτων σε υδατικά διαλύματα.

5.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Τα αζωχρώματα που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή είναι:

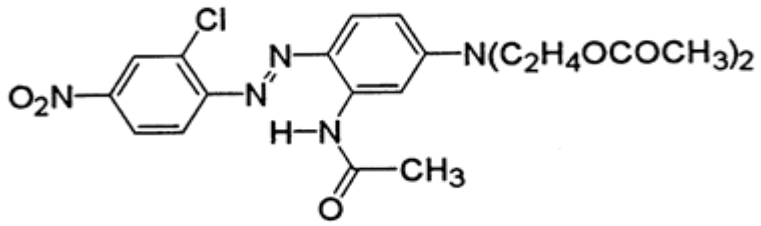
- ✓ C.I. Reactive Black 5
- ✓ Kahafix Reactive Black XL
- ✓ C.I. Acid Black 172
- ✓ C.I. Disperse Red 167:1

Οι χημικοί τύποι των παραπάνω αζωχρωμάτων παρουσιάζονται στο σχήμα 5.1. Τα δύο πρώτα χρώματα είναι αζωχρώματα αντίδρασης (Reactive Azodyes), το χρώμα Acid Black 172 είναι όξινο αζώχρωμα (Acid Azodye) και το τελευταίο αζώχρωμα διασποράς (Disperse Azodye). Όλα τα αζωχρώματα, εκτός του αζωχρώματος διασποράς, καθίστανται υδατοδιαλυτά λόγω της ύπαρξης σουλφονικών ομάδων. Το αζώχρωμα Reactive Black 5 είναι δις-αζώχρωμα (δύο αζω-ομάδες) και έχει ως δραστική ομάδα την αιθυλο-σουλφονική και ως ομάδα γέφυρας έχει την $-SO_2-$. Το αζώχρωμα Kahafix Reactive Black XL δίνεται με την εμπορική του ονομασία και είναι μίγμα δύο αζωχρωμάτων αντίδρασης. Περιέχει 75% Reactive Black 5 και 25% Reactive Orange X και χρησιμοποιείται ευρύτατα, τα τελευταία χρόνια, από τα κλωστοϋφαντουργεία για τη βαφή κυτταρικών ινών (βαμβάκι). Η δομή του Reactive Orange X δεν είναι πλήρως γνωστή, τα πρώτα στοιχεία δείχνουν ότι έχει παραπλήσια δομή με το αζώχρωμα αντίδρασης Reactive Yellow 145. Το αζώχρωμα Acid Black 172 είναι σύμπλοκο αζώχρωμα του χρωμίου και περιλαμβάνει δύο αζω-ομάδες. Τέλος το αζώχρωμα Disperse Red 167:1 είναι μόνο-αζώχρωμα διασποράς. Οι υπόλοιπες ομάδες που παρατηρούνται στα μόρια χρησιμεύουν στη ρύθμιση της ζητούμενης απόχρωσης του χρώματος, στη χρωματική του σταθερότητα καθώς και στη δραστικό-

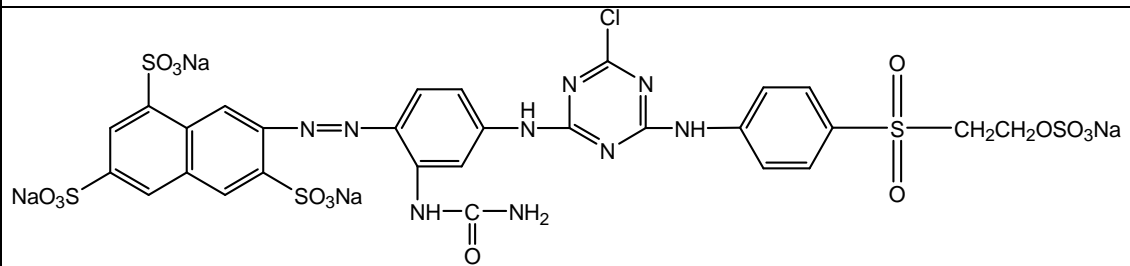
τητά του. Για παράδειγμα η ύπαρξη της υδροξυλομάδας και της αμινομάδας σε ορθο- θέση ως προς τις δύο αζωομάδες του αζωχρώματος αντίδρασης Black 5, ευνοεί τη δημιουργία εσωτερικών διπλών δεσμών, οι οποίοι καθιστούν το μόριο άκαμπτο και του προσδίδουν χρωματική σταθερότητα. Τα χρώματα που χρησιμοποιήθηκαν, είναι εμπορικής καθαρότητας. Όλα τα αζωχρώματα προέρχονται από τη KYKE Hellas (Ελλάδα). Τα πρότυπα δείγματα γνωστής συγκέντρωσης παρασκευάζονται με διάλυση συγκεκριμένης ποσότητας του χρώματος σε δις-απιονισμένο νερό. Η απορρόφηση μετράται σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis U-2000 Hitachi με κυψελίδες χαλαζία πάχους 1cm. Επίσης για τη διαλυτοποίηση του αζωχρώματος διασποράς χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι οργανικοί διαλύτες, λόγω της χαμηλής διαλυτότητας των χρωμάτων διασποράς στο νερό, ώστε να γίνει εφικτός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του χρώματος σύμφωνα με τον νόμο Beer-Lambert. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οξικό οξύ, ακετόνη, αιθανόλη, μεθανόλη και N,N-διμεθυλομεθαναμίδιο (N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο, DMF) αναλυτικής καθαρότητας και προέλευσης Merck (Γερμανία).

5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

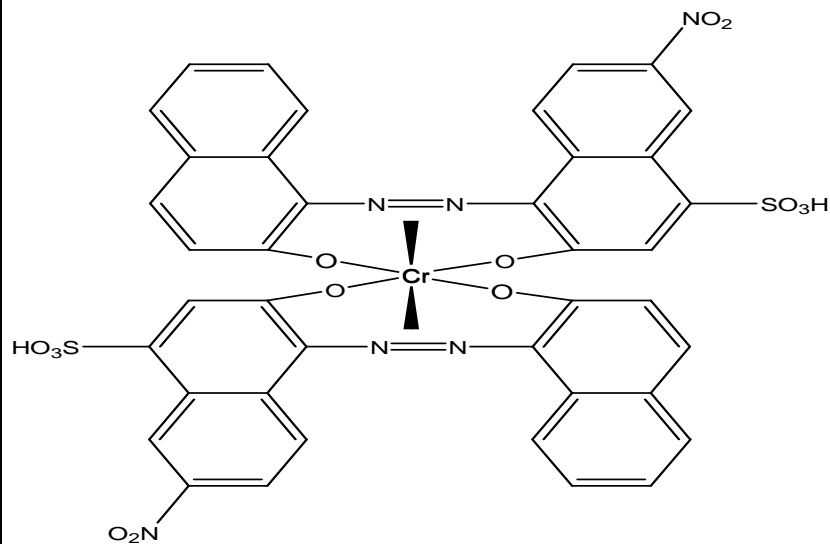
Η φασματοφωτομετρική ανάλυση των αζωχρωμάτων δεν απαιτεί ιδιαίτερη προκατεργασία, παρά μόνο φυγοκέντρωση (10.000 rpm για 20 λεπτά) και διήθηση του προς μέτρηση δείγματος με κατάλληλο ηθμό (ειδικό πολυμερικό φίλτρο, 0,45μm) για απομάκρυνση τυχόν στερεών σωματιδίων που προκαλούν σκεδασμό της ακτινοβολίας, παρεμποδίζοντας τη μέτρηση της απορρόφησης. Για το ενδεχόμενο ύπαρξης προσμίξεων, οι οποίες κατά πάσα πιθανότητα δεν απορροφούν στην ορατή περιοχή, ως μετρούμενο μήκος κύματος για τους ποσοτικούς προσδιορισμούς, επιλέγεται η απορρόφηση του κάθε χρώματος στην ορατή περιοχή. Εκτιμάται ότι είναι περισσότερο εκλεκτική σε σχέση με την απορρόφηση στο υπεριώδες η οποία οφείλεται ως επί το πλείστον στο βενζολικό δακτύλιο. Μετά την προκατεργασία μετράται η απορρόφηση του δείγματος στο συγκεκριμένο μήκος κύματος με τη μέγιστη απορρόφηση για κάθε χρώμα, έναντι λευκού διαλύματος το οποίο στην περίπτωση των προτύπων διαλυμάτων είναι δις-απιονισμένο νερό. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονται με διαδοχικές αραιώσεις αρχικού διαλύματος του χρώματος. Στην περίπτωση του χρώματος Disperse Red 167:1 ακολουθείται μια διαφορετική διαδικασία, λόγω της χαμηλής διαλυτότητας των χρωμάτων διασποράς στο νερό. Για το σκοπό αυτό, δοκιμάστηκαν διάφοροι οργανικοί διαλύτες, στους οποίους είναι διαλυτά τα χρώματα διασποράς. Πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση τόσο για την εύρεση του κατάλληλου διαλύτη



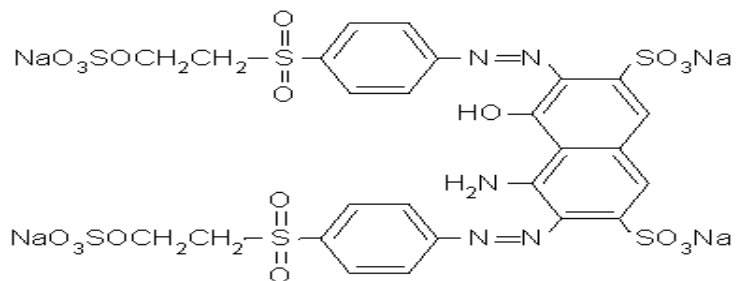
C.I. Disperse Red 167:1



C.I. Reactive Yellow 145



C.I. Acid Black 172



C.I. Reactive Black 5

Σχήμα 5.1. Μελετηθέντα αζωχρώματα.

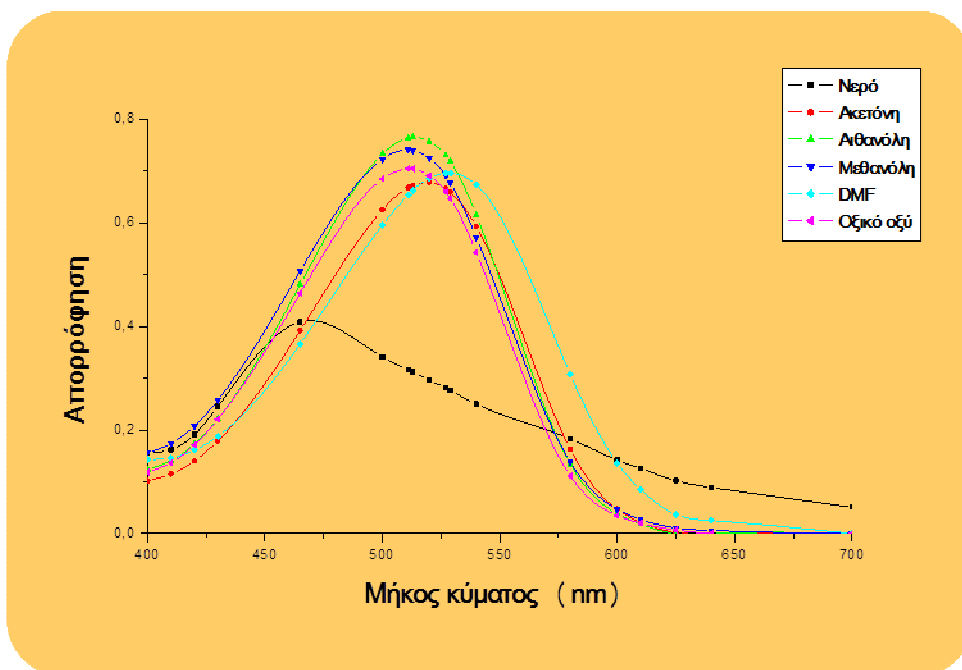
όσο και για την κατάλληλη αναλογία νερού-οργανικού διαλύτη, ώστε να είναι δυνατός ο φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός του χρώματος χωρίς παρεμποδίσεις και σύμφωνα με τον νόμο Beer-Lambert. Στην περίπτωση αυτή ακολουθείται η ίδια διαδικασία με την διαφορά ότι μετράται η απορρόφησή του δείγματος, έναντι λευκού διαλύματος το οποίο στην περίπτωση των προτύπων διαλυμάτων είναι ο διαλύτης ή η εκάστοτε αναλογία νερού-διαλύτη.

5.4 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ UV-VIS ΓΙΑ ΤΟ ΑΖΩΧΡΩΜΑ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ DISPERSE RED 167:1

Κατά τη διαδικασία της βαφής τα χρώματα διασποράς βρίσκονται υπό τη μορφή υδατικής διασποράς και με την εφαρμογή κατάλληλων συνθηκών και προσθέτων καθίσταται δυνατή η προσρόφηση του χρώματος στην βασική πρώτη ύλη. Η χαμηλή διαλυτότητα των αζωχρωμάτων διασποράς στο νερό δημιουργεί ένα πρακτικό πρόβλημα στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του χρώματος στα απόβλητα με φασματοφωτομετρία. Για να διασφαλιστεί η ορθότητα του νόμου Beer-Lambert, συνίσταται η χρήση οργανικών διαλυτών, στους οποίους είναι διαλυτά τα αζωχρώματα διασποράς. Επειδή κατά τη διάρκεια της βαφής, με τη χρήση χρωμάτων διασποράς, η παρουσία νερού είναι αναπόφευκτη (υδατικά διαλύματα διασποράς), η εύρεση του κατάλληλου οργανικού διαλύτη και η βέλτιστη αναλογία υδατικής διασποράς-οργανικού διαλύτη είναι μεγάλης σημασίας για την φασματοσκοπία των χρωμάτων διασποράς. Για το σκοπό αυτό πέντε οργανικοί διαλύτες (οξικό οξύ, ακετόνη, αιθανόλη, μεθανόλη και DMF) εξετάστηκαν στο χρώμα διασποράς Disperse Red 167:1.

✓ Επίδραση Διαλύτη

Στο σχήμα 5.2 παρατηρείται η επίδραση των διαλυτών στα φάσματα απορρόφησης του αζωχρώματος Disperse Red 167:1. Το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης (λ_{max}) μετατοπίζεται ανάλογα με τον διαλύτη και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Το μελετηθέν αζώχρωμα παρουσιάζει δυο τύπους φασμάτων απορρόφησης, τα φάσματα απορρόφησης των οργανικών διαλυτών και αυτό της υδατικής διασποράς. Η πιο έντονη κορυφή με τους οργανικούς διαλύτες παρατηρείται γύρω στα 520 nm, ενώ πέρα από τα 620 nm η απορρόφηση είναι πρακτικά μηδενική. Αλλάζοντας τη φύση του διαλύτη,



Σχήμα 5.2. Φάσματα απορρόφησης του αζωχρώματος *Disperse Red 167:1* σε διάφορους διαλύτες (συγκέντρωση χρώματος 2×10^{-2} g/L).

η καμπύλη απορρόφησης αλλάζει ελαφρώς. Οι διαφορές στο μήκος κύματος, στην ένταση της καμπύλης απορρόφησης και στο συντελεστή απορρόφησης (k) για τους οργανικούς διαλύτες είναι πολύ μικρές. Η υψηλότερη απορρόφηση παρατηρείται για διάλυμα χρώματος σε αιθανόλη, αλλά με πολύ μικρή διαφορά σε σχέση με τους άλλους οργανικούς διαλύτες.

Πίνακας 5.1. Μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης (λ_{max}) του αζωχρώματος *Disperse Red 167:1* στους εξεταζόμενους διαλύτες.

Διαλύτες	λ_{max} (nm)
Νερό	465
Ακετόνη	520
Αιθανόλη	516
Μεθανόλη	511
DMF	526
Οξικό οξύ	514

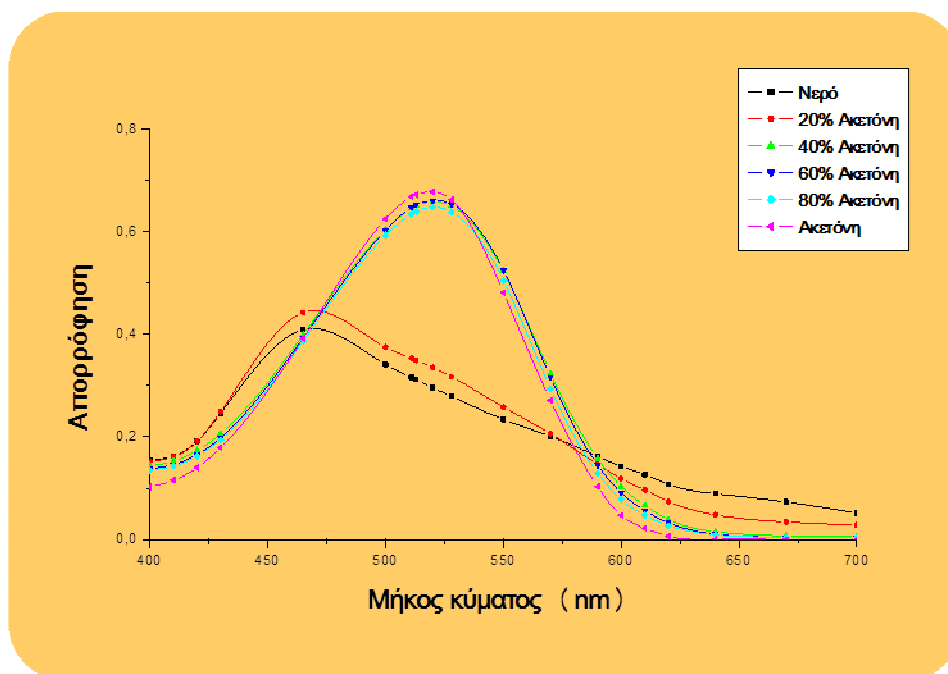
Από την άλλη μεριά, το υδατικό διάλυμα χρώματος συμπεριφέρεται τελείως διαφορετικά σε σχέση με τα διαλύματα με τους οργανικούς διαλύτες. Η μορφή του φάσματος υποδεικνύει ότι ένα μεγάλο μέρος της απορρόφησης μπορεί να αποδοθεί σε σκεδασμό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

✓ Εύρεση βέλτιστης αναλογίας υδατικής διασποράς-οργανικού διαλύτη

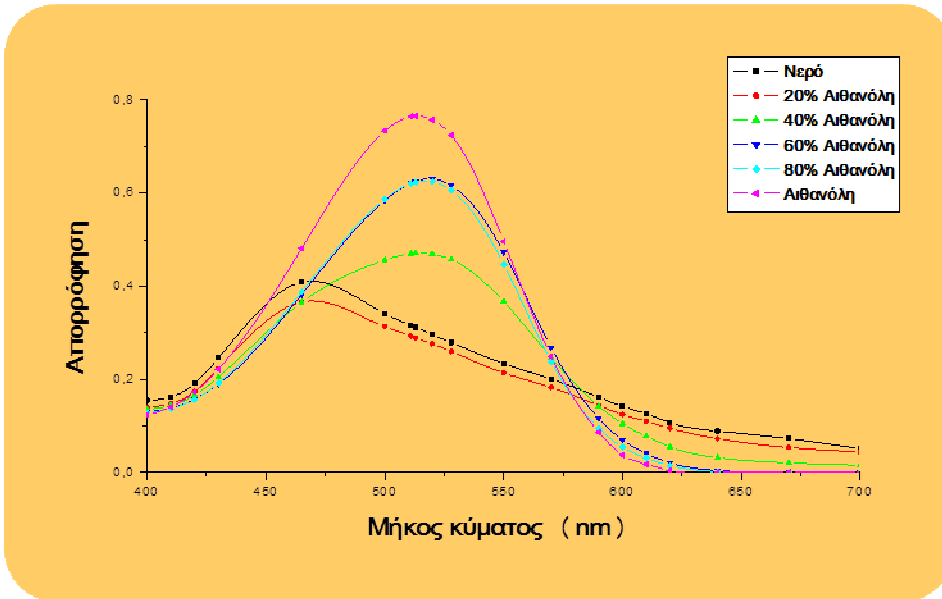
Επειδή, κάτω από πραγματικές συνθήκες, η βαφή πρώτων υλών με χρώματα διασποράς πραγματοποιείται παρουσία νερού, είναι απαραίτητο να βρεθεί η κατάλληλη αναλογία υδατικής διασποράς- οργανικού διαλύτη, η οποία θα επιτρέψει τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό του αζωχρώματος διασποράς, σύμφωνα πάντα με το νόμο Beer-Lambert. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν οι παρακάτω αναλογίες υδατικής διασποράς- οργανικού διαλύτη και για τους πέντε οργανικούς διαλύτες :

- ✓ 20% οργανικός διαλύτης – 80% υδατικό αιώρημα
- ✓ 40% οργανικός διαλύτης – 60% υδατικό αιώρημα
- ✓ 60% οργανικός διαλύτης – 40% υδατικό αιώρημα
- ✓ 80% οργανικός διαλύτης – 20% υδατικό αιώρημα

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.3-5.7.

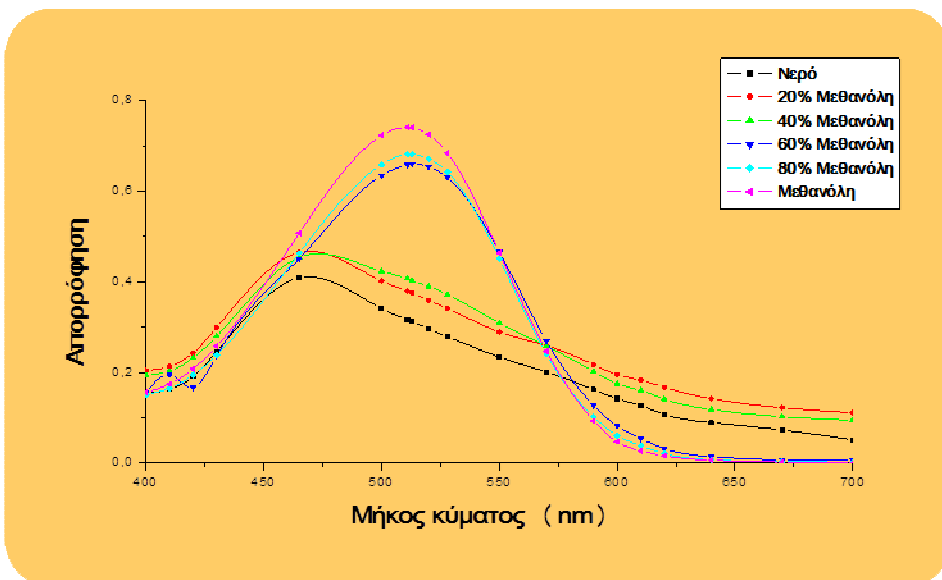


Σχήμα 5.3. Φάσματα απορρόφησης του αζωχρώματος *Disperse Red 167:1* για διαφορετικές αναλογίες υδατικής διασποράς-ακετόνης (συγκέντρωση χρώματος 2×10^{-2} g/L).

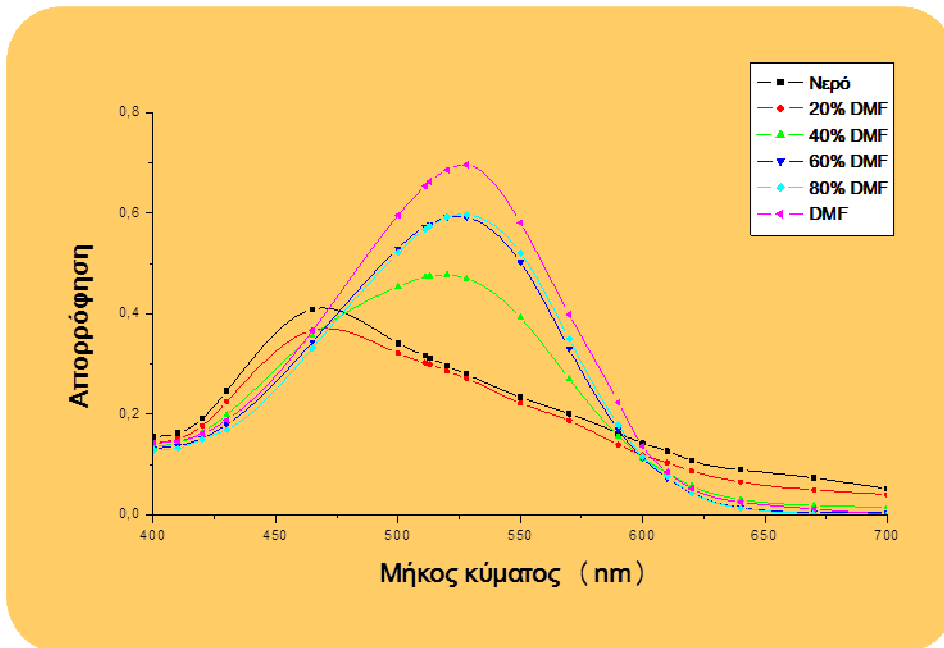


Σχήμα 5.4. Φάσματα απορρόφησης του αζωχρώματος *Disperse Red 167:1* για διαφορετικές αναλογίες υδατικής διασποράς-αιθανόλης (συγκέντρωση χρώματος 2×10^{-2} g/L).

Η προσθήκη μικρής ποσότητας οργανικού διαλύτη διαλύει κάποια σωματίδια του αιωρήματος και οι καμπύλες απορρόφησης που προκύπτουν, προσεγγίζουν αυτές του υδατικής διασποράς. Περαιτέρω προσθήκη οργανικού διαλύτη οδηγεί σε διαλυτοποίηση του χρώματος, με αποτέλεσμα οι καμπύλες απορρόφησης να προσεγγίζουν αυτές του καθαρού οργανικού διαλύτη.

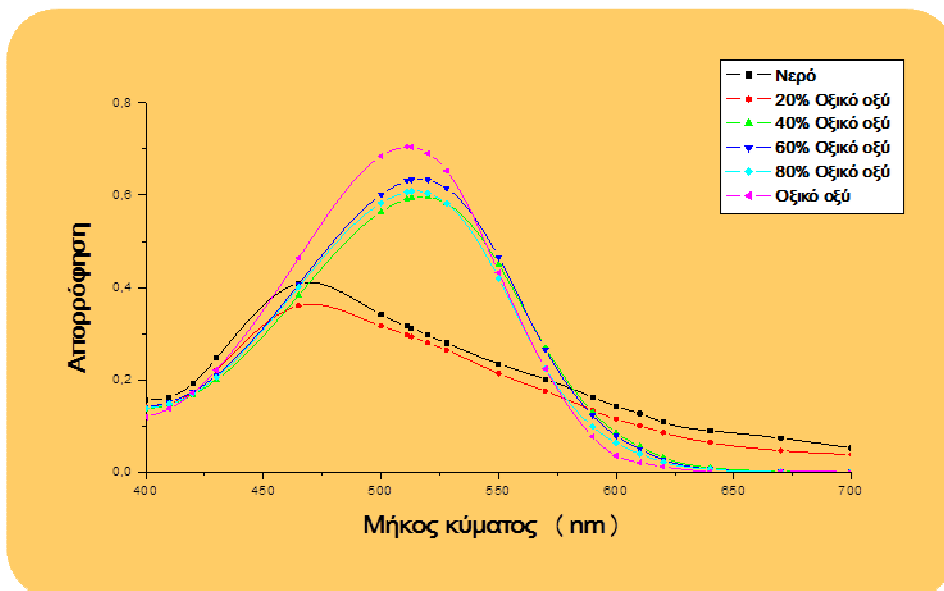


Σχήμα 5.5. Φάσματα απορρόφησης του αζωχρώματος *Disperse Red 167:1* για διαφορετικές αναλογίες υδατικής διασποράς-μεθανόλης (συγκέντρωση χρώματος 2×10^{-2} g/L).



Σχήμα 5.6. Φάσματα απορρόφησης του αζωχρώματος *Disperse Red 167:1* για διαφορετικές αναλογίες υδατικής διασποράς-DMF (συγκέντρωση χρώματος 2×10^{-2} g/L).

Η διαλυτοποίηση του αζωχρώματος *Disperse Red 167:1* διαφέρει ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Για τον ακριβή προσδιορισμό του χρώματος απαιτείται τουλάχιστον 40% ακετόνης ή οξικού οξέως και τουλάχιστον 60% αιθανόλης, μεθανόλης και DMF.



Σχήμα 5.7. Φάσματα απορρόφησης του αζωχρώματος *Disperse Red 167:1* για διαφορετικές αναλογίες υδατικής διασποράς-οξικού οξέως (συγκέντρωση χρώματος 2×10^{-2} g/L).

Επίσης, είναι αξιοσημείωτο ότι η αναλογία 40% ακετόνης - 60% υδατικής διασποράς δίνει σχεδόν ίδια καμπύλη απορρόφησης με αυτή του καθαρού διαλύτη (100% ακετόνη), κάτι που δεν παρατηρείται στους υπόλοιπους διαλύτες. Παραπλήσια συμπεράσματα προκύπτουν και από τον Πίνακα 5.2, όπου παρουσιάζονται τα μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης για όλες τις αναλογίες.

Συνεπώς, για λόγους τόσο καλύτερων αποτελεσμάτων όσο και μικρότερου κόστους, για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό του αζωχρώματος Disperse Red 167:1 επιλέγεται ως διαλύτης η ακετόνη και σε αναλογία 40% ακετόνη – 60% υδατικό αιώρημα.

Πίνακας 5.2. Μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης (λ_{\max}) του αζωχρώματος Disperse Red 167:1 για όλες τις αναλογίες υδατικής διασποράς-οργανικού διαλύτη.

Ποσοστό διαλύτη	Ακετόνη	Αιθανόλη	Μεθανόλη	DMF	Οξικό οξύ
	λ_{\max} (nm)				
20%	465	465	465	466	466
40%	520	513	469	518	517
60%	520	518	513	523	516
80%	520	518	512	526	515
100%	520	516	511	526	514

5.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Αρχικά για κάθε χρώμα έγινε λήψη του ολικού φάσματος για διάλυμα συγκέντρωσης 20×10^{-3} g/L. Από το ολικό φάσμα προέκυψε το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης για κάθε χρώμα, και με βάση αυτό μετρήθηκαν οι απορροφήσεις όλων των δειγμάτων. Τα μήκη κύματος μέγιστης απορρόφησης λ_{\max} για τα τέσσερα αζωχρώματα δίνονται στον Πίνακα 5.3.

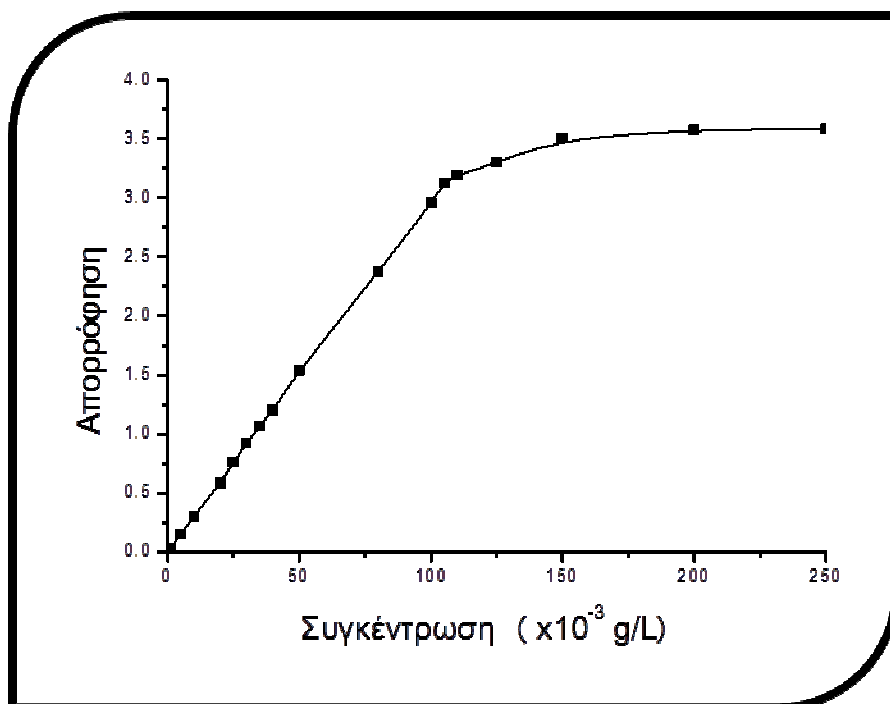
Στη συνέχεια κατασκευάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης για τα τέσσερα χρώματα, με πλήθος μετρήσεων ανά σημείο $N=3$. Ο αριθμός αυτός κρίνεται ικανοποιητικός για μια τεχνική όπως η φασματοφωτομετρία, η οποία παρουσιάζει πολύ καλά αναλυτικά χαρακτηριστικά (ακρίβεια, επαναληψιμότητα). Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται η δυναμική περιοχή για το αζώχρωμα Reactive Black 5.

Πίνακας 5.3. Μήκη κύματος λ_{\max} για τα εξεταζόμενα αζωχρώματα.

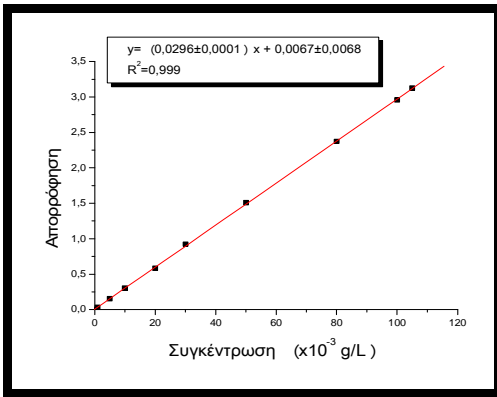
Αζόχρωμα	λ_{\max} (nm)
Reactive Black 5	602
Acid Black 172	576
Disperse Red 167:1	520
Reactive Black XL (orange)	489
Reactive Black XL (black)	602

Παρατηρούμε ότι η γραμμική περιοχή εκτείνεται σε ένα εύρος συγκεντρώσεων από το όριο ανίχνευσης έως γύρω στα 0,1 g/L. Μέσα σ' αυτό το εύρος, μπορούν να ληφθούν καμπύλες βαθμονόμησης σε διάφορες περιοχές συγκεντρώσεων, ανάλογα με την επιθυμητή τάξη συγκέντρωσης.

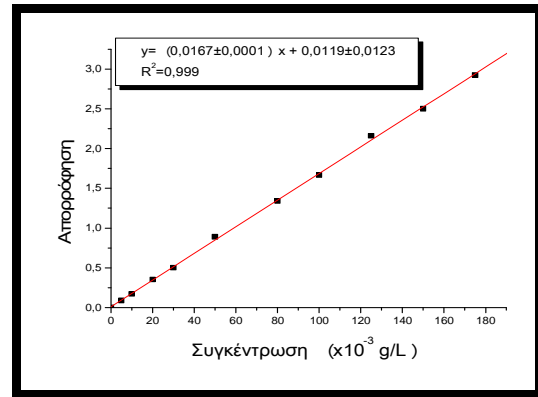
Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τα υπόλοιπα χρώματα για την εύρεση της γραμμικής περιοχής, με παρόμοια αποτελέσματα. Οι καμπύλες βαθμονόμησης των τεσσάρων αζωχρωμάτων δίνονται στα Σχήματα 5.9-5.13. Και τα τέσσερα αζωχρώματα εμφανίζουν εξαιρετική γραμμικότητα, με συντελεστή γραμμικής συσχέτισης $r^2 = 0,999$ για όλα τα χρώματα.



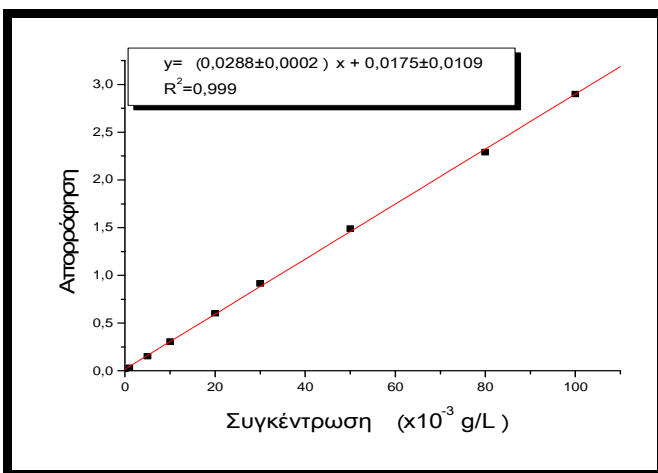
Σχήμα 5.8. Δυναμική περιοχή αζωχρώματος Reactive Black 5.



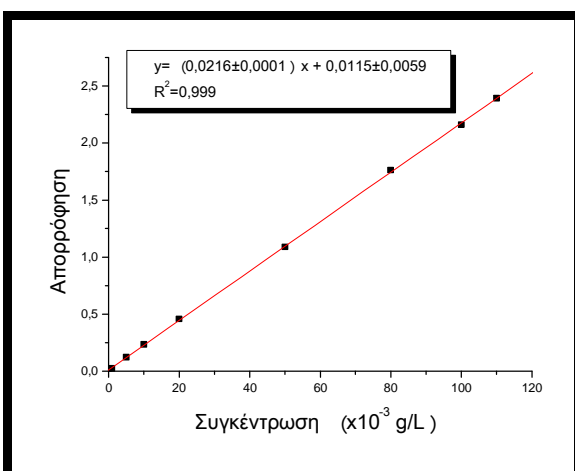
Σχήμα 5.9. Καμπύλη βαθμονόμησης αζωχρώματος Reactive Black 5.



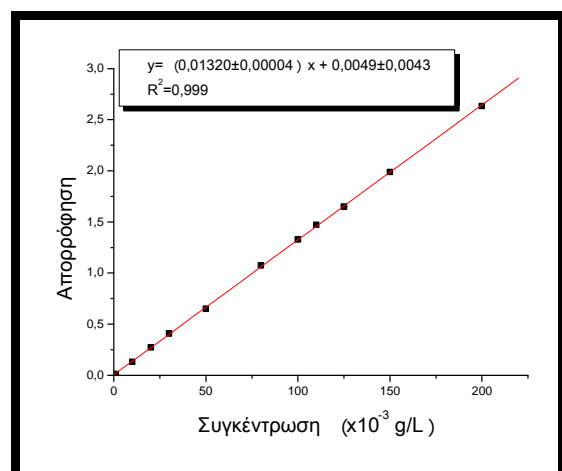
Σχήμα 5.10. Καμπύλη βαθμονόμησης αζωχρώματος Acid Black 172.



Σχήμα 5.11. Καμπύλη βαθμονόμησης αζωχρώματος Disperse Red 167:1.

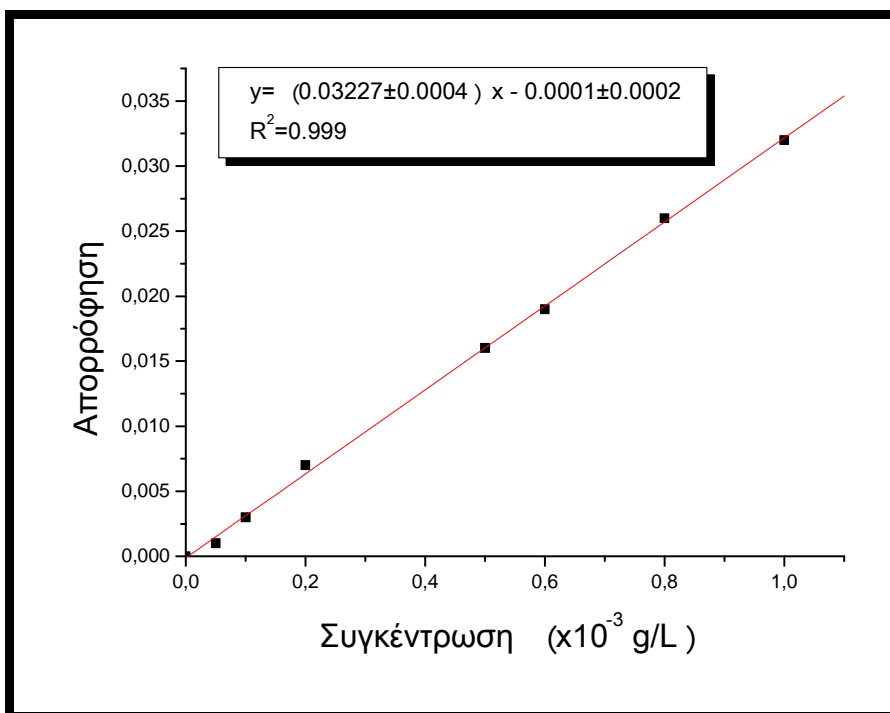


Σχήμα 5.12. Καμπύλη βαθμονόμησης αζωχρώματος Reactive Black XL (Reactive Black 5).



Σχήμα 5.13. Καμπύλη βαθμονόμησης αζωχρώματος Reactive Black XL (Reactive Orange X).

Για τον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης κατασκευάστηκαν νέες καμπύλες βαθμονόμησης για χαμηλές συγκεντρώσεις διαλύματος χρώματος. Στο Σχήμα 5.14 δίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης του αζωχρώματος Reactive Black 5 για εύρος συγκέντρωσης από το όριο ανίχνευσης μέχρι τα 10^{-3} g/L. Το όριο ανίχνευσης (c_L) και το όριο ποσοτικής αποτίμησης (c_Q) ορίζονται ως η μικρότερη συγκέντρωση μιας ένωσης που μπορεί να ανιχνευτεί και να προσδιοριστεί ποσοτικά αντίστοιχα.



Σχήμα 5.14. Καμπύλη βαθμονόμησης αζωχρώματος Reactive Black 5 για εύρος συγκέντρωσης έως 10^{-3} g/L.

Το c_L εκφράζει τη συγκέντρωση που αντιστοιχεί στο τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης σειράς λευκών προσδιορισμών (s_b) προς την ευαισθησία (κλίση) της καμπύλης βαθμονόμησης. Αντίστοιχα το c_Q εκφράζει τη συγκέντρωση που αντιστοιχεί στο δεκαπλάσιο της τυπικής απόκλισης σειράς λευκών προσδιορισμών (s_b) προς την ευαισθησία (κλίση) της καμπύλης βαθμονόμησης. Τα c_L και c_Q υπολογίστηκαν και για τα τέσσερα χρώματα και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4. Στη συνέχεια, εκτιμήθηκε για όλα τα χρώματα η επαναληψιμότητα για συγκέντρωση 50×10^{-3} g/L και για πλήθος μετρήσεων $N=6$ (Πίνακας 5.4).

Οι γραμμικότητες που παρατηρούνται για τόσο μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων είναι εξαιρετικές. Με χάραξη καμπυλών αναφοράς σε επιθυμητές τάξεις συγκεντρώσεων, είναι δυνατός ο προσδιορισμός χρωμάτων με πολύ καλή ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Τα c_L και

c_0 αν και αρκετά χαμηλά, είναι πάνω από την μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση χρώματος σε υδατικά περιβαλλοντικά δείγματα (10-15 μ g/L). Εξάλλου είναι γνωστή η αδυναμία της φασματοφωτομετρίας υπεριώδους ορατού σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Περαιτέρω μείωση της ευαισθησίας ίσως είναι εφικτή με χάραξη καμπύλης αναφοράς σε μικρότερο εύρος συγκεντρώσεων κοντά στο μηδέν.

Πίνακας 5.4. Αναλυτικά χαρακτηριστικά.

Αζωχρώματα	c_L (g/L)	c_0 (g/L)	r^2	s_r (%) (n=6)
Reactive black 5	$5,9 \times 10^{-5}$	$19,8 \times 10^{-5}$	0,999	0,8
Acid Black 172	$9,0 \times 10^{-5}$	$30,0 \times 10^{-5}$	0,999	1,0
Disperse Red 167:1	$6,1 \times 10^{-5}$	$20,3 \times 10^{-5}$	0,999	1,2
Reactive Black XL (Black 5)	$8,0 \times 10^{-5}$	$26,7 \times 10^{-5}$	0,999	0,9
Reactive Black XL (Orange X)	$15,5 \times 10^{-5}$	$51,8 \times 10^{-5}$	0,999	1,4

6. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΑΦΕΙΩΝ ΚΑΙ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΕΙΩΝ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πρώτες αναφορές για ηλεκτροχημικές κατεργασίες συνθετικών διαλυμάτων χρωμάτων ξεκινούν στα τέλη της δεκαετίας του '80, ωστόσο ο κύριος όγκος εργασιών που εφάρμοσαν την ηλεκτροχημική κατεργασία για τη διαχείριση αποβλήτων βαφείων επικεντρώνεται από τα μέσα της δεκαετίας του '90 και μετά. Πρόκειται δηλαδή για σχετικά καινούργια τεχνική.

Τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια είναι ο σίδηρος και το αργίλιο, με συνέπεια οι μέθοδοι αυτές να αποτελούν ουσιαστικά ένα συνδυασμό ηλεκτροχημικής οξειδοαναγωγής και επίπλευσης μέσω των ιόντων σιδήρου και αργιλίου που μεταφέρονται στη μάζα του διαλύματος και δρουν ως κροκιδωτικά. Κατά συνέπεια, αυτές οι μέθοδοι παρουσιάζουν τα μειονεκτήματα των μεθόδων επίπλευσης και παράλληλα παρουσιάζουν μειωμένη σταθερότητα των ηλεκτροδίων. Οι μέθοδοι αυτές είναι γνωστές ως ηλεκτροεπίπλευση και ηλεκτροκροκίδωση. Στην περίπτωση που τα χρώματα οξειδώνονται στην άνοδο η μέθοδος ονομάζεται ηλεκτροχημική οξείδωση (Electrochemical oxidation, EO) και στην περίπτωση που ανάγονται στην κάθοδο ηλεκτροχημική αναγωγή (Electrochemical reduction, ER). Επίσης, τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και άλλες ηλεκτροχημικές μέθοδοι όπως η ηλεκτρο-Fenton (electro-Fenton, EF) και η φώτοηλεκτρο-Fenton (photoelectron-Fenton, PEF) [102].

Λόγω της δημιουργίας οξειδωτικών ελεύθερων ριζών οι μέθοδοι EO, EF και PEF κατατάσσονται στις ηλεκτροχημικά εξελιγμένες μεθόδους οξείδωσης (Electrochemical advanced oxidation processes, EAOPs). Οι σύγχρονες ηλεκτροχημικές μέθοδοι χρησιμοποιούν ως ηλεκτρόδια κυρίως ανοξειδωτο χάλυβα (κυρίως ως κάθοδο), ειδικά κατεργασμένο άνθρακα, οξείδια μετάλλων (PbO_2), Pt, κράματα μετάλλων από Ti, Ru, Ir, Sn και Sb (Ti/RuO_2 , Ti/Pt , Pt/TiO_2 , $Ir/Ti O_2$ και $Ti/Ru/TiO_2$, καθώς και συνθετικά φιλμ διαμαντιού βαμβαρδισμένα με άτομα βορίου (boron doped diamond, BDD) [103-104]. Τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια δεν δημιουργούν προβλήματα ιλύος, διότι δεν υφίσταται το φαινόμενο της κροκίδωσης και επιπροσθέτως παρατηρείται αξιοσημείωτη σταθερότητα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ως άνοδος, νιόβιο επικαλυμμένο με φιλμ συνθετικού διαμαντιού βομβαρδισμένου με άτομα βορίου.

Ανάμεσα στις εξελιγμένες μεθόδους οξειδωσης AOPs, η ηλεκτροχημική οξείδωση με BDD ηλεκτρόδια έχει αποδειχθεί, τα τελευταία χρόνια, ελκυστική τεχνολογία για ηλεκτρολυτικές και ηλεκτροαναλυτικές εφαρμογές, λόγω των σπουδαίων τεχνολογικών χαρακτηριστικών που διαθέτουν τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες αυτών των ηλεκτροδίων είναι [105]:

- ↳ Έχουν αδρανή επιφάνεια με μικρή προσροφητική ικανότητα
- ↳ Αξιοσημείωτη σταθερότητα στη διάβρωση, τόσο σε ισχυρά όξινες συνθήκες όσο και σε υψηλές εντάσεις ρεύματος
- ↳ Πολύ καλή χημική, θερμική και μηχανική αντοχή
- ↳ Ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο δυναμικού
- ↳ Εξαιρετική ηλεκτροχημική σταθερότητα

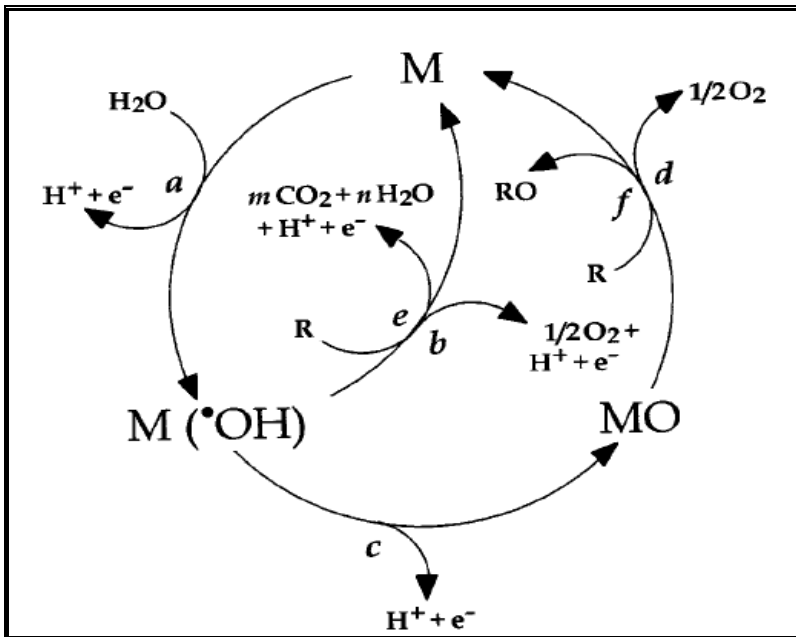
Η ανοδική οξείδωση με BDD ηλεκτρόδια έχει εφαρμοστεί, εκτός από τα χρώματα, σε φαινόλες, χλωροφαινόλες, κυανιούχα, αλκοόλες, αμμωνία, απορρυπαντικά καθώς και σε διάφορους άλλους ρυπαντές. Η μεγάλη δυνατότητα αυτών των ηλεκτροδίων στην απομάκρυνση-αποικοδόμηση διαφόρων ρυπαντών οφείλεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου $\cdot\text{OH}$, που όπως έχει αναφερθεί παραπάνω είναι από τα πιο ισχυρά οξειδωτικά μέσα.

Λίγες είναι οι αναφορές που κάνουν λόγο για καθοδική αποικοδόμηση (ηλεκτροχημική αναγωγή) των χρωμάτων, καθώς παρατηρείται δημιουργία αρωματικών αμινών. Τα κυριότερα μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών είναι τα μικρά ποσοστά αποχρωματισμού (<80%) και η αδυναμία περαιτέρω αποικοδόμησης των προϊόντων αναγωγής, που σημαίνει ότι η μείωση των τιμών COD και TOC είναι σχεδόν μηδαμινή. Επιπροσθέτως, ο χρόνος κατεργασίας κρίνεται μεγάλος για ηλεκτροχημική κατεργασία (2,5-3,5 ώρες).

Αντίθετα, η ηλεκτροχημική οξείδωση των χρωμάτων, είναι περισσότερο δημοφιλής σε σχέση με την αναγωγική διάσπαση των χρωμάτων. Συγκεκριμένα έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποδοτική για την καταστροφή πολλών ρυπαντών όπως αμμωνία, χρώματα, φαινόλες, χλωροφαινόλες, βενζένια, φορμαλδεΰδη, κυανιούχα, αλκοόλες και άλλους υδρογονάνθρακες [106]. Ωστόσο συγκριτικά με τις παραδοσιακές τεχνικές της χημικής και βιολογικής οξείδωσης ο όγκος των εργασιών κρίνεται μικρός.

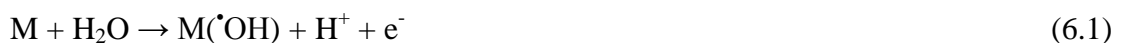
Αυτό σημαίνει ότι το συγκεκριμένο πεδίο, χρειάζεται έρευνα κυρίως ως προς τα υλικά των ηλεκτροδίων, το χαρακτηρισμό των ηλεκτροχημικά κατεργασμένων αποβλήτων και την πλήρη περιγραφή των μηχανισμών ηλεκτροχημικής διάσπασης των χρωμάτων.

Ο Compinellis [107] πρότεινε ένα μηχανισμό για την οξείδωση των οργανικών μορίων με ρίζες υδροξυλίου (σχήμα 6.1).



Σχήμα 6.1. Έμμεση οξείδωση οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη παραγωγή οξυγόνου.

Συγκεκριμένα, προσπάθησε να εξηγήσει τη διαφορετική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων στην ΕΟ κατατάσσοντας τις ανόδους σε ενεργές (active) και μη ενεργές (non-active). Τυπικά παραδείγματα ενεργών ανόδων είναι τα ηλεκτρόδια Pt, IrO₂ και RuO₂ ενώ μη ενεργών τα ηλεκτρόδια PbO₂, SnO₂ και BDD. Αρχικά και για τα δυο είδη ανόδων λαμβάνει χώρα οξείδωση του νερού προς σχηματισμό φυσικώς προσροφημένων ριζών υδροξυλίου (M(•OH)).



Όπου M: Άνοδος

Η ηλεκτροχημική και χημική δραστηριότητα αυτών των ριζών εξαρτάται από τη φύση του υλικού του ηλεκτροδίου. Η επιφάνεια των ενεργών ανόδων αντιδρά ισχυρά με τις ρίζες προς σχηματισμό οξειδίου υψηλότερης βαθμίδας (MO), όπως φαίνεται στην αντίδραση 6.2.



Στην επιφάνεια λοιπόν της ανόδου υπάρχουν δυο μορφές ενεργού οξυγόνου:

- ☞ Οι φυσικώς προσροφούμενες ρίζες υδροξυλίου •OH (physisorbed oxygen)
- ☞ Οι χημικώς προσροφούμενες (στο πλέγμα του οξειδίου MO)

Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος MO/M δρα ως μέσο οξείδωσης των οργανικών μορίων σύμφωνα με την αντίδραση 6.3, η οποία συναγωνίζεται την αντίδραση 6.4 έκλυσης O₂.



Αντίθετα η επιφάνεια των μη-ενεργών ανόδων αντιδρά τόσο ασθενώς με τις ρίζες, που επιτρέπει την άμεση αντίδραση των οργανικών μορίων με τις ρίζες M(•OH) προς σχηματισμό πλήρως οξειδωμένων προϊόντων όπως CO₂ (αντίδραση 6.5).



όπου R: Οργανική ένωση με m άτομα άνθρακα, χωρίς ετεροάτομο, η οποία χρειάζεται a = (2m + n) άτομα οξυγόνου για να αποικοδομηθεί προς CO₂.

Η τελευταία αντίδραση συναγωνίζεται με πλευρικές αντιδράσεις όπως η άμεση οξείδωση προς O₂ (αντίδραση 6.6) και η έμμεση διάσπαση προς H₂O₂ (αντίδραση 6.7)



Συνεπώς, ένα μη-ενεργό ηλεκτρόδιο δεν συμμετέχει στην άμεση οξείδωση των οργανικών μορίων και δεν παρέχει καμία καταλυτικά ενεργή περιοχή για την προσρόφησή τους. Σ' αυτά τα ηλεκτρόδια λοιπόν, λαμβάνουν χώρα μόνο παράπλευρες αντιδράσεις και η οξείδωση των μορίων του νερού. Μόνο οι ρίζες υδροξυλίου, σύμφωνα με την αντίδραση 6.5 σχετίζονται με την οξείδωση των οργανικών μορίων (χρώματα).

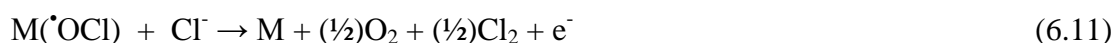
Σύμφωνα με το παραπάνω μοντέλο-μηχανισμό, η ηλεκτροχημική (υπέρταση για έκλυση O₂) και χημική δραστηριότητα (βαθμός οξείδωσης οργανικών μορίων με •OH) των ριζών M(•OH) εξαρτάται από την ισχύ του δεσμού M-•OH. Ως γενικός κανόνας, όσο πιο ασθενής ο δεσμός τόσο χαμηλότερη η δραστηριότητα της ανόδου για την έκλυση O₂ (άνοδοι υψηλής υπέρτασης) και τόσο υψηλότερη η δραστηριότητα της ανόδου για την οξείδωση των οργανικών μορίων. Οι BDD άνοδοι θεωρούνται από τα καλύτερα μη-ενεργά ηλεκτρόδια, υιοθετώντας την παραπάνω συμπεριφορά και γι' αυτό προτείνεται ως ένα από τα καταλληλότερα ηλεκτρόδια για EO.

Σ' αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι ένα ασθενέστερο οξειδωτικό μέσο, το όζον, μπορεί να σχηματιστεί σύμφωνα με την αντίδραση 6.8.



Συνεπώς, κατά την ΕΟ, εκτός από τις ρίζες υδροξυλίου, σχηματίζονται και άλλα δραστικά είδη οξυγόνου (Reactive oxygen species, ROS), όπως H_2O_2 από την αντίδραση 6.7 και O_3 από την αντίδραση 6.8. Στην περίπτωση της έμμεσης ηλεκτρόλυσης η οξείδωση των οργανικών μορίων πραγματοποιείται μέσω ισχυρών οξειδωτικών μέσων. Το κύριο οξειδωτικό μέσο στο οποίο στηρίζονται οι περισσότερες εργασίες είναι το χλώριο, το οποίο προέρχεται από τα χλωριούχα ιόντα, τα οποία βρίσκονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις στα περισσότερα απόβλητα βαφείων και υφαντουργείων. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι παρακάτω:

Άνοδος



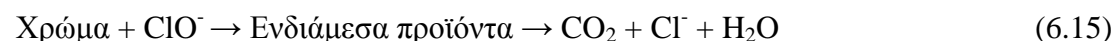
Στο απόβλητο (bulk)



Κάθοδος



Συνολική αντίδραση



Η συνεχής παραγωγή χλωρίου και στη συνέχεια υποχλωριωδών μέσω της αναγέννησης των ιόντων Cl^- , δημιουργεί ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες στο απόβλητο οι οποίες καθορίζουν και τον τρόπο διάσπασης του χρώματος. Οι παραπάνω αντιδράσεις ευνοούνται σε όξινο ή ουδέτερο περιβάλλον, ενώ σε αλκαλικό η συγκέντρωση των υποχλωριωδών είναι μειωμένη εξαιτίας της παραγωγής του σταθερού χλωρικού ανιόντος (ClO_3^-), το οποίο δεν έχει αυξημένη οξειδωτική ικανότητα. Εκτός από τις παραπάνω βασικές αντιδράσεις, λαμβάνουν μέρος και δευτερεύουσες αντιδράσεις, κυρίως στην επιφάνεια ανόδων που έχουν και καταλυτικές ιδιότητες όπως άνοδοι ευγενών μετάλλων (Pt) και συνθετικού διαμαντιού (BDD), ενεργοποιώντας έτσι αλυσιδωτές αντιδράσεις ριζών. Κυριότερη αυτών των αντιδράσεων είναι η δημιουργία της ρίζας υδροξυλίου, κυρίως σε ουδέτερο περιβάλλον και όχι σε όξινο, η οποία δρα με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω. Το χρώμα είναι δυνατό να υφίσταται οξείδωση ή αναγωγή στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων, οπότε τα προϊόντα της άμεσης οξείδωσης ή αναγωγής του χρώματος, οξειδώνονται περαιτέρω από τα οξειδωτικά ενδιάμεσα στη μάζα του αποβλήτου.

Πρόσφατες έρευνες προτείνουν έναν μηχανισμό σχετικά με την οξειδωση αζω-ενώσεων με ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όπως το υποχλωριώδες ιόν ClO^- (αντίδραση 6.15). Συγκεκριμένα, θεωρείται ότι το ClO^- δρα ως ηλεκτρονιόφιλο και ξεκινά την διαδικασία οξειδωσης μέσω αντίδρασης με τα άτομα αζώτου. Πρώτα επιτίθεται στα άτομα αζώτου, στη συνέχεια ανάγεται σε Cl^- και τέλος το ενδιάμεσο που προκύπτει διασπάται αμέσως σε N_2 και σε άχρωμα οξείδια. Τα ποσοστά αποχρωματισμού με την ΕΟ που αναφέρονται είναι γενικά ικανοποιητικά (90-95%) για κατεργασίες που κυμαίνονται μεταξύ 15-220 min. Οι μειώσεις του COD κυμαίνονται από 30-70% και του BOD από 50-60%. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε ορισμένες κατεργασίες παρατηρούνται υπερβολικά υψηλές ποσότητες προστιθέμενου ηλεκτρολύτη (κυρίως NaCl) που φτάνουν μέχρι και τα 25 g/L. Οι συνήθεις ποσότητες ηλεκτρολύτη δεν ξεπερνούν τα 5-7 g/L (0.1 mol/L) NaCl . Η ποσότητα του ηλεκτρολύτη που θα προστεθεί στην κατεργασία θα πρέπει να είναι ελεγχόμενη ούτως ώστε η δημιουργία υποχλωριωδών να μην υπερβαίνει την απολύτως απαιτούμενη ποσότητα για τις οξειδωτικές ανάγκες της κατεργασίας. Υψηλά ποσοστά ClO^- σε κατεργασμένα απόβλητα είναι ανεπιθύμητα.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της ΕΟ με δραστικά είδη χλωρίου είναι:

- Αποφεύγεται η μεταφορά και η αποθήκευση επικίνδυνου χλωρίου
- Επιτυγχάνεται πιο γρήγορη καταστροφή του οργανικού φορτίου
- Μείωση κόστους

Το σημαντικότερο μειονέκτημα της ΕΟ με δραστικά είδη χλωρίου είναι η ενδεχόμενη παραγωγή ανεπιθύμητων τοξικών χλωροπαραγώγων.

Συμπερασματικά, οι ηλεκτροχημικές κατεργασίες προσφέρουν μια εναλλακτική πρόταση διαχείρισης των αποβλήτων βαφείων και υφαντουργείων με τα εξής πλεονεκτήματα:

- ➔ Πολύ μικροί χρόνοι κατεργασίας
- ➔ Υψηλά ποσοστά αποχρωματισμού που φτάνουν το 100%
- ➔ Ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης COD, BOD και TOC
- ➔ Απουσία χημικών προσθέτων εκτός αν είναι απαραίτητη η προσθήκη ηλεκτρολύτη (όπως έχει αναφερθεί η απαραίτητη ποσότητα ηλεκτρολύτη παρέχεται από τα άλατα του αποβλήτου)
- ➔ Απουσία ιλύος
- ➔ Σχετικά χαμηλές δαπάνες λειτουργίας
- ➔ Βέλτιστο εύρος pH που κυμαίνεται από 2-10 για τις οξειδωτικές κατεργασίες και από 8-12 για τις αναγωγικές
- ➔ Μεγάλη σταθερότητα στα ηλεκτρόδια νέου τύπου

- ✦ Προσαρμοστικότητα (άμεσες ή έμμεσες οξειδώσεις και αναγωγές, με εφαρμογές σε πολλούς και διαφορετικούς ρυπαντές)
- ✦ Δυνατότητα αυτοματισμού

Ωστόσο λόγω του σύντομου σχετικά χρονικού διαστήματος που έχει παρέλθει από την αρχή της εφαρμογής των μεθόδων αυτών, δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως οι μηχανισμοί αποικοδόμησης των χρωμάτων, οπότε είναι επιτακτική η διερεύνησή τους. Όπως έχει γίνει ήδη κατανοητό, οι αντιδράσεις μέσω των οποίων αποικοδομούνται τα χρώματα είναι πολύπλοκες και τα προϊόντα προς το παρόν σχετικά απρόβλεπτα τόσο ποιοτικώς όσο και ποσοτικώς, μιας και πολύ λίγη έρευνα έχει γίνει μέχρι σήμερα. Επίσης, απαιτείται περαιτέρω βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας με σκοπό την ελαχιστοποίηση παραγωγής ανεπιθύμητων παραπροϊόντων και την κατά το δυνατόν πληρέστερη αδρανοποίηση και ουδετεροποίηση του τελικού αποβλήτου.

6.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

6.2.1 Αντιδραστήρια

Χρησιμοποιήθηκαν επίσης NaCl ως ηλεκτρολύτης, HNO₃ και NaOH για ρύθμιση του pH. Όλα τα παραπάνω αντιδραστήρια ήταν αναλυτικής καθαρότητας και προέρχονταν από την Merck (Darmstadt - Γερμανία). Το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν δις-απιονισμένο.

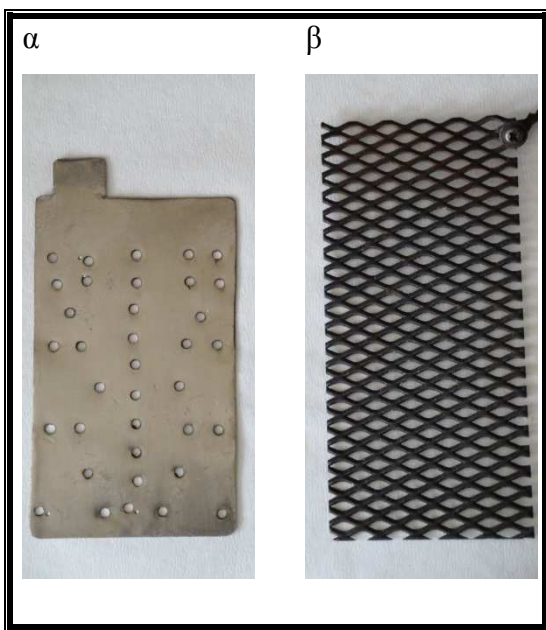
6.2.2 Οργανολογία

Το ηλεκτρόδιο που επιλέχθηκε ως κάθοδος είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα (stainless steel). Ο ανοξείδωτος χάλυβας είναι κράμα σιδήρου-άνθρακα-χρωμίου με ελάχιστη περιεκτικότητα σε χρώμιο 10,5% κ.β. Το χρώμιο δημιουργεί ένα μικροσκοπικό στρώμα (10–100 nm) τριοξειδίου του χρωμίου (Cr₂O₃), το οποίο προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα από την οξείδωση και τη διάβρωση.

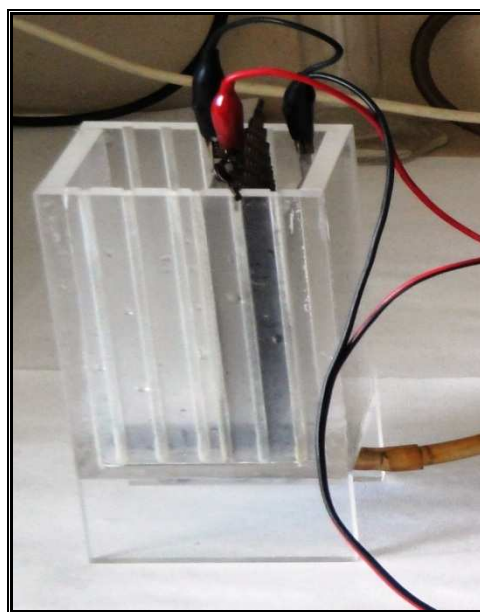
Εκτός από χρώμιο, οι ανοξείδωτοι χάλυβες μπορεί να περιέχουν και άλλα κραματικά στοιχεία, όπως νικέλιο και μαγγάνιο. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες παράγονται σε ηλεκτρικές καμίνους με ανάτηξη παλαιοσιδήρου (σκραπ), σιδηροκραμάτων και άλλων μεταλλικών προσθηκών. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές εφαρμογές που απαιτούν αντοχή στη διάβρωση για λόγους οικονομικούς (π.χ. χημική βιομηχανία), για λόγους αισθητικούς (π.χ. αρχιτεκτονική) ή για λόγους υγιεινής (π.χ. μαγειρικά σκεύη). Σε σύγκριση με τους κοινούς χάλυβες, οι ανοξείδωτοι χάλυβες, εκτός από υψηλότερη αντοχή στη διάβρωση, παρουσιάζουν

ζουν επιπλέον και υψηλότερη μηχανική αντοχή. Η κάθοδος που χρησιμοποιήθηκε έχει διαστάσεις $14,3 \times 7,3 \times 0,1$ cm (σχήμα 6.2.α). Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως άνοδος ήταν το νιόβιο, επικαλυμμένο με λεπτό στρώμα τεχνητού διαμαντιού, βομβαρδισμένου με άτομα βορίου για καλύτερη αγωγιμότητα και δυνατότητα καταλυτικής δράσης (Niobe / Boron doped Diamond electrode). Το ηλεκτρόδιο έχει μορφή πλέγματος με διαστάσεις $14,3 \times 7,3 \times 0,1$ cm όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.2.β. Η υψηλή αγωγιμότητα σε συνδυασμό με τις καταλυτικές ιδιότητες και τη μεγάλη ανθεκτικότητα, καθιστά το υλικό κατάλληλο για υψηλούς βαθμούς αποχρωματισμού σε μικρό χρόνο κατεργασίας, γεγονός που ίσως ισοσταθμίζει το μειονέκτημα του υψηλού κόστους.

Η ηλεκτροχημική κυψέλη (σχήμα 6.3), είναι εργαστηριακής κλίμακας και έχει όγκο 500 cm³. Είναι κατασκευασμένη από Plexiglass και διαθέτει σύστημα αερισμού στον πυθμένα της κυψέλης καθώς και ειδικές εσοχές στα τοιχώματα για την τοποθέτηση των ηλεκτροδίων σε οποιαδήποτε επιθυμητή διαμόρφωση.



Σχήμα 6.2. α. Κάθοδος, β. Άνοδος.



Σχήμα 6.3. Η εργαστηριακή κυψέλη.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν μια άνοδος και δυο κάθοδοι, με τις καθόδους τοποθετημένες αριστερά και δεξιά της ανόδου και σε απόσταση 1 cm.

Ο αερισμός έχει ως βασικό σκοπό την καλύτερη ανάδευση του υγρού στην κυψέλη, η οποία διευκολύνει τα μόρια του χρώματος να προσεγγίσουν την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Παράλληλα, εξασφαλίζει και την παραγωγή όζοντος μετά από οξείδωση μέρους του O_2 , το οποίο είναι ισχυρό οξειδωτικό ($E^0(O_3) = +2.07$ V vs SCE) και ενισχύει την έμμεση

αποικοδόμηση των αζωχρωμάτων. Ο αερισμός παρέχεται από αεραντλία εργαστηριακής κλίμακας, η οποία αρχικά προοριζόταν για αερισμό ενυδρείων.

Το απαιτούμενο ρεύμα παρέχεται από μια πηγή ενέργειας DC (τροφοδοτικό) με χαρακτηριστικά:

- Εφαρμοζόμενο δυναμικό: 0 – 30V
- Μετρούμενο ρεύμα: 0 – 20A

Τα φάσματα υπεριώδους ορατού (UV – Vis) για την παρακολούθηση του αποχρωματισμού και γενικά της αποικοδόμησης ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο της Hitachi, μοντέλο U-2000, με κυψελίδες πάχους 1cm. Οι μετρήσεις pH ελήφθησαν με πεχάμετρο Metrohm 632, ενώ οι μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) ελήφθησαν με αναλυτή άνθρακα Shimadzu TOC-V CSH (Ιαπωνία). Τέλος οι μετρήσεις του COD έγιναν σε Lasa 100 Dr Lange φωτόμετρο, χρησιμοποιώντας έτοιμα φιαλίδια-κυψελίδες (cuvettes) LCK 114 και LCK 314.

6.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά διαλύματα χρωμάτων διαλυμένα σε δις-απιονισμένο νερό. Σε κάθε πείραμα παρασκευαζόταν διάλυμα χρώματος συγκεκριμένης συγκέντρωσης. Οι μελετώμενες συγκεντρώσεις κυμαίνονταν από 100-2.000 mg/L. Σε κάθε πείραμα ρυθμιζόταν το pH με προσθήκη διαλύματος NaOH ή HNO₃, ανάλογα με την επιθυμητή τιμή (3,0-10,0 ±0,2). Ένας σταθερός όγκος διαλύματος χρώματος (500mL) μεταφερόταν στην κυψέλη και εφαρμοζόταν το κατάλληλο ρεύμα (1,8-3,0A). Το NaCl χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης, σε συγκεντρώσεις από $0,8 \times 10^{-2}$ – $4,0 \times 10^{-2}$ mol/L. Οι πειραματικές παράμετροι που ελέγχθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1.

Μετά την εφαρμογή του κατάλληλου ρεύματος λαμβάνονταν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ανάλογα με το ρυθμό αποχρωματισμού του διαλύματος σε κάθε πείραμα και η λήψη του πρώτου δείγματος γίνονταν σε χρόνο $t = 0$ min, πριν την έναρξη της κατεργασίας. Κατά την διάρκεια της κατεργασίας ελέγχονταν σε πραγματικό χρόνο οι παρακάτω παράμετροι:

- Δυναμικό
- Θερμοκρασία διαλύματος
- pH

Σε κάθε δείγμα λαμβάνονταν το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους – ορατού (UV-Vis). Η συγκέντρωση του χρώματος προσδιοριζόταν με μέτρηση της απορρόφησης του χρώματος στο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης (λ_{max}). Οι μετρήσεις του COD και του TOC λαμβάνονταν στην αρχή και στο τέλος της κατεργασίας (όπου ήταν απαραίτητο και σε ενδιάμεσα σημεία).

Πίνακας 6.1. Πειραματικές παράμετροι βελτιστοποίησης λειτουργίας.

Αρχική συγκέντρωση αζωχρωμάτων	0,1 g/L
	0,5 g/l
	1,0 g/l
	2,0 g/l
Κατασκευή καθόδου	Με τρύπες
	Χωρίς τρύπες
pH	3
	5
	7
	10
Συγκέντρωση ηλεκτρολύτη (NaCl)	$0,8 \times 10^{-2}$ mol/L
	$1,6 \times 10^{-2}$ mol/L
	$2,4 \times 10^{-2}$ mol/L
	$3,2 \times 10^{-2}$ mol/L
	$4,0 \times 10^{-2}$ mol/L
Εφαρμοζόμενο ρεύμα	1,8A
	2,5A
	3,0A

Η κατεργασία ολοκληρώνονταν, όταν ικανοποιούνταν μία ή περισσότερες από τις παρακάτω συνθήκες:

- ✓ Πλήρης αποχρωματισμός
- ✓ Υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος.
- ✓ Σταθεροποίηση του δυναμικού σε χαμηλές τιμές χωρίς μεταβολή του χρώματος του διαλύματος για 10min

Στο τέλος κάθε κατεργασίας, η ηλεκτροχημική κυψέλη, η άνοδος και οι κάθοδοι πλένονται πρώτα με άφθονο νερό βρύσης και στη συνέχεια με δις-απιονισμένο νερό.

6.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

➤ Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου - COD

Ο προσδιορισμός του COD πραγματοποιήθηκε με έτοιμα φιαλίδια LCK 114 και LCK 314 (cuvette test LCK 114- LCK 314). Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην οξείδωση ενώσεων μέσω αντίδρασης με διάλυμα $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$, με την παρουσία Ag_2SO_4 ως καταλύτη. Στο διάλυμα, λοιπόν, του φιαλιδίου προστίθενται 2mL δείγματος, αναμιγνύεται το περιεχόμενο με ανακίνηση και στη συνέχεια τοποθετείται στο θερμοστάτη Lasa. Εκεί θερμαίνεται στους $180^\circ C$ για 120 λεπτά. Στη συνέχεια ανακινείται και πάλι το περιεχόμενο και αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, το φιαλίδιο σκουπίζεται-καθαρίζεται εξωτερικά και μεταφέρεται προς μέτρηση στο φωτόμετρο (Lasa 100-Dr Lange). Η μέθοδος LCK 114 αξιολογεί τον πράσινο χρωματισμό του Cr^{3+} , με εύρος μέτρησης από 150-1.000mg/L O_2 , ενώ η μέθοδος LCK 314 αξιολογεί την ελάττωση του κίτρινου χρωματισμού του Cr^{6+} , με εύρος μέτρησης από 15-150mg/L O_2 .

➤ Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα - TOC

Ο ολικός άνθρακας (TC) σε ένα δείγμα αποτελείται από τον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) και τον ανόργανο άνθρακα (IC). Επομένως για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του TOC αρκεί να αφαιρεθεί ο IC από την συγκέντρωση του TC.

Για τον υπολογισμό του TC, το αέριο που χρησιμοποιείται ως μέσο μεταφοράς διαβιβάζεται σε ένα διανομέα ελεγχόμενης ροής των 150 mL/min. Η διαβίβαση γίνεται διαμέσου ενός σωλήνα καύσης TC, ο οποίος θερμαίνεται στους $680^\circ C$ και περιέχει καταλύτη οξείδωσης. Όταν το ανεπεξέργαστο δείγμα εισαχθεί στο σωλήνα καύσης ο TC οξειδώνεται ή αποσυντίθεται και δίνει διοξείδιο του άνθρακα. Το αέριο μεταφοράς των προϊόντων καύσης, αφού πρώτα ψυχθεί και ξεραθεί, διαβιβάζεται διαμέσου συσκευής δέσμευσης αλογόνων στην κυψελίδα του αγνώστου δείγματος όπου και ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του TC προκαθορίζεται πρώτα η σχέση μεταξύ του TC και σήματος του ανιχνευτή με τη χρήση προτύπου διαλύματος TC.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του IC το δείγμα οξινίζεται με μια μικρή ποσότητα HCl (pH<3) και στη συνέχεια ψεκάζεται με το αέριο μεταφοράς και ο IC μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα. Το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα ανιχνεύεται όπως και παραπάνω. Από τις δύο παραπάνω συγκεντρώσεις μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του TOC.

6.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.5.1 Βελτιστοποίηση παραμέτρων κατεργασίας

Στόχος της ηλεκτροχημικής κατεργασίας είναι όσο το δυνατόν καλύτερος αποχρωματισμός των αζωχρωμάτων-αποβλήτων καθώς και η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη αποικοδόμηση των αζωχρωμάτων και των προϊόντων διάσπασής τους. Παράλληλα τα μελετηθέντα διαλύματα θα πρέπει να παρουσιάζουν μειωμένες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων και η κατεργασία να έχει μειωμένο κόστος και να δαπανά μικρή ενέργεια. Για την επίτευξη αυτών των στόχων είναι αναγκαία η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της ηλεκτροχημικής κατεργασίας. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης χρώματος, της κατασκευής της καθόδου, της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, του pH των διαλυμάτων και της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Συγκέντρωση χρώματος

Είναι γνωστό ότι οι αντιδράσεις οξείδωσης λαμβάνουν χώρα στην άνοδο. Ο αποχρωματισμός του αζωχρώματος εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αζωχρώματος (C) και από τη συγκέντρωση άλλων ενεργών ειδών (O) που υπάρχουν στο διάλυμα. Συνεπώς ο ρυθμός αποχρωματισμού δίνεται από την εξίσωση (6.16) :

$$-dC/dt = k[C][O] \quad (6.16)$$

Κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, η συγκέντρωση των ενεργών ειδών [O] παραμένει σταθερή, κάτω από σταθερές συνθήκες. Έτσι λοιπόν δεν υπάρχει καμία απώλεια στην οξειδωτική ισχύ της ανόδου ή στη συγκέντρωση των ενεργών ειδών [O]. Σε περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις ενός ή περισσότερων ουσιών, οι οποίες επηρεάζουν τον ρυθμό αποχρωματισμού, παραμένουν σταθερές μπορούν να ενταχθούν στη σταθερά k. Συνεπώς η εξίσωση 6.16 τροποποιείται ως εξής:

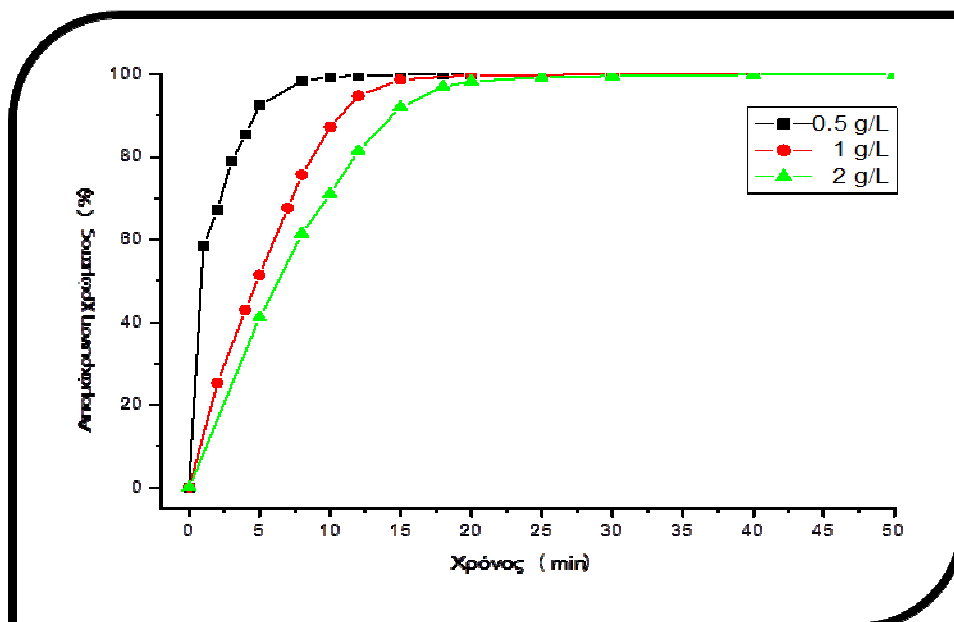
$$-dC/dt = k[C] \quad (6.17)$$

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (6.18)$$

Όπου C_t και C_0 η τελική και αρχική συγκέντρωση αζωχρώματος αντίστοιχα και t ο χρόνος αποχρωματισμού.

Η αντίδραση μπορεί να χαρακτηριστεί ως ψευδο-πρώτης τάξης αντίδραση. Σχεδιάζοντας τα διαγράμματα $\ln(C_t/C_0)$ vs t λαμβάνεται μια ευθεία γραμμή, η κλίση της οποίας μας δίνει τη σταθερά k . Στον πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα κινητικά δεδομένα των μελετηθέντων αζωχρωμάτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ως χρόνος ημιζωής (χρόνος φυσικού υποδιπλασιασμού) $t_{1/2}$ ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται για τον αποχρωματισμό της μισής συγκέντρωσης του αζωχρώματος.

Πλήρης αποχρωματισμός παρατηρείται για όλα τα εξεταζόμενα διαλύματα. Ο χρόνος που απαιτείται για τον αποχρωματισμό των αζωχρωμάτων εξαρτάται, όπως αναμενόταν, από τη αρχική συγκέντρωση των αζωχρωμάτων στο διάλυμα. Όπως προκύπτει από το σχήμα 6.4 επιτυγχάνεται πλήρης αποχρωματισμός του Reactive Black 5 για συγκέντρωση 0,5 g/L αζωχρώματος σε 8 λεπτά, για συγκέντρωση 1,0 g/L σε 15 λεπτά και για συγκέντρωση 2,0 g/L σε μόλις 20 λεπτά. Επιπλέον, είναι φανερό από τα κινητικά δεδομένα (πίνακας 6.2) ότι όσο η αρχική συγκέντρωση του αζωχρώματος αυξάνει τόσο μειώνεται η σταθερά k και τόσο αυξάνεται ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$.



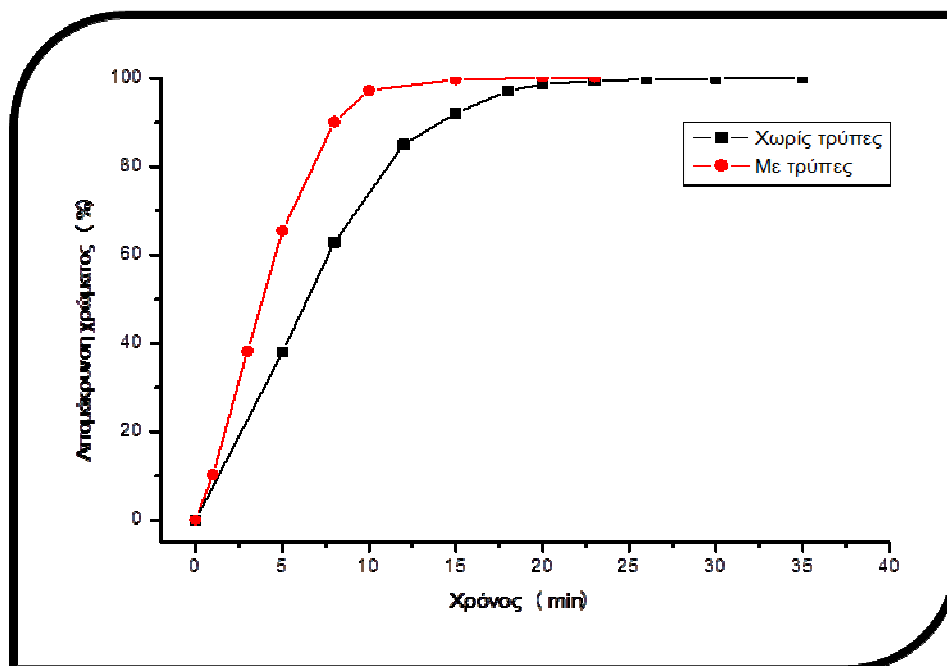
Σχήμα 6.4. Πορεία αποχρωματισμού του Reactive Black 5 για διάφορες συγκεντρώσεις (2,4 mol/L NaCl, pH 10, 2,5A).

Πίνακας 6.2. Κινητικά δεδομένα των εξεταζόμενων αζωχρωμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Αζόχρωμα	Συγκέντρωση (g/L)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Reactive Black 5	0,5	0,866	0,9
	1,0	0,144	4,8
	2,0	0,110	6,3

Κατασκευή καθόδου

Όπως προαναφέρθηκε παραπάνω τα ηλεκτρόδια που επιλέχθηκαν ως κάθοδοι είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα (stainless steel). Για την καλύτερη απόδοση του συστήματος και τον καλύτερο, ενδεχομένως, αποχρωματισμό των συνθετικών διαλυμάτων δοκιμάστηκε μια τροποποίηση των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν ως κάθοδοι. Συγκεκριμένα οι πλάκες του ανοξείδωτου χάλυβα τροποποιήθηκαν, δημιουργώντας κάποιες τρύπες (διάτρητη μορφή, σχήμα 6.2α) με σκοπό τόσο την καλύτερη διάχυση του διαλύματος μέσα στην κυψέλη όσο και την καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Η πορεία αποχρωματισμού του Reactive Black 5 για τις δυο καθόδους φαίνεται στο σχήμα 6.5.



Σχήμα 6.5. Επίδραση της κατασκευής της καθόδου στην πορεία αποχρωματισμού του Reactive Black 5 0,5 g/L (0,8 mol/L NaCl, pH 10, 2,5A).

Όπως αναμενόταν, στις τροποποιημένες καθόδους, η πορεία αποχρωματισμού παρουσιάζεται εμφανώς πιο γρήγορη. Παραπλήσια αποτελέσματα ελήφθησαν και για τα υπόλοιπα εξεταζόμενα χρώματα. Στον πίνακα 6.3 παρατίθενται τα κινητικά δεδομένα της επίδρασης της κατασκευής της καθόδου στην πορεία αποχρωματισμού των αζωχρωμάτων. Παρατηρείται στις τροποποιημένες καθόδους χρόνος ημιζωής 3,9 λεπτά, ενώ στις μη τροποποιημένες 6,5 λεπτά. Για τον λόγο αυτό, οι τροποποιημένες κάθοδοι, επιλέχθηκαν για τα επόμενα πειράματα.

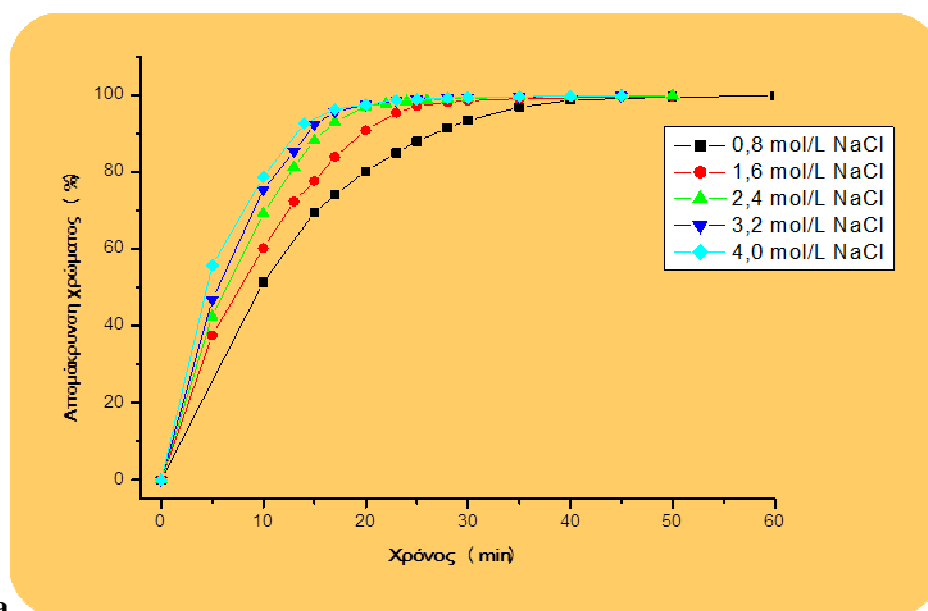
Πίνακας 6.3. Κινητικά δεδομένα για τα δυο είδη καθόδων.

	k (min⁻¹)	t_{1/2} (min)
Χωρίς τρύπες	0,107	6,5
Με τρύπες	0,178	3,9

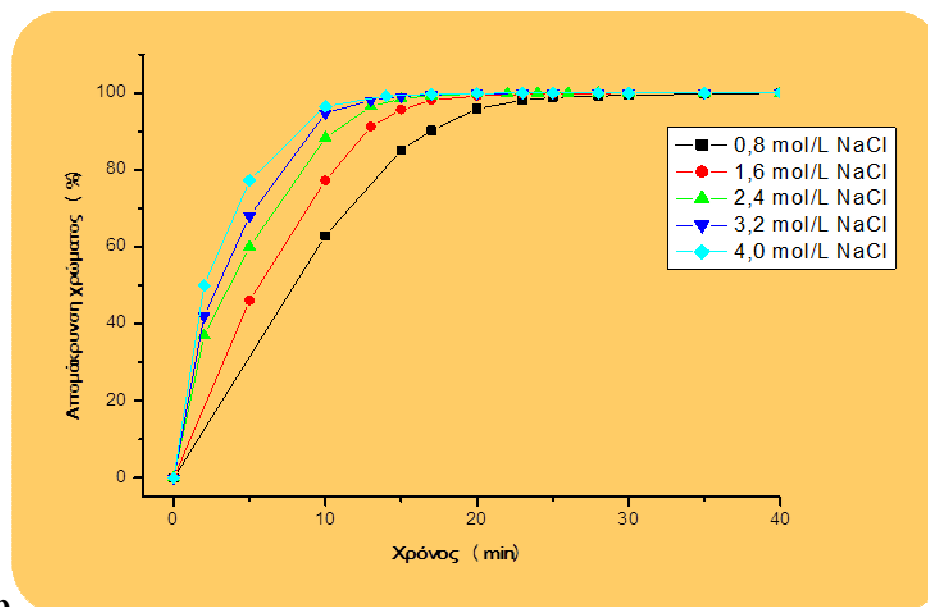
Συγκέντρωση ηλεκτρολύτη

Στην ηλεκτροχημική κατεργασία, ο τύπος και η συγκέντρωση του φέροντα ηλεκτρολύτη είναι δυο παράμετροι πολλοί σημαντικοί. Στα περισσότερα λουτρά βαφής, για την καλύτερη απόδοση της βαφής, χρησιμοποιείται ως κύριο άλας NaCl. Έτσι, στα απόβλητα των υφαντουργιών υπάρχει η απαραίτητη ποσότητα ηλεκτρολύτη για την ηλεκτροχημική κατεργασία. Συνεπώς, δεν χρειάζεται περεταίρω προσθήκη ηλεκτρολύτη και άλλων χημικών ουσιών, οι οποίες θα επιβάρυναν περισσότερο το απόβλητο. Για τους παραπάνω λόγους, στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε ως φέροντας ηλεκτρολύτης το NaCl. Η επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl στην ικανότητα αποχρωματισμού των τεσσάρων αζωχρωμάτων παρουσιάζεται στα σχήματα 6.6-6.9. Τα αντίστοιχα κινητικά δεδομένα παρατίθενται στον πίνακα 6.4. Είναι φανερό ότι το NaCl επηρεάζει σημαντικά τη κινητική της πορείας αποχρωματισμού των αζωχρωμάτων. Συγκεκριμένα, αυξάνοντας την συγκέντρωση του NaCl, αυξάνεται σημαντικά και ο ρυθμός αποχρωματισμού.

Όμως, υψηλότερες συγκεντρώσεις NaCl έχουν ως δυσάρεστη συνέπεια την πιθανή δημιουργία υποχλωριωδών ενώσεων και χλωρίου σε επικίνδυνα υψηλές συγκεντρώσεις. Η δραστική αυτή επίδραση μπορεί εύκολα να εξηγηθεί, αν λάβουμε υπόψη την ηλεκτρόλυση του NaCl. Είναι γνωστό ότι η ηλεκτρόλυση του NaCl οδηγεί σε μερικά πολύ ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όπως το χλώριο (Cl₂) και τα υποχλωριώδη ιόντα (ClO⁻).



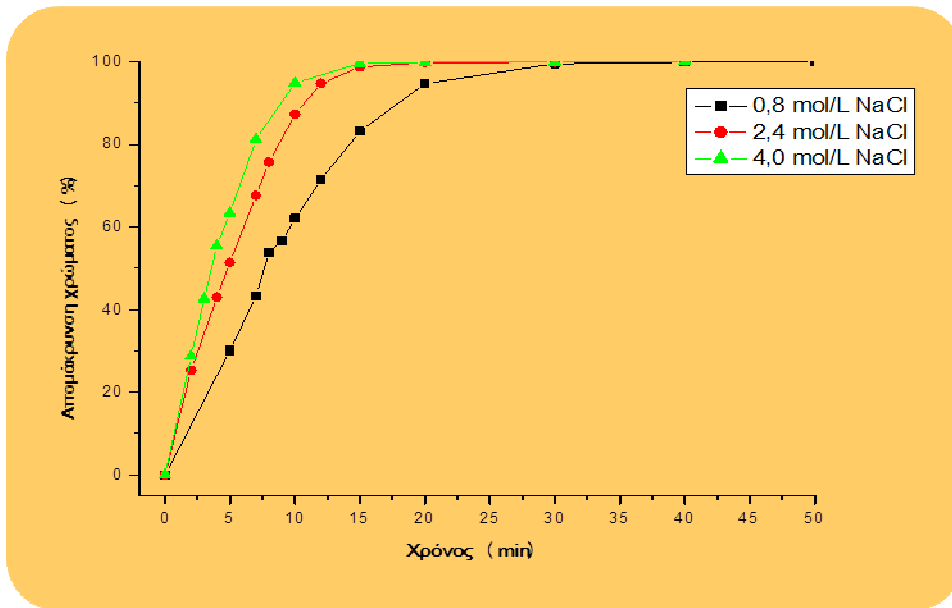
a



b

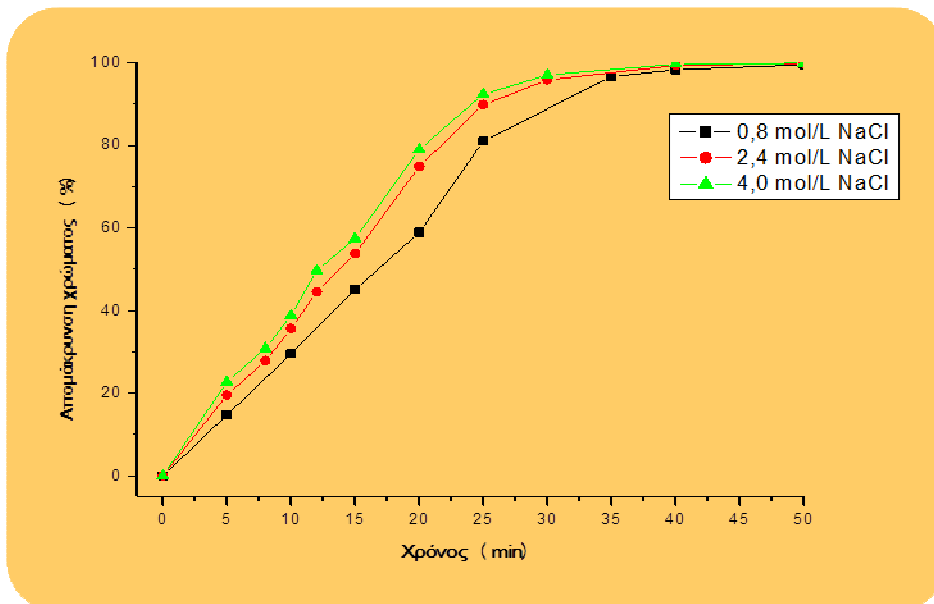
Σχήμα 6.6. Επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl στην πορεία αποχρωματισμού του *Reactive Black XL 1* g/L (pH 10, 2,5A) a. Πορεία αποχρωματισμού του *Reactive Orange X* και b. Πορεία αποχρωματισμού του *Reactive Black 5*.

Συνεπώς, ο αποχρωματισμός των αζωχρωμάτων οφείλεται σε άμεσες οξειδωτικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια, οι οποίες ενισχύονται από έμμεσες οξειδωτικές αντιδράσεις από τα παραγόμενα ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Όσο πιο ισχυρά είναι τα οξειδωτικά μέσα τόσο μεγαλύτερη ενίσχυση μπορούν να επιτύχουν.

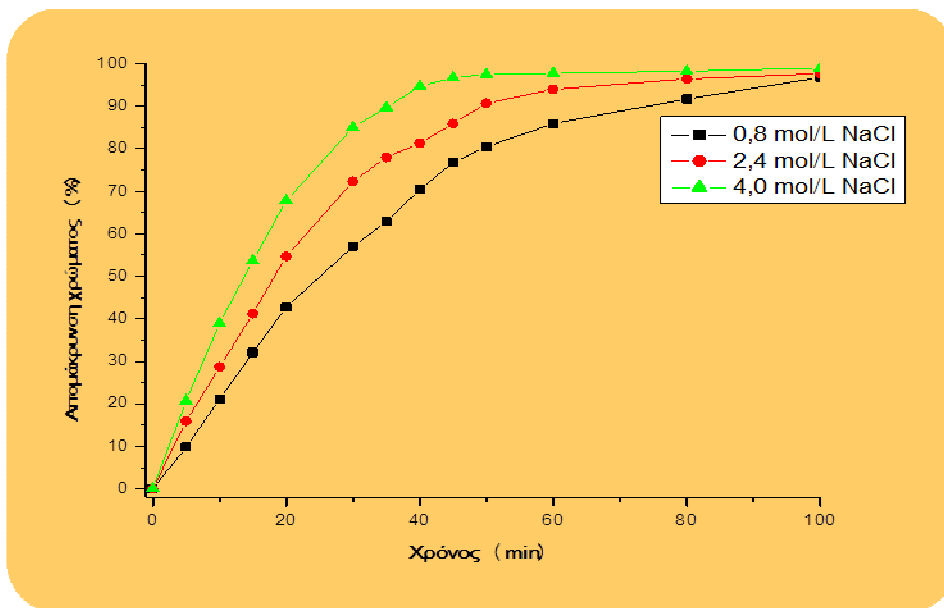


Σχήμα 6.7. Επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl στην πορεία αποχρωματισμού του *Reactive Black 5* 1 g/L (pH 10, 2,5A).

Υπάρχει περίπτωση, πάνω από μια ορισμένη τιμή συγκέντρωσης χλωριούχων να μην βελτιώνεται σημαντικά η πορεία αποχρωματισμού των αζωχρωμάτων. Τόσο από τα σχήματα 5.10-13 όσο και από τα κινητικά δεδομένα, προκύπτει ότι περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του NaCl πάνω από $2,4 \times 10^{-2}$ mol/L δεν παρουσιάζει σημαντική βελτίωση στο ρυθμό αποχρωματισμού.



Σχήμα 6.8. Επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl στην πορεία αποχρωματισμού του *Acid Black 172* 1 g/L (pH 10, 2,5A).



Σχήμα 6.9. Επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl στην πορεία αποχρωματισμού του Disperse Red 167:1 1 g/L (pH 10, 2,5A).

Άρα, η προσθήκη συγκέντρωσης $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ NaCl στα συνθετικά διαλύματα αζωχρωμάτων θεωρείται ότι επιτυγχάνει ικανοποιητική αποικοδόμηση των αζωχρωμάτων, σε συνδυασμό με την ελάχιστη δυνατή παραγωγή μη φιλικών, περιβαλλοντικά, χημικών ενώσεων. Λαμβάνοντας υπόψη, ότι η μέση συγκέντρωση NaCl σε ένα τυπικό λουτρό βαφής κυμαίνεται περίπου $1-5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, τότε γίνεται αντιληπτό ότι είναι δυνατός ο πλήρης αποχρωματισμός ενός αποβλήτου χωρίς επιπλέον προσθήκη ηλεκτρολύτη.

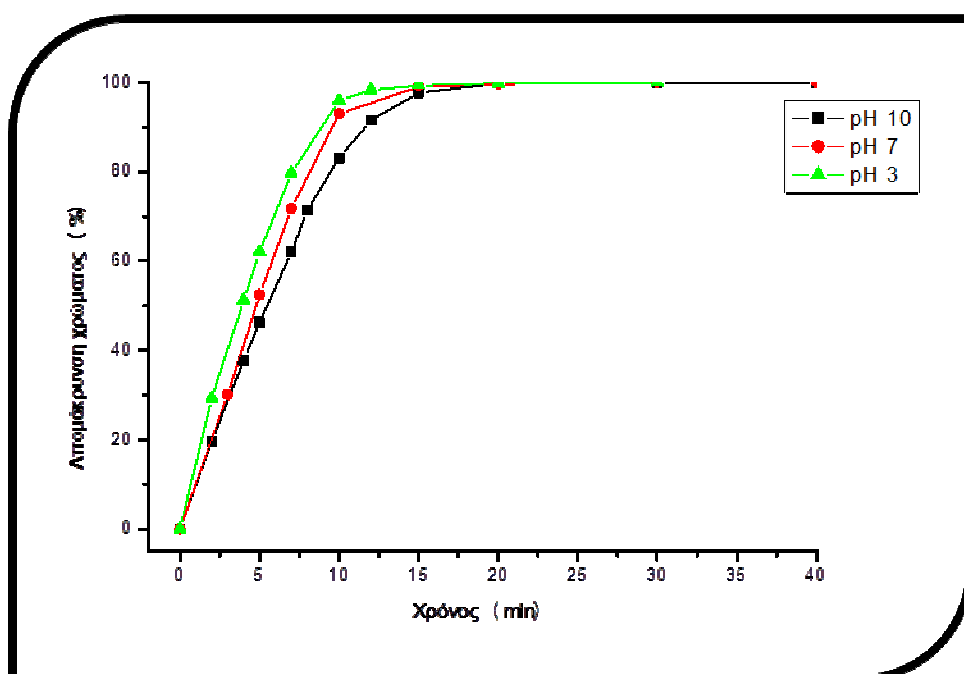
Πίνακας 6.4. Κινητικά δεδομένα των εξεταζόμενων αζωχρωμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Αζώχρωμα (1 g/L)	Συγκέντρωση NaCl (g/L)	k (min⁻¹)	t_{1/2} (min)
Reactive Black 5	0,8×10 ⁻² mol/L	0,090	7,7
	2,4×10 ⁻² mol/L	0,144	4,8
	4,0×10 ⁻² mol/L	0,198	3,5
Acid Black 172	0,8×10 ⁻² mol/L	0,041	1,7
	2,4×10 ⁻² mol/L	0,051	13,7
	4,0×10 ⁻² mol/L	0,057	12,2
Disperse Red 167:1	0,8×10 ⁻² mol/L	0,028	24,8
	2,4×10 ⁻² mol/L	0,038	18,2
	4,0×10 ⁻² mol/L	0,051	13,6
Reactive Black XL (black)	0,8×10 ⁻² mol/L	0,090	7,7
	1,6×10 ⁻² mol/L	0,124	5,6
	2,4×10 ⁻² mol/L	0,158	4,4
	3,2×10 ⁻² mol/L	0,178	3,9
	4,0×10 ⁻² mol/L	0,231	3,0
Reactive Black XL (orange)	0,8×10 ⁻² mol/L	0,071	9,8
	1,6×10 ⁻² mol/L	0,090	7,7
	2,4×10 ⁻² mol/L	0,110	6,3
	3,2×10 ⁻² mol/L	0,124	5,6
	4,0×10 ⁻² mol/L	0,154	4,5

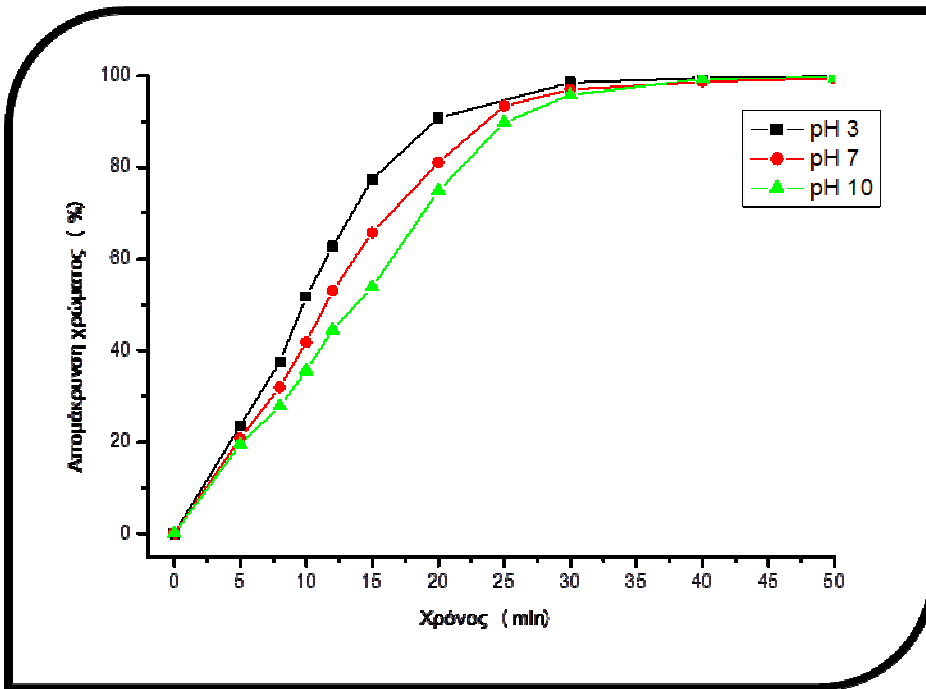
Αρχική τιμή pH

Η τιμή του pH επηρεάζει την ηλεκτροχημική κατεργασία, κυρίως διευκολύνοντας τον σχηματισμό οξειδοαναγωγικών μέσων, τα οποία είναι υπεύθυνα για την έμμεση αποικοδόμηση των χρωμάτων. Συνεπώς, η βέλτιστη περιοχή pH θα είναι αυτή στην οποία θα επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή παραγωγή υποχλωριωδών ιόντων και ελεύθερου χλωρίου με αποτέλεσμα τον γρήγορο και πλήρη αποχρωματισμό του συνθετικού διαλύματος. Στα σχήματα 6.10-13 παρουσιάζεται η πορεία αποχρωματισμού των μελετηθέντων αζωχρωμάτων για διαφορετικές τιμές pH, ενώ στον πίνακα 6.5 δίνονται τα κινητικά δεδομένα. Σε κάθε περίπτωση επιτυγχάνεται πλήρης αποχρωματισμός των συνθετικών διαλυμάτων, αλλά με διαφορετικό ρυθμό αποχρωματισμού. Και στα τέσσερα αζωχρώματα παρατηρείται πιο γρήγορος ρυθμός αποχρωματισμού σε όξινες τιμές pH.

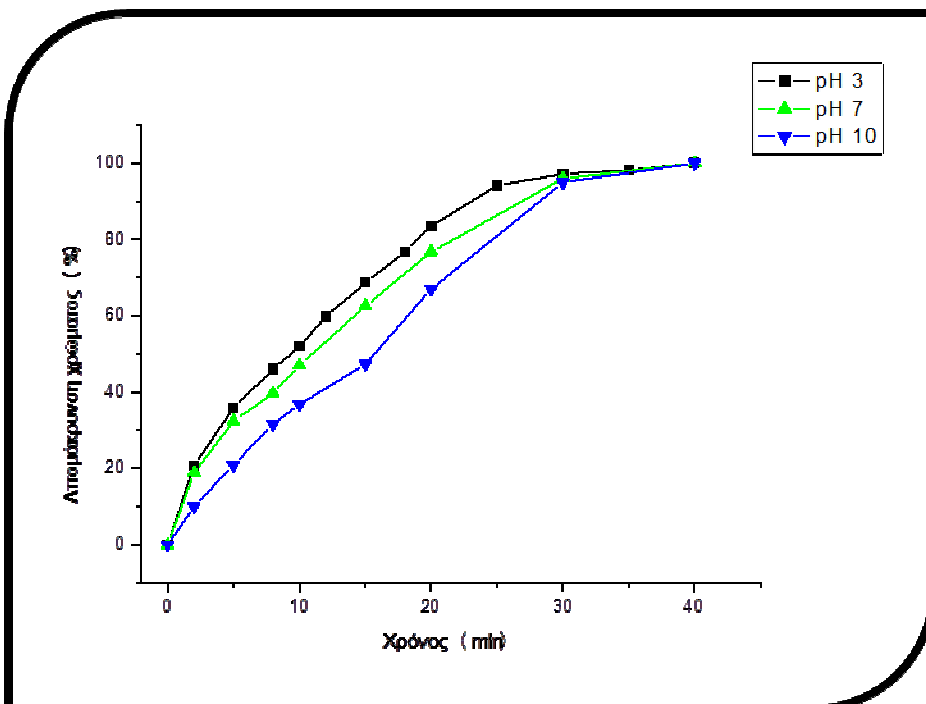
Σε όξινα - ουδέτερα pH η συγκέντρωση των παραγόμενων υποχλωριωδών ιόντων (ClO^-) καθώς και του ελεύθερου χλωρίου (Cl_2) διατηρείται σταθερή. Τόσο το ελεύθερο χλώριο όσο και τα υποχλωριώδη, μέσω της οξειδωτικής τους δράσης κατά τη διάρκεια της κατεργασίας, επανανάγονται προς χλωριούχα (Cl^-), διατηρώντας έτσι σταθερή την αλληλουχία χλωριούχα (Cl^-) – χλώριο (Cl_2) – υποχλωριώδη (ClO^-) - χλωριούχα (Cl^-).



Σχήμα 6.10. Επίδραση της αρχικής τιμής του pH στην πορεία αποχρωματισμού του Reactive Black 5 1 g/L (2,4 mol/L NaCl, 2,5A).



Σχήμα 6.11. Επίδραση της αρχικής τιμής του pH στην πορεία αποχρωματισμού του Acid Black 172 1 g/L (2,4 mol/L NaCl, 2,5A).



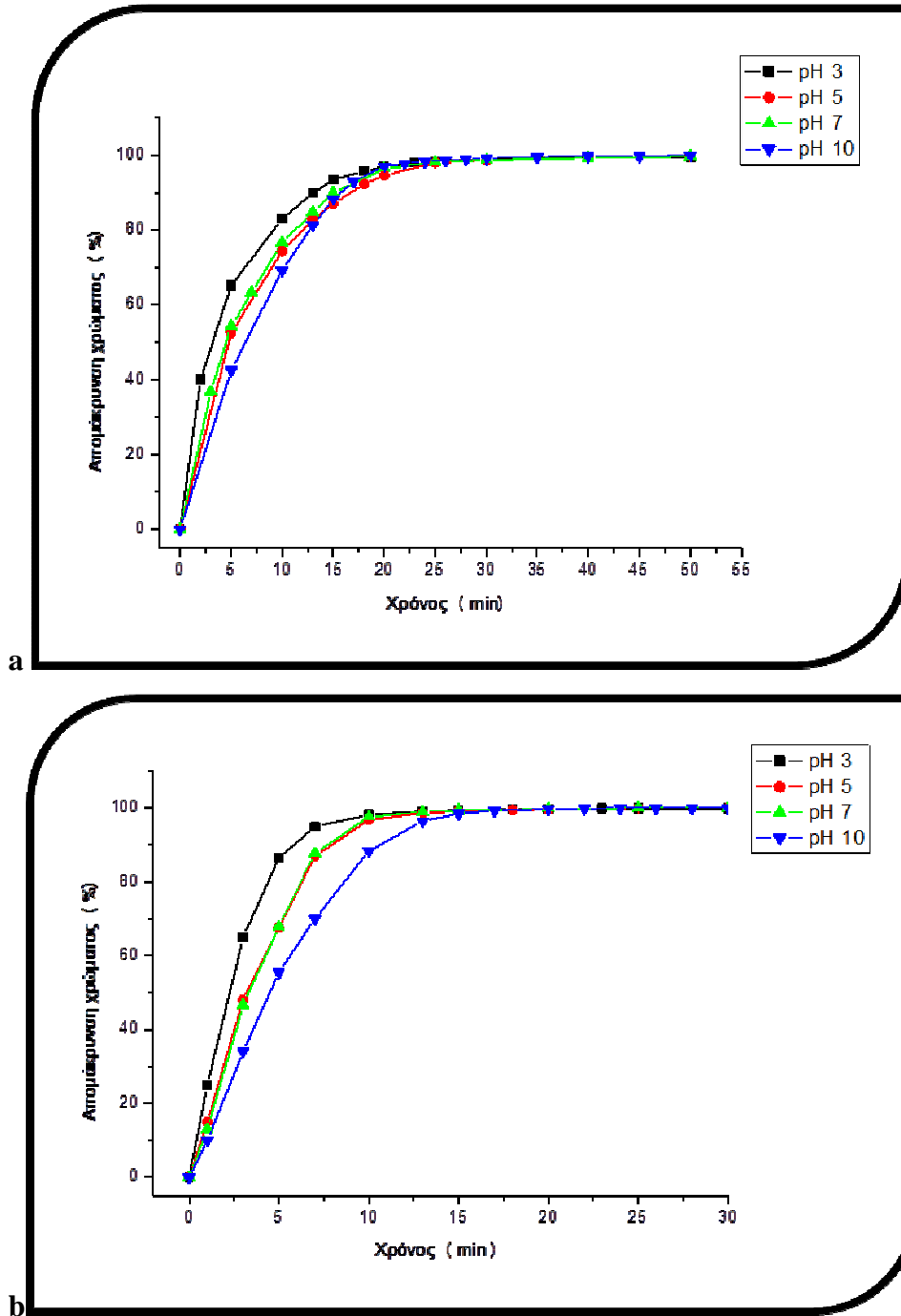
Σχήμα 6.12. Επίδραση της αρχικής τιμής του pH στην πορεία αποχρωματισμού του Disperse Red 167:1 0,1 g/L (0,8 mol/L NaCl, 2,5A).

Σε αλκαλικά pH η παραπάνω αλληλουχία παρεμποδίζεται, διότι ενονοείται ο σχηματισμός του σταθερού χλωρικού ιόντος (ClO_3^-) εις βάρος των υποχλωριωδών τα οποία σε αλκαλι-

κό περιβάλλον και υψηλή θερμοκρασία διασπώνται σε χλωριούχα και χλωρικά κατά την αντίδραση :



(6.19)

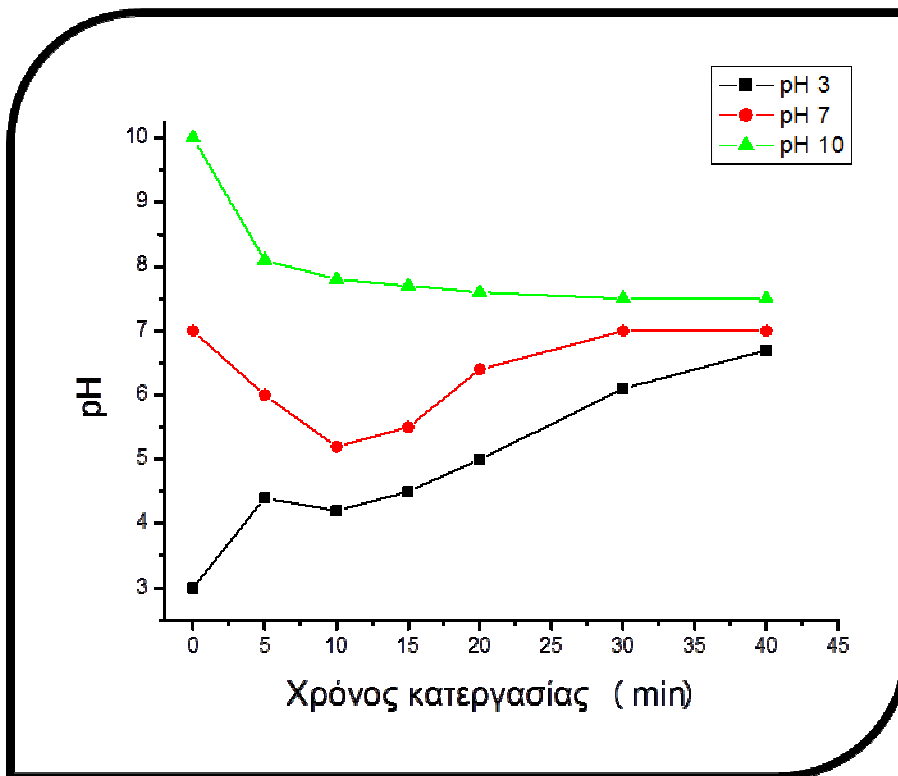


Σχήμα 6.13. Επίδραση της αρχικής τιμής του pH στην πορεία αποχρωματισμού του Reactive Black XL 1 g/L (2,4 mol/L NaCl, 2,5A) α. Πορεία αποχρωματισμού του Reactive Orange X και β. Πορεία αποχρωματισμού του Reactive Black 5.

Πίνακας 6.5. Κινητικά δεδομένα των εξεταζόμενων αζωχρωμάτων για διαφορετικές τιμές αρχικού pH.

Αζώχρωμα	pH	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Reactive Black 5 (1g/L)	3	0,187	3,7
	7	0,147	4,7
	10	0,126	5,5
Acid Black 172 (1g/L)	3	0,071	9,7
	7	0,061	11,4
	10	0,051	13,7
Disperse Red 167:1 (0,1g/L)	3	0,074	9,3
	7	0,064	10,8
	10	0,045	15,3
Reactive Black XL (black) (1g/L)	3	0,289	2,4
	5	0,216	3,2
	7	0,231	3,0
	10	0,157	4,4
Reactive Black XL (orange) (1g/L)	3	0,210	3,3
	5	0,147	4,7
	7	0,151	4,6
	10	0,108	6,4

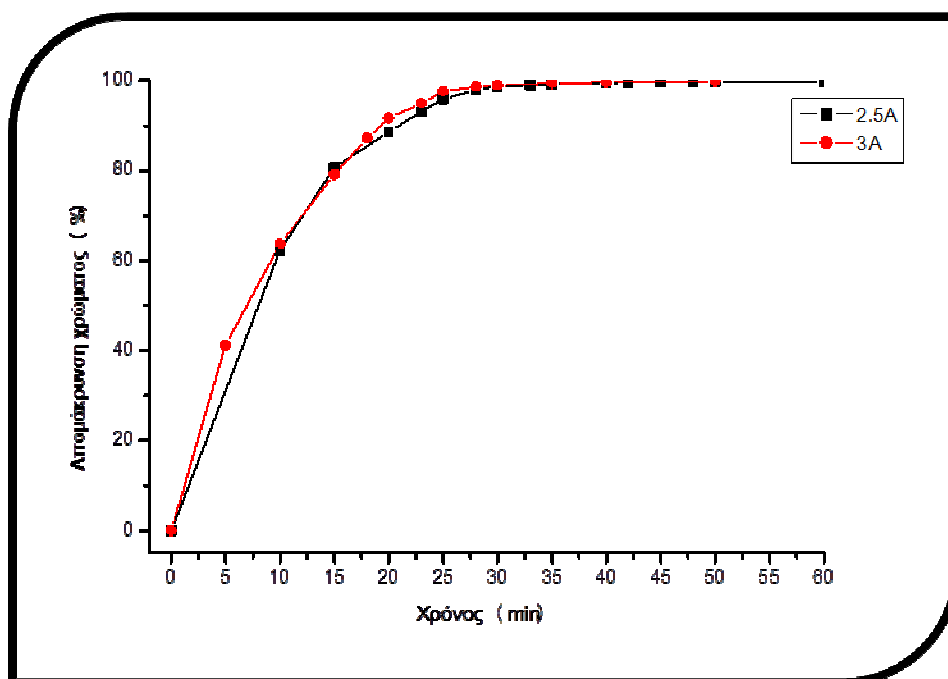
Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η μεταβολή του pH κατά την κατεργασία διαλυμάτων αζωχρωμάτων. Στο σχήμα 6.14 φαίνεται η μεταβολή του pH κατά την κατεργασία διαλύματος αζωχρώματος αντίδρασης Reactive Black 5 ($0,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), σε διάφορες αρχικές τιμές pH. Το pH, τείνει να σταθεροποιηθεί σε τιμές ελαφρώς υψηλότερες του 7. Αυτή η μεταβολή του pH οφείλεται στην παραγωγή CO₂ κατά τη μερική μετατροπή του οργανικού φορτίου σε διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο (mineralization). Το διοξείδιο του άνθρακα διαλυόμενο στο νερό δημιουργεί ρυθμιστικό ανθρακικών κατά την αντίδραση: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Όσο περισσότερο CO₂ σχηματίζεται τόσο γρηγορότερα το pH τείνει να σταθεροποιηθεί σε ελαφρώς βασικές τιμές. Επίσης οι τιμές pH τείνουν σε αλκαλικές τιμές και λόγω της δημιουργίας OH⁻ στην κάθοδο ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^-$).



Σχήμα 6.14. Μεταβολή του pH κατά την πορεία αποχρωματισμού του *Reactive Black 5* 1 g/L (2,4 mol/L NaCl, 2,5A).

Ένταση ρεύματος

Ο τύπος και η συγκέντρωση του φέροντα ηλεκτρολύτη είναι άμεσα συνδεδεμένα με το εφαρμοζόμενο δυναμικό, για σταθερή ένταση ρεύματος. Υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη χρειάζονται χαμηλό δυναμικό για να διατηρήσουν σταθερή την ένταση του ρεύματος, ενώ χαμηλές συγκεντρώσεις απαιτούν υψηλότερο δυναμικό για το ίδιο αποτέλεσμα. Σε κάθε περίπτωση είναι αναγκαίο το χαμηλότερο δυνατό εφαρμοζόμενο δυναμικό, με όσο το δυνατό ικανοποιητικότερα επίπεδα αποχρωματισμού. Υψηλότερες τιμές δυναμικού οδηγούν σε αυξημένες ενεργειακές απώλειες και κόστος, καθώς και σε υψηλότερες θερμοκρασίες και καταστροφή των ηλεκτροδίων. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δυο εφαρμοζόμενες εντάσεις ρεύματος, τα 2,5 A και τα 3,0 A (σχήματα 6.15-18). Στο σχήμα 6.15 δίνεται, ενδεικτικά, η επίδραση της έντασης του ρεύματος στην πορεία αποχρωματισμού του Reactive Black XL (0,5 g/L). Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και για τα υπόλοιπα εξεταζόμενα χρώματα. Για χαμηλότερες εντάσεις ρεύματος ο ρυθμός αποχρωματισμού των αζωχρωμάτων είναι αρκετά πιο αργός.



Σχήμα 6.15. Επίδραση της έντασης του ρεύματος στην πορεία αποχρωματισμού του Reactive Black XL 0,5 g/L (2,4 mol/L NaCl, pH 10).

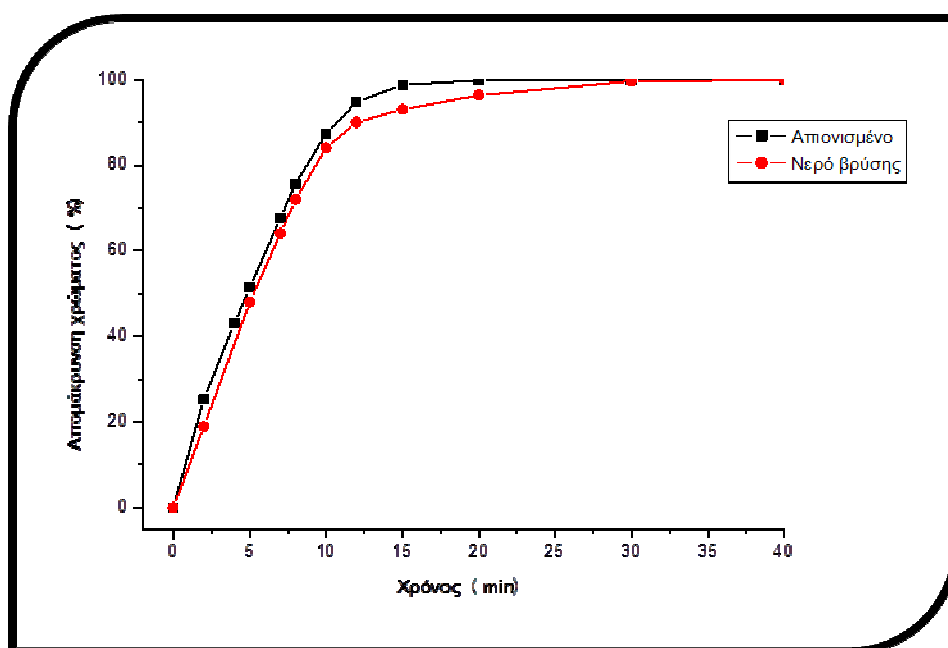
Επίσης στον πίνακα 6.6 δίνονται τα κινητικά δεδομένα για αποχρωματισμό των τεσσάρων αζώχρωμάτων στις δυο τιμές της έντασης του ρεύματος. Όπως είναι φανερό, μεταξύ των δυο εντάσεων ρεύματος δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές. Συνεπώς, τα επόμενα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ένταση ρεύματος 2,5Α.

Πίνακας 6.6. Κινητικά δεδομένα των εξεταζόμενων αζώχρωμάτων για διαφορετικές τιμές έντασης ρεύματος.

Αζώχρωμα	Ένταση ρεύματος		k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
	I (A)			
Reactive Black 5 (0,5 g/L)	2,5	3,0	0,462	1,5
	2,5	3,0	0,408	1,7
Acid Black 172 (0,5 g/L)	2,5	3,0	0,108	6,4
	2,5	3,0	0,161	4,3
Disperse Red 167:1 (0,5 g/L)	2,5	3,0	0,049	14,0
	2,5	3,0	0,051	13,5
Reactive Black XL (black) (2 g/L)	2,5	3,0	0,128	5,4
	2,5	3,0	0,144	4,8
Reactive Black XL (orange) (2 g/L)	2,5	3,0	0,087	8,0
	2,5	3,0	0,102	6,8

Επίδραση νερού βρύσης

Στα λουτρά βαφής των υφαντουργείων χρησιμοποιείται νερό βρύσης και όχι απιονισμένο νερό. Στην προσπάθεια προσομοίωσης των συνθηκών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η επίδραση του νερού της βρύσης στην πορεία αποχρωματισμού των διαλυμάτων αζωχρωμάτων. Η διαδικασία παραμένει η ίδια με μοναδική διαφορά, ότι τα υδατικά διαλύματα αζωχρωμάτων παρασκευάζονται με νερό βρύσης, αντί για δις-απιονισμένο νερό. Στο σχήμα 6.16 φαίνεται η επίδραση του νερού της βρύσης στην πορεία αποχρωματισμού του αζωχρώματος Reactive Black 5. Όπως προκύπτει, μεταξύ των δυο τύπων νερού δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στο ρυθμό αποχρωματισμού του αζωχρώματος. Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και για τα υπόλοιπα εξεταζόμενα χρώματα.



Σχήμα 6.16. Επίδραση νερού βρύσης στην πορεία αποχρωματισμού του Reactive Black 5 1 g/L (2,4 mol/L NaCl, pH 10, 2,5 A).

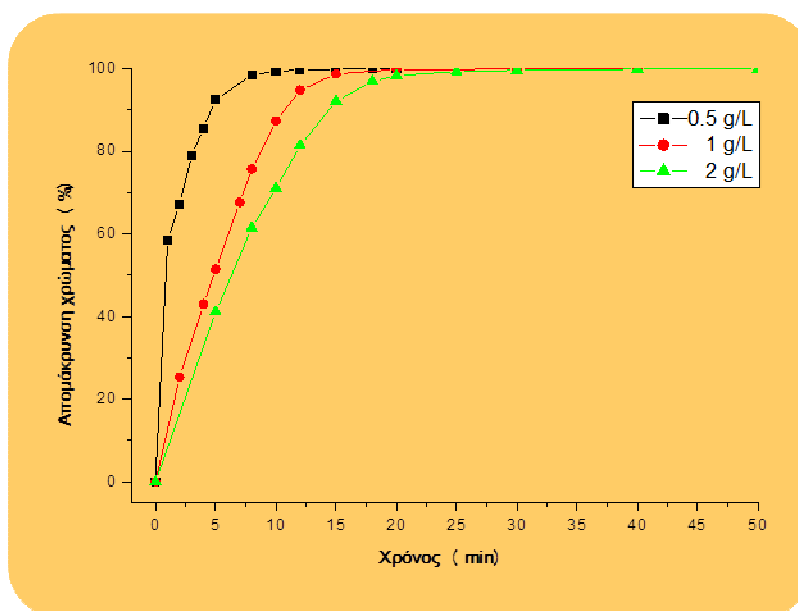
6.5.2 Εφαρμογή βέλτιστων συνθηκών σε υδατικά διαλύματα αζωχρωμάτων

Οι συμβατικές μέθοδοι κατεργασίας αποβλήτων συνήθως παράγουν συμπυκνώματα αζωχρωμάτων τα οποία αποτίθενται ως στερεά απόβλητα. Συνεπώς, παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον η μελέτη της αποδοτικότητας της ηλεκτροχημικής μεθόδου όχι μόνο σε χαμηλές αλλά και σε υψηλές συγκεντρώσεις αζωχρωμάτων. Σ' αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται για πρώτη φορά σε τόσο υψηλές συγκεντρώσεις. Μετά τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την τεχνική κατεργασία των αζωχρωμάτων, οι βέλτιστες συνθήκες (πίνακα 6.7) εφαρμόστηκαν σε συνθετικά υδατικά διαλύματα αζωχρωμάτων.

Πίνακας 6.7. Βέλτιστες συνθήκες.

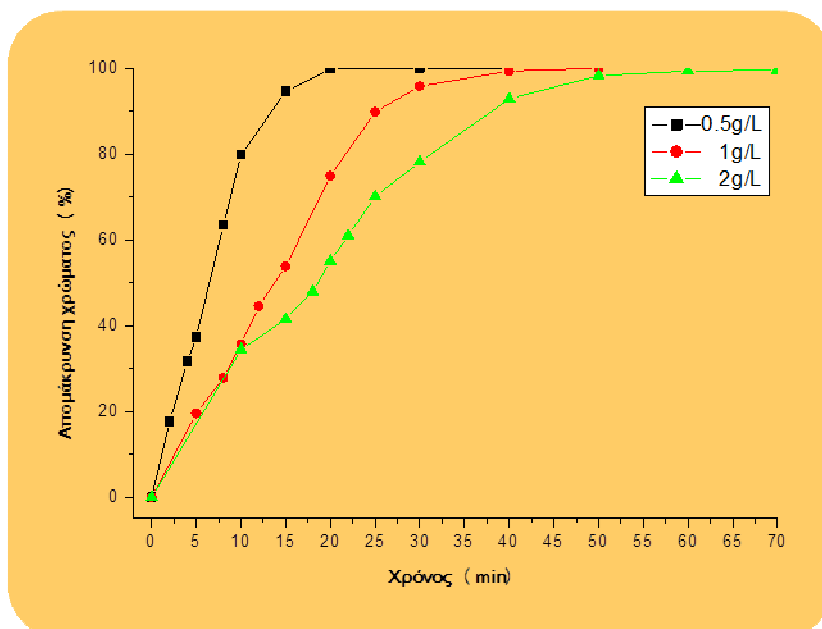
Κατασκευή καθόδου	Διάτρητη μορφή
pH	3
Συγκέντρωση ηλεκτρολύτη (NaCl)	$2,4 \times 10^{-2}$ mol/L
Εφαρμοζόμενο ρεύμα	2,5A

Στα σχήματα 6.17-6.20 παρουσιάζεται η πορεία αποχρωματισμού των τεσσάρων αζωχρωμάτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Πλήρης αποχρωματισμός παρατηρείται για όλα τα εξεταζόμενα διαλύματα.

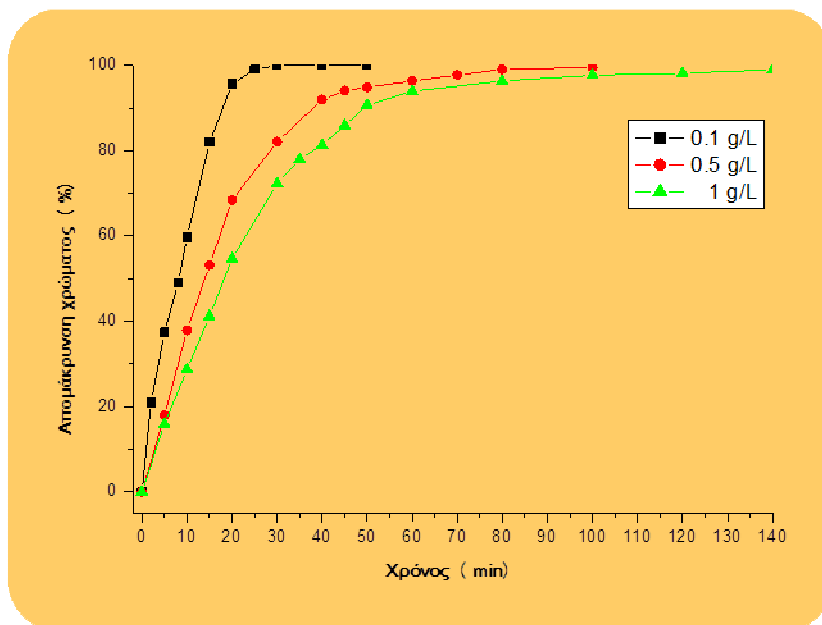


Σχήμα 6.17. Πορεία αποχρωματισμού του Reactive Black 5 για διάφορες συγκεντρώσεις ($2,4 \text{ mol/L NaCl}$, $\text{pH } 3$, $2,5\text{A}$).

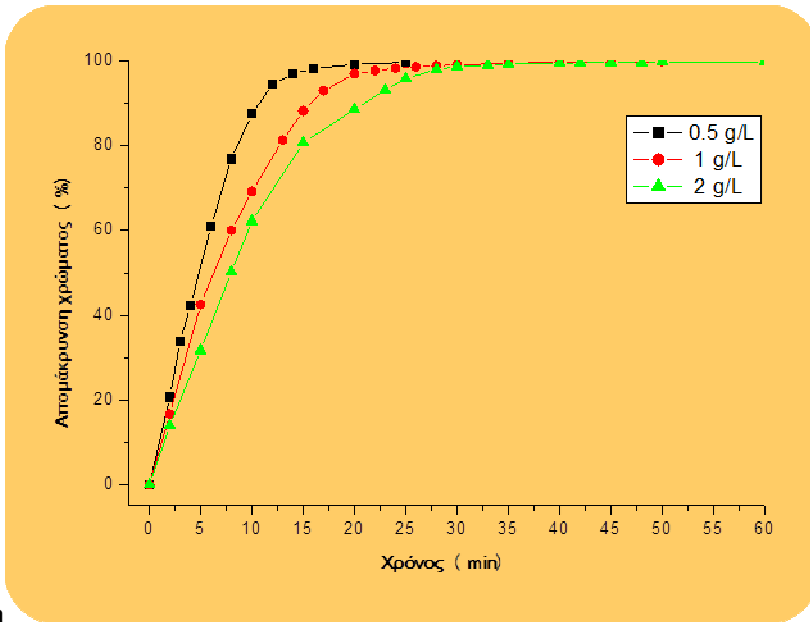
Όπως προκύπτει από το σχήμα 6.17 επιτυγχάνεται πλήρης αποχρωματισμός του Reactive Black 5 για συγκέντρωση 0,5 g/L αζωχρώματος σε 8 λεπτά, για συγκέντρωση 1 g/L σε 15 λεπτά και για συγκέντρωση 2 g/L σε μόλις 20 λεπτά. Αντίστοιχα για συγκέντρωση 0,5 g/L το αζώχρωμα Acid Black 172 αποχρωματίζεται πλήρως σε 20 λεπτά, ενώ για συγκέντρωση 1 g/L σε περίπου 40 λεπτά και για συγκέντρωση 2 g/L σε 50 λεπτά (σχήμα 6.18).



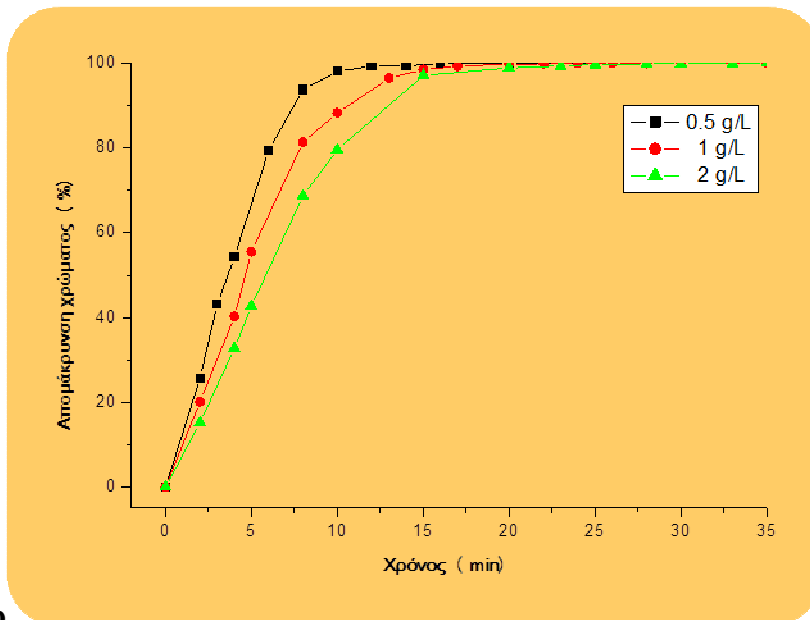
Σχήμα 6.18. Πορεία αποχρωματισμού του Acid Black 172 για διάφορες συγκεντρώσεις (2,4 mol/L NaCl, pH 3, 2,5A).



Σχήμα 6.19. Πορεία αποχρωματισμού του Disperse Red 167:1 για διάφορες συγκεντρώσεις (2,4 mol/L NaCl, pH 3, 2,5A).



a



b

Σχήμα 6.20. Πορεία αποχρωματισμού του *Reactive Black XL* για διάφορες συγκεντρώσεις ($2,4 \text{ mol/L NaCl}$, $\text{pH } 3$, $2,5\text{A}$). a. Πορεία αποχρωματισμού του *Reactive Orange X* και b. Πορεία αποχρωματισμού του *Reactive Black 5*.

Το αζώχρωμα διασποράς Disperse Red 167:1 αποχρωματίζεται πιο δύσκολα σε σχέση με τα υπόλοιπα. Παρόλα αυτά επιτυγχάνεται πλήρης αποχρωματισμός για συγκέντρωση $0,1 \text{ g/L}$ σε 25 λεπτά, για συγκέντρωση $0,5 \text{ g/L}$ σε 70 λεπτά και για συγκέντρωση 1 g/L σε 120 λεπτά (σχήμα 6.19). Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το αζώχρωμα *Reactive Black XL* αποτελεί μίγμα δυο αζωχρωμάτων αντίδρασης, του *Reactive Black 5* (μαύρου χρώματος) και

του Reactive Orange X (πορτοκαλί χρώματος). Από το σχήμα 6.20 προκύπτει ότι το Reactive Black 5 αποχρωματίζεται πιο γρήγορα σε σχέση με το Reactive Orange X. Συγκεκριμένα για συγκέντρωση 0,5 g/L το μαύρο χρώμα αποχρωματίζεται σε λιγότερο από 10 λεπτά ενώ το πορτοκαλί σε 15. Για συγκέντρωση 1 g/L το μαύρο χρώμα αποχρωματίζεται σε 15 λεπτά ενώ το πορτοκαλί σε 20 και τέλος για συγκέντρωση 2 g/L σε 20 και 25 λεπτά αντίστοιχα.

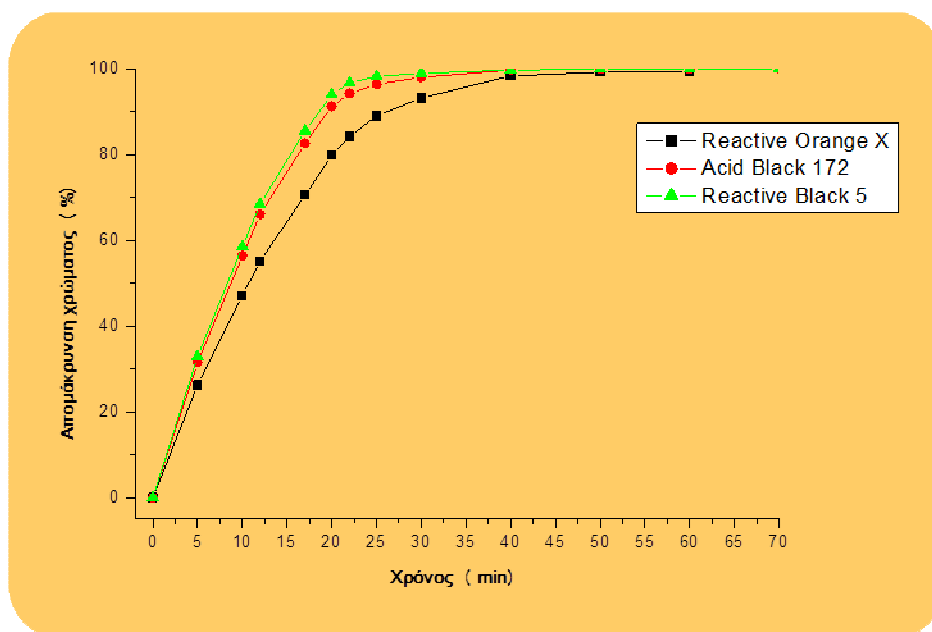
Επιπλέον, είναι φανερό από τα κινητικά δεδομένα (πίνακας 6.8) ότι όσο η αρχική συγκέντρωση του αζωχρώματος αυξάνει τόσο μειώνεται η σταθερά k και τόσο αυξάνεται ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$. Από τα μελετηθέντα αζωχρώματα το Reactive Black 5 παρουσιάζει τους μικρότερους χρόνους ημιζωής για όλες τις συγκεντρώσεις, ενώ τους μεγαλύτερους χρόνους ημιζωής το Disperse Red 167:1, επειδή τα συγκεκριμένα αζωχρώματα βρίσκονται υπό την μορφή υδατικής διασποράς.

Πίνακας 6.8. Κινητικά δεδομένα των εξεταζόμενων αζωχρωμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Αζόχρωμα	Συγκέντρωση (g/L)	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
Reactive Black 5	0,5	0,866	0,9
	1,0	0,144	4,8
	2,0	0,110	6,3
Acid Black 172	0,5	0,107	6,5
	1,0	0,050	13,8
	2,0	0,037	18,6
Disperse Red 167:1	0,1	0,078	8,2
	0,5	0,050	13,9
	1,0	0,038	18,3
Reactive Black XL (black)	0,5	0,193	3,6
	1,0	0,147	4,7
	2,0	0,119	5,8
Reactive Black XL (orange)	0,5	0,144	4,8
	1,0	0,112	6,2
	2,0	0,087	8,0

6.5.3 Κατεργασία μίγματος των εξεταζόμενων αζωχρωμάτων

Για να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα της ηλεκτροχημικής μεθόδου σε πιο σύνθετα διαλύματα, παρασκευάστηκαν διαλύματα που περιείχαν μίγματα των μελετηθέντων αζωχρωμάτων. Στο σχήμα 6.21 παρουσιάζεται η πορεία αποχρωματισμού μίγματος τριών αζωχρωμάτων σε συγκέντρωση 0,5 g/L το καθένα (Reactive Black 5, Reactive Black XL και Acid Black 172) και στον πίνακα 6.9 δίνονται τα κινητικά δεδομένα. Το μίγμα όπως φαίνεται αποχρωματίζεται πλήρως περίπου στα 40 λεπτά, ακολουθώντας παρόμοια κινητική με τα καθαρά αζωχρώματα. Το αζώχρωμα Reactive Black 5 παρουσιάζει πιο γρήγορο ρυθμό αποχρωματισμού (περίπου στα 25 λεπτά) με χρόνο ημιζωής $t_{1/2}$ 8,3 λεπτά, όπως αναμενόταν αφού και όταν εξετάστηκε μεμονωμένα παρουσίαζε γρηγορότερο ρυθμό αποχρωματισμού. Επισημαίνεται, ότι κατά την κατεργασία των μιγμάτων καταστρέφονται όλες οι χρωμοφόρες ομάδες όλων των χρωμάτων, χωρίς να δημιουργούνται νέες χρωμοφόρες ομάδες από πιθανή αλληλεπίδρασή τους. Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα με διαφορετικούς συνδυασμούς αζωχρωμάτων και συγκεντρώσεις παρουσιάζοντας παρόμοια αποτελέσματα και πλήρη αποχρωματισμό.



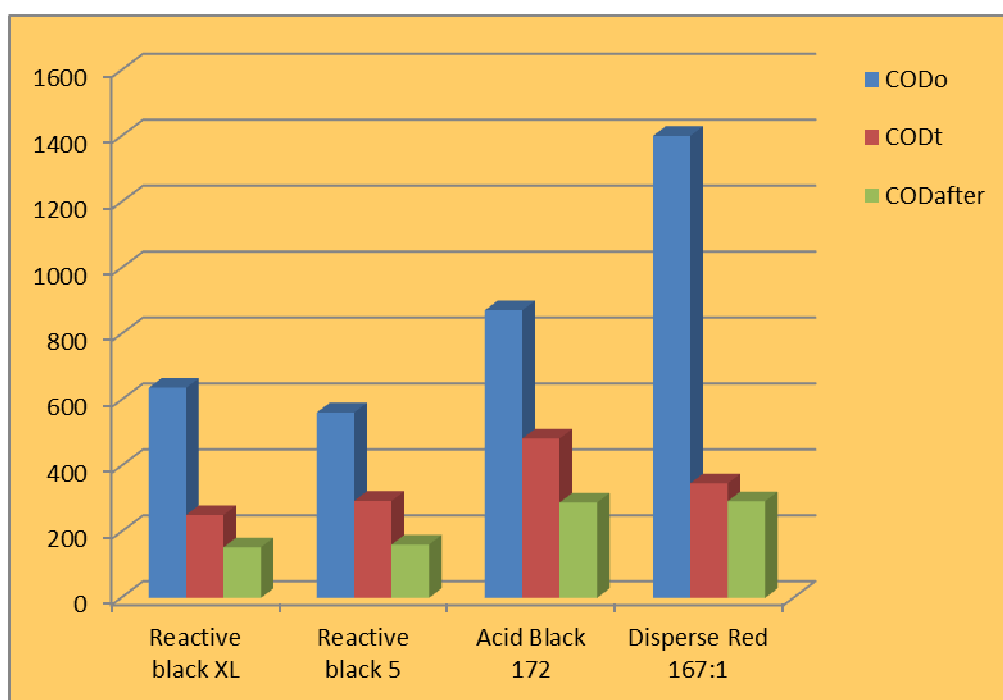
Σχήμα 6.21. Πορεία αποχρωματισμού του μίγματος Reactive Black XL, Reactive Black 5, Acid Black 172 σε συγκέντρωση 0,5 g/L το καθένα (2,4 mol/L NaCl, pH 3, 2,5A).

Πίνακας 6.9. Κινητικά δεδομένα των εξεταζόμενων αζωχρωμάτων στο μίγμα.

Αζωχρώματα	k (min⁻¹)	t_{1/2} (min)
Reactive Black 5	0,083	8,3
Acid Black 172	0,081	8,6
Reactive Black XL (Orange)	0,065	10,7

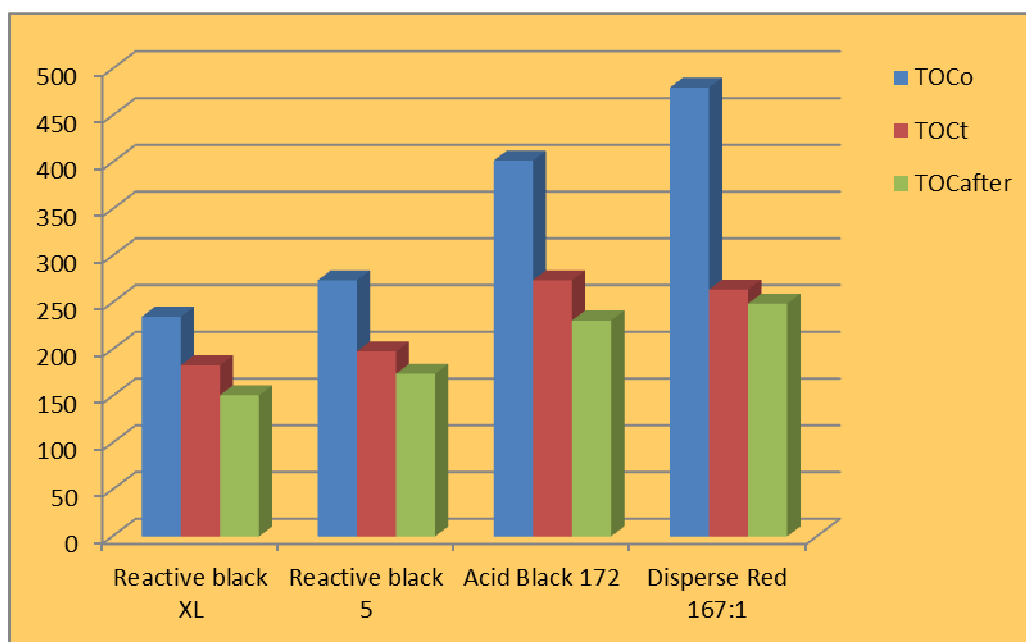
6.5.4 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο COD - Ολικός οργανικός άνθρακας TOC

Στο σχήμα 6.22 φαίνεται η μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου COD στα τέσσερα μελετηθέντα αζωχρώματα για συγκέντρωση 1 g/L. Παρατηρείται σημαντική μείωση του COD που κυμαίνεται από 44.5% έως 75.2%. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται για το αζώχρωμα Disperse Red 167:1 (75.2%) με το Reactive Black XL να ακολουθεί με 60.5%. Τα αζωχρώματα Reactive Black 5 και Acid Black 172 παρουσιάζουν παραπλήσια μείωση του COD, 47.6% και 44.5% αντίστοιχα.



Σχήμα 6.22. Μείωση COD των μελετηθέντων αζωχρωμάτων για συγκέντρωση 1g/L (COD_o: Αρχική τιμή COD_t: Τιμή μόλις επιτευχθεί αποχρωματισμός COD_{after}: Τιμή μετά τον αποχρωματισμό).

Αντίστοιχα στο σχήμα 5.23 παρουσιάζεται η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα TOC στα τέσσερα μελετηθέντα αζωχρώματα για συγκέντρωση 1 g/L. Παρατηρείται σημαντική μείωση του TOC που κυμαίνεται από 22.1% έως 40.8%. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται και εδώ για το αζώχρωμα Disperse Red 167:1 (40.8%). Τα αζωχρώματα Reactive Black XL, Reactive Black 5 και Acid Black 172 παρουσιάζουν μείωση του TOC, κατά 22.1%, 27.7% και 31.8% αντίστοιχα.



Σχήμα 6.23. Μείωση TOC των μελετηθέντων αζωχρωμάτων για συγκέντρωση 1g/L (TOC_o : Αρχική τιμή TOC_t : Τιμή μόλις επιτευχθεί αποχρωματισμός TOC_{after} : Τιμή μετά τον αποχρωματισμό).

Μετά τον αποχρωματισμό των διαλυμάτων αζωχρωμάτων, είναι πιθανόν να συνεχίζεται η αποικοδόμηση των αζωχρωμάτων. Για το λόγο αυτό η κατεργασία των αζωχρωμάτων συνεχίστηκε μετά τον αποχρωματισμό και μετά από εύλογο χρονικό διάστημα ελήφθησαν δείγματα, στα οποία μετρήθηκαν οι τιμές COD_{after} και TOC_{after} (πίνακας 6.10). Όπως αναμενόταν, η αποικοδόμηση των αζωχρωμάτων συνεχίζεται και μετά των αποχρωματισμό των διαλυμάτων αζωχρωμάτων. Στον πίνακα παρουσιάζονται οι μειώσεις των τιμών COD και TOC, τόσο μέχρι τον αποχρωματισμό όσο και μετά τον αποχρωματισμό, για τα τέσσερα χρώματα

Πίνακας 6.9. Μείωση (%) COD και TOC μετά τον αποχρωματισμό.

	COD_t	COD_{after}	TOC_t	TOC_{after}
Reactive Black 5	47,6	71,2	27,7	36,5
Acid Black 172	44,5	66,8	31,8	42,5
Reactive Black XL	60,5	75,9	22,0	35,7
Disperse Red 167:1	75,2	79,0	40,8	48,1

Παρατηρείται λοιπόν σημαντική μείωση των τιμών COD και TOC, υποδεικνύοντας ότι η αποικοδόμηση των αζωχρωμάτων δεν σταματά μόνο στο σπάσιμο του αζω-δεσμού, αλλά συνεχίζεται όχι όμως μέχρι πλήρους ανοργανοποίησης. Ο μεγαλύτερος ρυθμός ανοργανοποίησης επιτυγχάνεται για το αζώχρωμα Disperse Red 167:1, αφού παρουσιάζει την μεγαλύτερη μείωση στις τιμές COD και TOC. Συνεπώς, μετά το σπάσιμο του αζω-δεσμού δημιουργούνται μικρότερα μόρια, τα οποία και αυτά με τη σειρά τους αποικοδομούνται σε ακόμη μικρότερα μόρια. Τα μόρια αυτά μπορούν να αποικοδομηθούν σε μεγαλύτερο ποσοστό με τη βοήθεια κάποιας άλλης τεχνικής (βιολογική κατεργασία).

6.5.5 Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (energy consumption, EC)

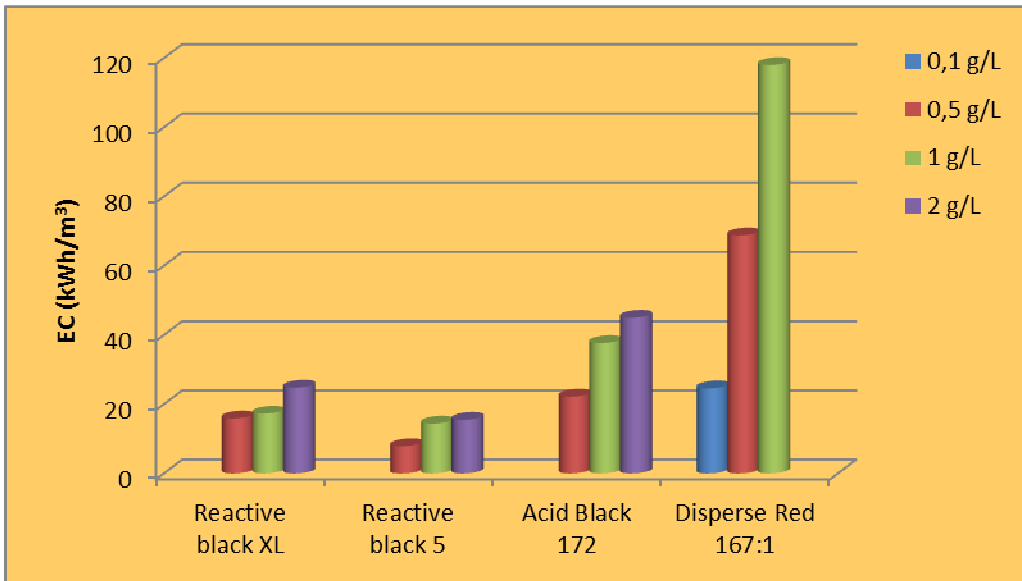
Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση :

$$EC = \frac{VIt}{Treated\ Volume} \quad (6.19)$$

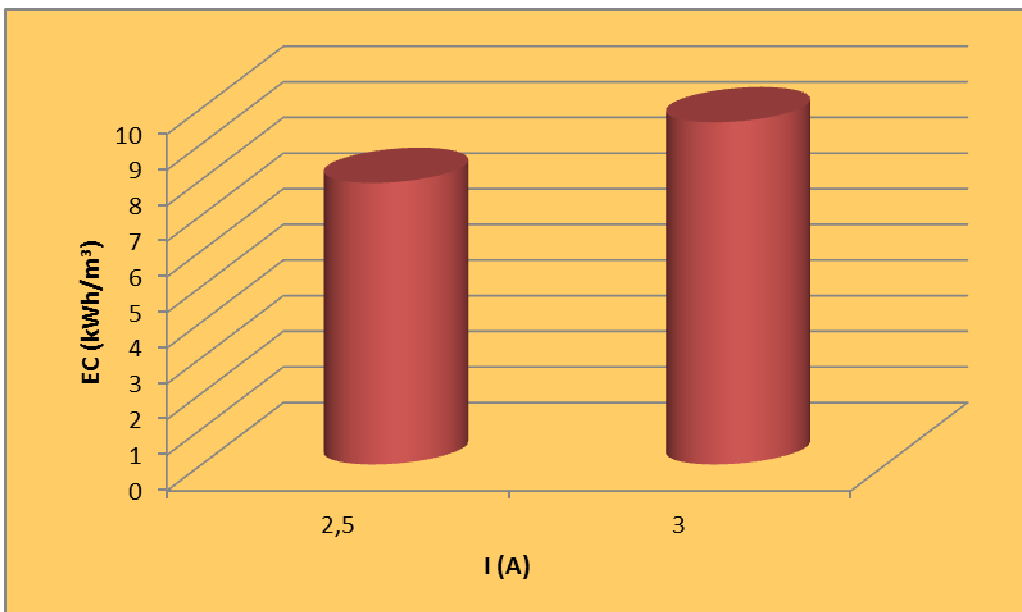
όπου: EC η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (kWh/m^3), V η ηλεκτρική τάση σε volt, I η ένταση ρεύματος σε Ampere, t ο χρόνος αποχρωματισμού σε (h).

Στο σχήμα 6.24 παρουσιάζεται η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για όλα τα εξεταζόμενα χρώματα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Παρατηρείται ότι όσο η συγκέντρωση του αζωχρώματος αυξάνει τόσο αυξάνει και η EC. Αυτό συμβαίνει γιατί αυξάνει παράλληλα και ο χρόνος αποχρωματισμού t, ο οποίος επηρεάζει την EC. Το Reactive Black 5 παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές EC, ενώ τις μεγαλύτερες το Disperse Red 167:1. Τα αζωχρώματα Reactive Black XL, Reactive Black 5 και Acid Black 172, για συγκέντρωση 0,5 g/L, παρουσιάζουν EC που κυμαίνεται μεταξύ 7,9-22,2 (kWh/m^3), για συγκέντρωση 1 g/L, παρουσιάζουν EC που κυμαίνεται μεταξύ 14,4-37,7 (kWh/m^3) και για συγκέντρωση 2 g/L, παρουσιάζουν EC που κυμαίνεται μεταξύ 15,5-45,0 (kWh/m^3). Το αζώχρωμα Disperse Red 167:1 παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές EC (24,6-118 kWh/m^3) γιατί ο χρόνος αποχρωματισμού του, είναι αρκετά μεγαλύτερος από τα άλλα χρώματα. Αυτό συμβαίνει, επειδή το συγκεκριμένο αζώχρωμα βρίσκεται υπό τη μορφή υδατικής διασποράς, οπότε απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος για τον αποχρωματισμό του.

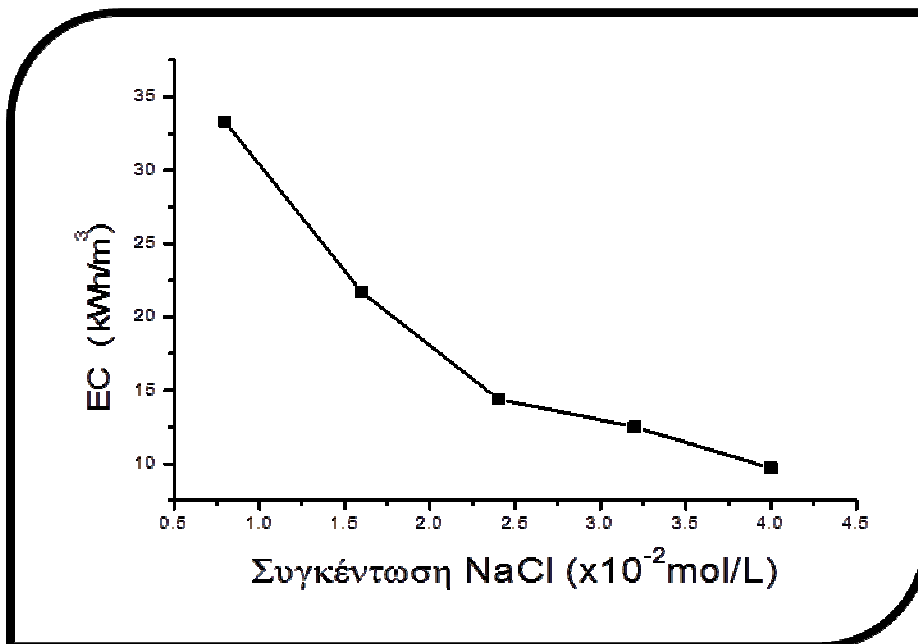
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει, το πως οι διάφορες συνθήκες λειτουργίας της κατεργασίας επηρεάζουν την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Στα σχήματα 6.25-6.27 φαίνεται η επίδραση της έντασης του ρεύματος, της συγκέντρωσης NaCl και της αρχικής τιμής του pH αντίστοιχα. Όπως αναμενόταν η EC αυξάνεται, με αύξηση της έντασης του ρεύματος και του pH. Η EC επηρεάζεται άμεσα από την ένταση του ρεύματος σύμφωνα με την εξίσωση 6.19. Με αύξηση της τιμής του pH, αυξάνεται ο χρόνος αποχρωματισμού και συνεπώς και η EC. Τέλος όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του NaCl στο διάλυμα τόσο μειώνεται η EC. Αυτό συμβαίνει πρώτον γιατί μειώνεται το δυναμικό της ηλεκτροχημικής κυψέλης, ως αποτέλεσμα καλύτερης αγωγιμότητας του διαλύματος και δεύτερον γιατί μειώνεται και ο χρόνος αποχρωματισμού του αζωχρώματος. Θα πρέπει να τονίσουμε, ότι περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του NaCl στο διάλυμα πάνω από $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ δεν παρουσιάζει μεγάλη διαφορά στη τιμή της EC.



Σχήμα 6.24. Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για όλα τα εξεταζόμενα χρώματα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

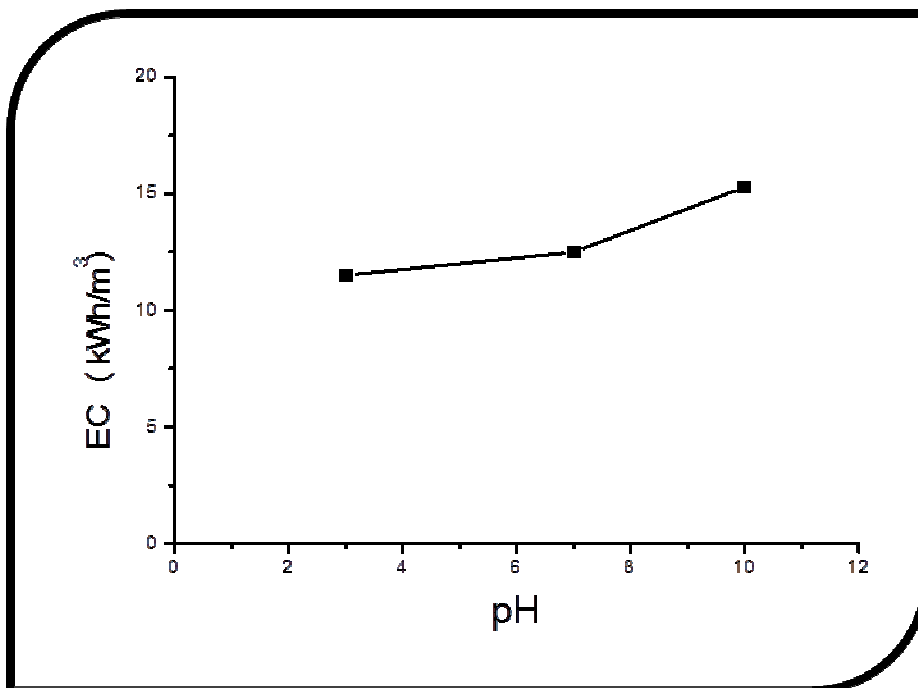


Σχήμα 6.25. Επίδραση της έντασης του ρεύματος στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για το αζώχρωμα Reactive Black 5, συγκέντρωσης 0,5 g/L.



Σχήμα 6.26. Επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για το αζώχρωμα *Reactive Black 5*, συγκέντρωσης 1 g/L.

Συνεπώς, τα αποτελέσματα για την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας έρχονται σε πλήρη ταύτιση με τις βέλτιστες συνθήκες της κατεργασίας, αφού οι χαμηλότερες τιμές EC παρατηρούνται σε αυτές τις συνθήκες.



Σχήμα 6.27. Επίδραση του pH στη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για το αζώχρωμα *Reactive Black 5*, συγκέντρωσης 1 g/L.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η βελτιστοποίηση και εφαρμογή ηλεκτροχημικής μεθόδου για την αποικοδόμηση υψηλών συγκεντρώσεων, εμπορικά διαθέσιμων αζωχρωμάτων, που χρησιμοποιούνται στην υφαντουργία. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ηλεκτροχημική κατεργασία ήταν μια άνοδος από νιόβιο, επικαλυμμένο με λεπτό στρώμα τεχνητού διαμαντιού, βομβαρδισμένου με άτομα βορίου και δυο κάθοδοι από ανοξείδωτο χάλυβα. Εξετάστηκε η αποδοτικότητα της μεθόδου για τέσσερα αζωχρώματα (Disperse Red 167:1, Reactive Black XL, Reactive Black 5 και Acid Black 172). Η συγκεκριμένη τεχνική κατεργασίας εφαρμόστηκε για πρώτη φορά σε τόσο υψηλές συγκεντρώσεις αζωχρωμάτων και για πρώτη φορά εξετάστηκε η αποδοτικότητά της σε αζωχρώματα διασποράς. Ο προσδιορισμός των αζωχρωμάτων ελέγχθηκε φασματοφωτομετρικά. Επειδή τα αζωχρώματα διασποράς βρίσκονται υπό τη μορφή υδατικής διασποράς, προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό του αζωχρώματος Disperse Red 167:1. Στη συνέχεια μελετήθηκαν και προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της ηλεκτροχημικής κατεργασίας και οι οποίες εφαρμόστηκαν στα εξεταζόμενα αζωχρώματα. Υπό τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας επιτυγχάνονται:

- ✓ Πλήρης αποχρωματισμός για όλα τα εξεταζόμενα συνθετικά αζωχρώματα, καθώς και μίγματα αυτών
- ✓ Γρήγορη, απλή και αποδοτική κατεργασία για τον αποχρωματισμό-αποικοδόμηση διαλυμάτων αζωχρωμάτων, ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις χρώματος
- ✓ Πλήρης απουσία λάσπης
- ✓ Δραστική μείωση του χρόνου αποχρωματισμού, λόγω της ύπαρξης χλωριούχων ιόντων
- ✓ Κατεργασία χωρίς την περεταίρω προσθήκη χημικών ενώσεων, λόγω της ύπαρξης του ηλεκτρολύτη (NaCl) στα βιομηχανικά απόβλητα, ως πρόσθετο βαφής
- ✓ Αποδοτική μέθοδος σε ένα μεγάλο εύρος pH μεταξύ 3-10, γεγονός το οποίο την καθιστά ευπροσάρμοστη σε αντίθεση με άλλες μεθόδους, οι οποίες είναι αποδοτικές σε μικρότερο εύρος pH.
- ✓ Σχεδόν ουδέτερο τελικό pH
- ✓ Κόστος λειτουργίας που περιορίζεται στην απαιτούμενη ενέργεια για την εφαρμογή δυναμικού

- ✓ Κατανάλωση ενέργειας που για τα χρώματα Reactive Black XL, Reactive Black 5 και Acid Black 172 κυμαίνεται από 15,5-45,0 (kWh/m⁻³). Το αζώχρωμα Disperse Red 167:1 παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές EC, επειδή τα αζώχρωμα διασποράς βρίσκονται υπό τη μορφή υδατικής διασποράς, οπότε απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος για τον αποχρωματισμό τους
- ✓ Κατεργασμένα διαλύματα φιλικότερα προς το περιβάλλον, αφού οι τιμές COD και TOC μειώνονται σημαντικά (44.5-75.2% και 22.1-40.8 αντίστοιχα)
- ✓ Περεταίρω μείωση των τιμών COD και TOC μετά τον αποχρωματισμό των διαλυμάτων αζωχρωμάτων. Γεγονός που υποδεικνύει, ότι ένα μέρος του τελικού αποβλήτου έχει ανοργανοποιηθεί, ενώ το υπόλοιπο περιέχει μικρότερα οργανικά μόρια, τα οποία μπορούν να βιοαποικοδομηθούν περεταίρω με κάποια βιολογική μέθοδο κατεργασίας

Μελλοντικά προτείνεται η μελέτη του μηχανισμού διάσπασης των αζωχρωμάτων με τη βοήθεια LC-MS/MS, με στόχο την ταυτοποίηση των ενώσεων που προκύπτουν μετά την κατεργασία, καθώς και την κατανόηση του μηχανισμού διάσπασής τους.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Τσατσαρώνη, Ε. και Ελευθεριάδης, Ι., Χημεία και Τεχνολογία Χρωμάτων, Θεσσαλονίκη, 1997.
- [2] Perkin, W.H. and Duppa, B.F., Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1858, **108**, 106-113.
- [3] Spadary, J.T., Isebelle, L. and Renganathan, V., Environmental Science and Technology, 1994, **28**, 1389-1393.
- [4] Zollinger, H., in Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, Verlag Chemie (VCH), Weinheim, 1987.
- [5] Μανουσάκης, Γ., Γενική Ανόργανη Χημεία, Εκδ. Κυριακίδη, Β' Έκδοση, Θεσσαλονίκη, 1987.
- [6] Shore, J., in Colorants and Auxiliaries, Vol.1, Bradford:SDC, 1990.
- [7] Vandevivere, P.C., Bianchi, R. and Verstraete, W., J. Chem. Technol. Biotechnol., 1998, **72**, 289.
- [8] Hao, J.O., Hyunook, K. and Chiang, P.C., Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2000, **30(4)**, 449-505.
- [9] McMurry, J., Οργανική χημεία, 3^η έκδοση, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2002, τόμος 1.
- [10] Venkataraman, K., in The chemistry of synthetic azodyes, Academic Press, London, 1970, vol.3.
- [11] Brown, D., Ecotox. Environ. Safety, 1987, **13**, 139.
- [12] Βάρβογλης, Α., Χημεία Οργανικών Ενώσεων, Εκδ. Παρατηρητής, Θεσσαλονίκη, 1991.
- [13] Leisinger, T., Esperienta, 1983, **39**, 1183-1191.
- [14] Hobbs, S.J., J.S.D.C, 1989, **105**, 355.
- [15] Pierce, J., J. Soc. Dyers. Collourists, 1994, **110(4)**, 131-133.
- [16] Οδηγός Ορθής Πρακτικής για την Ελαχιστοποίηση Αποβλήτων: Βαφεία – Φινιριστηρία.
- [17] Profile of the Textile Industry, EPA Office of Compliance Sector Notebook Project, Office of Compliance, EPA, 1997.
- [18] Griffiths, J., in Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes, Blackwell Scientific Publications, 1984.

- [19] Emission scenario document on textile finishing industry, OECD Series on emission scenario documents, Number 7, Organization for Economic Co-operation and Development, Environment Directorate, 2004.
- [20] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry, 2003.
- [21] Μαρκαντωνάτος, Γ.Π., Επεξεργασία και Διάθεση Υγρών Αποβλήτων, Β Έκδοση, Αθήνα, 1990.
- [22] Arslan, İ. and Balcioğlu, I.A., *Dyes and Pigments*, 1999, **43**, 95.
- [23] Gahr, F., Hermanutz, F. and Oppermann, W., *Wat. Sci. Technol.*, 1994, **30(3)**, 255-263.
- [24] Pagga, U. and Taeger K., *Wat. Res.*, 1994, **28(5)**, 1051-1057.
- [25] Tzitzzi, M., Vayenas, D. V. and Lyberatos, G., *Wat. Sci. Technol.*, 1994, **29(9)**, 151-160.
- [26] Lin, S. H. and Peng C. F., *Wat. Res.*, 1994, **28(2)**, 277-282.
- [27] Matsui, M., Kobayashi, K., Shibata, K. and Takase, Y., *J. Soc. Dyers Colourists*, 1981, **97(5)**, 210-213.
- [28] Zhang, F.M., Knapp, J.S. and Tapley, K.N., *Wat. Res.*, 1999, **33(4)**, 919-928.
- [29] Cooper, S.G., in *The Textile Industry, Environmental Control and Energy Conservation*, Noyes Data Co., Park Ridge, NJ, 1978.
- [30] Naumczyk, J., Szpykrowicz, L. and Zilio-Grandi, F., *Wat. Sci. Technol.*, 1996, **34(11)**, 17-24.
- [31] Κουιμτζής, Θ. Α., *Χημεία Περιβάλλοντος*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1994.
- [32] Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu TOC-V CSH, Manual for users.
- [33] Στράτης, Ι., Ζαχαριάδης, Γ.Α. και Βουλγαρόπουλος, Α.Ν., *Εργαστηριακές Μέθοδοι Ποσοτικής Χημικής Ανάλυσης*, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2000.
- [34] Ζαμπούλης, Δ., Ζουμπούλης, Α.Ι., Μάτης, Κ.Α. και Μαύρος, Π., *Εισαγωγή στην Χημική Τεχνολογία*, Θεσσαλονίκη, Εκδ. Α.Π.Θ, 2000.
- [35] Skoog, D.A., Holler, J. and Nieman, T.A., in *Principles in Instrumental Analysis*, 5th Ed., Saunders College Pub., Philadelphia, 1998.
- [36] Haley, T., *J. Clin. Toxicol.*, 1975, **8**, 13.
- [37] Cooper, P., in *Colour in dyehouse effluents*, Society of Dyers and Colourists, 1995.
- [38] Brown, D. and Laboureur, P., *Chemosphere*, 1983, **12**, 405.
- [39] Little, L. W. and Chillingworth, M.A., in *Dyes and the Environment*, American Dye Manufacturers Institute, New York, NY, 1974, vol. 2, chap. 5.

- [40] Anliker, R., in *Color Chemistry and the Environment. Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1977, 1, pp. 211 -237.
- [41] Clarke, E.A. and Anliker, R., in *Synthetic organic colorants, The Handbook of Environmental Chemistry, Part A-Anthropogenic Substances*, Springer, Heidelberg, Germany, 1980, vol. 3, pp. 181-215.
- [42] Chung, K.T., Fulk, G.E. and Egan, M., *Appi. Environ. Microbiol.*, 1978, **35**, 558-562.
- [43] Jones, R., Ryan, A.J. and Wright, S.E., *Food Cosmet. Toxic.*, 1964, **2**, 447-452.
- [44] Larsen, L.C, Meyer, T. and Sheline, R.R., *Acta Pharmacol.Toxicol.*, 1976, **38**, 353-357.
- [45] Hernandez, P.H., Gillete, J.R. and Mazel, P., *Biochem. Pharmac.*, 1967, **16**, 1859.
- [46] Manning, B.W., Cerniglia, C.E. and Federle, T.W., *Appi. Environ. Microbiol.*, 1985, **50**, 10-15.
- [47] Percy, A.J., Moore, N. and Chipman, J.K., *Toxicology*, 1989, **57**, 217-223.
- [48] Pinheiro, H.M., Touraudb, E. and Thomasb, O., *Dyes and Pigments*, 2004, **61**, 121–139.
- [49] Isik, M. and Sponoza, D.T., *Process Biochem.*, 2003, **38**(8), 1183-1192.
- [50] Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A. and Forsythe, S., *J. Biotechnol.*, 2003, **101**(1), 49-56.
- [51] Chen, B.Y., *Process Biochem.*, 2002, **38**(3), 437-446.
- [52] Ramsay, J.A. and Nguyen, T., *Biotechnol. Let.*, 2002, **24**(21), 1756-1760.
- [53] Dayeh, V.R., Schirmer, K. and Bols, N.C., *Water Res.*, 2002, **36**(15), 3727-3738.
- [54] Kunz, A., Mansilla, H. and Duran, N., *Environ. Technol.*, 2002, **23**(8), 911-918.
- [55] Wang, C.X., Yediler, A., Lienert, D., Wang, J.W. and Kettrup, A., *Chemosphere*, 2002, **46**(2), 339-344.
- [56] Hu, T., *Water Sci. Technol.*, 2001, **43**(2), 261-269.
- [57] Beydilli, M.I., Pavlostathis, S.G. and Tincher, W.C., *Water Sci. Technol.*, 1998, **38**(4-5), 225-232.
- [58] Hansen, L.G. *Basic Environmental Toxicology*, Eds. Cockerham L.G, Shane B.S., CRC Press, 1994.
- [59] Wang, J.M., Huang, C.P., Allen, H.E., Cha, D.K. and Kim, D.W., *J. Colloid. Interf. Sci*, 1998, **208**(2), 518-528.

- [60] EPA, Fate of Water Soluble Azodyes in the Activated Sludge Process, Water Engineering Research Laboratory, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 1988.
- [61] Wang, Y. and Yu, J., *Wat. Sci. Technol.*, 1998, **38**(4/5), 233-238.
- [62] Cripps, C., Bumpus, J.A. and Aust, S.D., *Appl. Environ. Microbiol.*, 1990, **56**(4), 1114-1118.
- [63] Tatarko, M. and Bumpus, J.A., *Wat. Res.*, 1998, **32**(5), 1713-1717.
- [64] Buckley, C.A., *Wat. Sci. Technol.*, 1992, **25**(10), 203-209.
- [65] Van't Hul, J.P., Racz, I.G. and Reith, T., *J. Soc. Dyers Colourists.*, 1997, **113**(10), 287- 295.
- [66] Ohnishi, M., Okuno, Y. and Ohkuma, N., *Wat. Sci. Technol.*, 1998, **38**(6), 35-43.
- [67] McKay, G., Ramprasad, G. and Mowli, P., *Wat. Res.*, 1987, **21**(3), 375-377.
- [68] Rock, S.L. and Stevens, B.W., *Textile Chemist Colorist*, 1975, **7**(9), 169-171.
- [69] Pearce, C.I., Lloyd, J.R. and Guthrie, J.T., *Dyes and Pigments*, 2003, **58**, 179.
- [70] Κουιμπζής, Θ. και Μάτης, Κ, *Αρχές Τεχνολογίας Αντιρρύπανσης*, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1993.
- [71] Jian, H.R., Hunag, X.W., Li, S.Q., Zhou, S.P., Cen, Y.H. and Tso, W.W., *Resources Conservation Recycling*, 1994, **11**(1/4), 189-195.
- [72] Zaoyan, Y., Ke, S., Guangliang, S., Fan, Y., Jinshan, D. and Huanian, M., *Wat. Sci. Technol.*, 1992, **26**(9/11), 2093-2096.
- [73] Oxpring, D.A., McMullan, G., Smyth, W.F. and Marchant, R., *Biotechnol. Lett.*, 1996, **18**(5), 527-530.
- [74] Ganesh, R., Boardman, G.D. and Michelsen, D., *Wat. Res.*, 1994, **28**, 1367.
- [75] Pasti-Grigsby, M.B., Paszczynski, A., Goszczynski, S., Crawford, R.L. and Crawford, D.L., *Appl. Environ. Microbiol.*, 1992, **58**(11), 3605-3613.
- [76] Yatome, C., Ogawa, T., Koga, D. and Idaka E., *J. Soc. Dyers Colourists*, 1981, **97**(5), 166-169.
- [77] Zimmermann, T., Kulla, H., G. and Leisinger T., *Eur. J. Biochem.*, 1982, **129**(1), 197-203.
- [78] Yatome, C., Ogawa, T., Hayashi, H. and Ogawa, T., *J. Environ. Sci. Health A*, 1991, **26**(4), 471-485.
- [79] Plum, A., Braun, G. and Rehorek, A., *J. Chromatogr. A*, 2003, **987**(1-2), 395-402.
- [80] Rehorek, A., Urbig, K., Meurer, R., Schafer, C., Plum, A. and Braun, G., *J. Chromatogr. A*, 2002, **949**(1-2), 263-268.

- [81] Solozhenko, E.G., Soboleva, N.M. and Goncharuk, V.V., *Wat. Res.*, 1995, **29**(9), 2206-2210.
- [82] Sarasa, J., Roche, M.P., Ormad, M.P., Gimeno, H., Puig, A. and Ovelleiro, J.L., *Wat. Res.*, 1998, **32**(9), 2721-2727.
- [83] Uygur, A., *J. Soc. Dyers Colourists*, 1997, **113**(7/8), 211-227.
- [84] Πούλιος, Ι., *Τεχν. Χρον.-Γ*, 1994, 14, pp. 73.
- [85] Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M., *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 671.
- [86] Wang, G.S., Chen, H.W. and Kang, S.F., *Sci. Total Environ.*, 2001, **277**, 87.
- [87] Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M. and Kettrup, A., *Dyes and Pigments*, 2004, **60**, 61.
- [88] Muruganandham, M. and Swaminathan, M., *Sep. and Purif. Tech.*, 2006, **48**, 297.
- [89] Rogate, P.R. and Pandit, A.B., *Adv. Environ. Research.*, 2004, **8**, 501.
- [90] Reutergardh, L.B. and Iangphasuk, M., *Chemosphere*, 1997, **35**(3), 585-596.
- [91] Galindo, C. and Kalt, A., *Dyes and Pigments*, 1998, **40**, 27.
- [92] Galindo, C. and Kalt, A., *Dyes and Pigments*, 1999, **42**, 199.
- [93] Galindo, C. Kalt, A. and Jacques, P., *J. Adv. Oxid. Technol.*, 1999, **4**, 400.
- [94] Yang, Y., Wyatt, D.T. and Bahorsky, M., *Textile Chemist Colorist*, 1998, **30**(4), 27-35.
- [95] Shu, H.Y. and Chang, M.C., *Dyes and Pigments*, 2005, **65**, 25.
- [96] Bandara, J., Nadtochenko, V., Kiwi, J. and Pulgarin, C., *Wat. Sci. Technol.*, 1997, **35**(4), 87-93.
- [97] Park, T.J., Lee, K.H., Jung, E.J. and Kim, C.W., *Wat. Sci. Technol.*, 1999, **39**(10/11), 189-192.
- [98] Hickman, W.S., *J. Soc. Dyers Colourists*, 1993, **109**(1), 32 – 37.
- [99] Churchley, J. H., *Ozone Sci. Eng.*, 1998, **20**(2), 111-120.
- [100] Churchley, J.H., *Wat. Sci. Technol.*, 1994, **30**(3), 275-284.
- [101] Li, X.Z. and Zhang, M., *Wat. Sci. Technol.*, 1996, **34**(9), 49-55.
- [102] Martinez-Huitle, C.A. and Brillas, E., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **87**, 105–145.
- [103] Ogotveren, B.U. and Kopalal, S., *J. Environ. Sci. Health A*, 1994, **29**(1), 1-16.
- [104] Vlyssides, A.G., Loizidou, M., Karlis, P.K., Zorpas, A.A. and Papaioannou, D., *J. Hazard. Mater. B*, 1999, **70**, 41-52.
- [105] Villanueva-Rodríguez, M., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J.M, Bandalá, E.R., Marco, A., *J. Hazard. Mater.*, 2009, **167**, 1226–1230.

- [106]Szpyrkowicz, L., Santosh, N., Kaul, R.N. and Satyanarayan, S., *Wat. Res.*, 2005, **39**, 1601–1613.
- [107]Comninellis, C., *Electrochimica Acta.*, 1994, **39**, 1857-1862.
- [108]Παπαδογιάννης, Ι.Ν. και Σαμανίδου, Β.Φ., *Ενόργανη Χημική Ανάλυση*, Εκδ. Πήγασος, Θεσσαλονίκη, 1996.
- [109]Currell, G., in *Analytical Instrumentation*, J. Wiley & Sons LTD, 2000.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

«ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΥΨΗΛΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΔΙΑΘΕΣΙΜΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ, ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑ, ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ»

ΒΙΟΛΙΝΤΖΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

Τα βαφεία-υφαντουργεία παράγουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων, ως αποτέλεσμα διαφόρων διεργασιών βαφής, δημιουργώντας αρκετά προβλήματα ρύπανσης. Αυτά τα απόβλητα είναι ισχυρά χρωματισμένα με υψηλές τιμές pH, θερμοκρασίας, COD και BOD, ενώ παράλληλα παρουσιάζουν χαμηλή βιοαποικοδόμηση. Η απελευθέρωση τέτοιων αποβλήτων είναι ανεπιθύμητη, όχι μόνο εξαιτίας του χρώματός τους, αλλά επειδή πολλά χρώματα και προϊόντα διάσπασης τους έχουν τοξικές ή και μερικές φορές μεταλλαξιόγόνες/καρκινογόνες ιδιότητες, επηρεάζοντας το υδατικό οικολογικό σύστημα. Σήμερα, τα αζωχρώματα αποτελούν την κύρια κατηγορία χρωμάτων στη βιομηχανία και είναι ιδιαίτερος ανθεκτικά στη βιοαποικοδόμηση. Συνεπώς, η κατεργασία τέτοιων αποβλήτων είναι ύψιστης σημασίας. Λόγω της πολυπλοκότητας αυτών των αποβλήτων, οι περισσότερες παραδοσιακές μέθοδοι κατεργασίας είναι ανεπαρκείς. Η ηλεκτροχημική κατεργασία είναι μια σχετικά καινούρια τεχνική για τη διαχείριση αποβλήτων, με πολύ καλά αποτελέσματα επειδή είναι μια αποδοτική μέθοδος για την απομάκρυνση του χρώματος, με μικρή έως καθόλου περεταίρω προσθήκη χημικών ενώσεων. Επιπλέον, μπορεί να επιτευχθεί αποικοδόμηση, δύσκολα βιοαποικοδομήσιμων, ρυπαντών.

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε μια ηλεκτροχημική μέθοδος κατεργασίας αποβλήτων, βασισμένη στην αποικοδόμηση των αζωχρωμάτων. Για τον σκοπό αυτό, σε μια εργαστηριακής κλίμακας ηλεκτροχημική κυψέλη από Plexiglas, χρησιμοποιήθηκαν δυο κάθοδοι από ανοξείδωτο χάλυβα (SS) και μια άνοδος από νιόβιο, επικαλυμμένο με λεπτό στρώμα τεχνητού διαμαντιού (Nd/D), βομβαρδισμένου με άτομα βορίου. Σκοπός της εργασίας είναι η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών, που επηρεάζουν την ηλεκτροχημική κατεργασία και η διερεύνηση της αποδοτικότητας της μεθόδου. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα εμπορικά διαθέσιμα αζωχρώματα (Reactive Black XL, Reactive Black 5, Acid Black 172 and Disperse Red 167:1) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Για πρώτη

φορά εξετάστηκε η αποδοτικότητα της μεθόδου σε υψηλές συγκεντρώσεις αζωχρωμάτων, με εξαιρετικά αποτελέσματα. Επίσης, για πρώτη φορά διερευνήθηκε η αποικοδόμηση ενός χρώματος διασποράς (Disperse Red 167:1), με εξαιρετικά αποτελέσματα. Προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό του αζωχρώματος διασποράς. Επιπλέον, μελετήθηκε ο αποχρωματισμός των αζωχρωμάτων και οι βέλτιστες συνθήκες, που επηρεάζουν την κατεργασία (συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, pH, ένταση ρεύματος). Πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός των αζωχρωμάτων. Μελετήθηκε η κινητική της διαδικασίας. Τέλος μετρήθηκε η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (EC), καθώς και οι τιμές COD και TOC.

ABSTRACT

«OPTIMIZATION OF THE FACTORS AFFECTING THE DEGRADATION OF HIGHLY CONCENTRATED COMMERCIAL AZODYES, USED IN TEXTILE INDUSTRIES, BY ELECTROCHEMICAL TREATMENT»

VIOLINTZIS CHRISTOS

Textile industries produce large quantities of wastewaters, as a result of the dyeing and finishing processes, that cause severe pollution problems worldwide. Textile wastewater is strongly colored with high values of pH, temperature, COD and BOD, while it shows low biodegradability. The release of colored effluents into the environment is undesirable, not only because of their color, but also because many dyes from wastewater and their breakdown products exhibit toxic, even mutagenic or carcinogenic properties, affecting the aquatic ecological system. Azodyes are nowadays the main category of dyestuffs in the textile industry and they are extremely resistant to biodegradation; thus treatment of such wastewater is of crucial importance. Due to the large variability of the composition of the textile wastewater, most of the traditional methods are becoming inadequate. The electrochemical treatment is a relatively new trend in the wastewater management, giving very promising results because it is an effective method for color removal, with little or no consumption of chemicals; moreover, the degradation of recalcitrant pollutants can be achieved.

An electrochemical method for wastewater treatment based on the electrolytic degradation of azodyes is discussed in this paper. In a laboratory scale electrochemical cell made of Plexiglas, two cathodes made of stainless steel (SS) and one anode made of niobe/synthetic diamond doped with boron (Nd/D) were used. The aim of this work is to find the optimized conditions, affecting the electrochemical treatment and explore the effectiveness of the electrochemical degradation. For this purpose, four commercial azodyes (Reactive Black XL, Reactive Black 5, Acid Black 172 and Disperse Red 167:1) at various initial concentrations were used. For first time, the effectiveness of this technique at highly concentrated azodyes was explored. For first time also, the degradation of a disperse dye (Disperse Red 167:1) was investigated. The optimized conditions for the spectrophotometric determination of the disperse azodye were determined. Moreover, the decoloration-

degradation of the azodyes and the optimized conditions affecting the procedure (concentration of supporting electrolyte, pH, applied current etc.) were investigated. UV-Vis spectra were recorded. The kinetics of the process was studied. Chemical Oxygen Demand (COD), Total Organic Carbon (TOC) and energy consumption (EC) were measured.