

519  
ΚΛ



Τ.Ε.Ι ΠΕΙΡΑΙΑ

ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΥΨΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

ΟΜΑΔΑ ΒΑΦΙΚΗΣ & ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ

ΘΕΜΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ  
REACTIVE BLACK WNN  
REACTIVE BLACK CN

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ

Αθήνα 2010



**Τ.Ε.Ι ΠΕΙΡΑΙΑ**

**ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ**

**ΟΜΑΔΑ ΒΑΦΙΚΗΣ & ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ**

**ΘΕΜΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ**

**ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ  
REACTIVE BLACK WNN  
REACTIVE BLACK CN**

**ΕΙΣΗΓΗΤΡΙΑ: ΕΦΕΝΤΑΚΗ ΑΘΗΝΑ**

**ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Γ. ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΣ  
ΜΑΡΙΑ Δ. ΡΟΥΜΕΛΙΩΤΗ**

Αθήνα 2010

Θα θέλαμε να αφιερώσουμε αυτήν την εργασία στις οικογένειές μας για τις θυσίες τους και την ηθική υποστήριξη που μας παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μας. Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε την καθηγήτρια Αθηνά Εφεντάκη για τις πολύτιμες συμβουλές της και για την καθοδήγηση της για την εκπόνηση της εργασίας. Τέλος θα ήταν συνετό να ευχαριστήσουμε τα Χρωματουργία Τριπόλεως για την εξυπηρέτηση τους και τις υπηρεσίες που μας παρείχαν ώστε να συλλέξουμε τις πληροφορίες που χρειαζόμασταν και να διεξαχθεί το πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας μελέτης είναι να εξετασθούν και να συγκριθούν δυο χρώματα Reactive τα οποία είναι το Black WNN και το Black CN. Τα χρώματα αυτά ανήκουν στην μεγάλη κατηγορία των αζωχρωμάτων που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας. Με μια πρώτη ματιά αντιλαμβάνεται κανείς ότι είναι δυο όμοια χρώματα που στην πραγματικότητα έχουν αρκετές διαφορές. Σύμφωνα με την μελέτη παρατηρήθηκε ότι είναι μείγματα πολλών χρωμάτων από τα οποία τα περισσότερα είναι κοινά αλλά σε διαφορετικές ποσότητες το κάθε ένα. Για την ανακάλυψή τους ανατρέξαμε στο Colour Index όπου έχει καθιερωθεί ο εγκυρότερος κατάλογος χρωστικών ουσιών που παρέχει πληροφορίες για τη χημική σύσταση των χρωμάτων, τον τρόπο της βιομηχανικής τους παραγωγής και τη γενική συμπεριφορά τους. Έτσι ήταν οι λόγοι αυτοί για να πραγματοποιηθεί η μελέτη αυτή για να ανακαλυφθούν οι διαφορές μεταξύ των δυο αυτών χρωμάτων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι ακόλουθες:

- i) η αντοχή του υφάσματος στην υγρή αλλά και στην ξηρή τριβή,
- ii) η ταυτοποίηση ομογενούς χρώματος
- iii) η φασματοφωτομετρική μελέτη των αποβλήτων των δυο χρωμάτων
- iv) ο έλεγχος αντοχής βαμμένου κλωστοϋφαντουργικού προϊόντος στο πλύσιμο

Συμπερασματικά παρατηρήθηκε ότι τα δυο αυτά χρώματα φανερώνουν σημαντικές διαφορές όπου θα αναφερθούν στην παρούσα εργασία.

## SUMMARY

The purpose of this study is to examine and compare two colors Reactive who is Black WNN and Black CN. The colors belong to the large class of azo dyes used in textile industry. At first glance one realizes that these are two similar colors that are actually quite different. According to the study observed that are mixtures of many colors from which the most common but in different amounts of each. For their discovery refer to Colour Index which has established a prestigious list of pigments, which provides information on the chemical composition of paint, how the industrial production and overall behavior. So were the reasons to perform the study was to discover differences between the two colors. The methods used are as follows: i) the strength of the fabric in the wet and the dry friction, ii) identification of homogeneous color iii) the spectrophotometric study of the waste of two colors iv) control resistance dyed textiles in the washing conclusion noted that the two colors indicate significant differences which will be reported in this work.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	6
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b>	
1.1 Εισαγωγή: Αζωχρώματα.....	7
1.2 Αντίδραση διαζώτωσης .....	9
1.3 Αντίδραση αζωσύζευξης.....	11
1.4 Σύζευξη με ναφθόλες και ναφθυλαμίνες.....	14
1.5 Σύζευξη με αμινοφαινόλες και άμινοναφθόλες.....	16
1.6 Εισαγωγή υδατοδιαλυτικών ομάδων.....	17
1.7 Ονοματολογία αζωχρωμάτων.....	19
1.8 Ταυτομέρεια αζωχρωμάτων.....	22
1.9 Άζω/ίμινο ταυτομέρεια .....	26
1.10 Ταυτομέρεια αζόνιου/αμμώνιου .....	26
1.11 Καρβοκυκλικά αζωχρώματα .....	27
1.12 Ετεροκυκλικά αζωχρώματα .....	28
2. Γενικές μέθοδοι παραγωγής αζωχρωμάτων.....	31
2.1 Συνθέσεις Δισάζω χρωμάτων και πιγμέντων .....	32
2.2 Συνθέσεις Μονοάζω χρωμάτων και πιγμέντων .....	36
2.3 Τρισαζωχρώματα .....	42
3. Χρώματα Reactive .....	45
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b>	
2.1 Σύγκριση των δυο χρωμάτων(ομοιότητες-διαφορές) .....	46
2.2 Turquoise Blue G133 .....	48
2.3 Reactive Yellow 2 ή Cibacron Brilland Yellow2 G-P.....	50
2.4 Reactive Black 5.....	51
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b>	
3.1 Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του R.B.5 .....	53

3.2 Η επίδραση του pH .....	56
3.3 Προϊόντα φωτοαποικοδόμησης .....	59

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. Αντοχή υφάσματος στην τριβή (υγρή και ξηρή) .....	66
1.1 Αντικείμενο .....	66
1.2 Εξοπλισμός και αντιδραστήρια.....	66
1.3 Δοκίμια.....	67
1.4 Διαδικασία.....	67
1.5 Έκθεση αποτελεσμάτων.....	68
1.6 Έκθεση δοκιμίων.....	69
1.7 Συμπεράσματα.....	72

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2. Ταυτοποίηση ομογενούς χρώματος .....	73
2.1 Σκοπός .....	73
2.2 Αντιδραστήρια και Υλικά .....	73
2.3 Διαδικασία .....	73
2.4 Συμπεράσματα .....	73

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. Φασματοφωτομετρική μελέτη των αποβλήτων των 2 χρωμάτων... 74	74
3.1 Σκοπός .....	74
3.2 Υγρά Απόβλητα και χαρακτηρισμούς τους .....	74

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων - Παράμετροι ρύπανσης .....	75
4.1 Φυσικές παράμετροι .....	76
4.1.1 Ολικά στερεά .....	76
4.1.2 Θολότητα .....	79
4.1.3 Χρώμα .....	79
4.1.4 Οσμή .....	81
4.1.5 Πυκνότητα .....	83
4.1.6 Θερμοκρασία .....	83
4.2 Χημικές Παράμετροι .....	84
4.2.1 pH .....	84
4.2.2 Οξύτητα .....	85
4.2.3 Αλκαλικότητα .....	86
4.2.4 Σκληρότητα .....	87
4.2.5 Ανόργανα θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία.....	92
4.2.6 Άζωτο .....	93
4.2.7 Φόσφορος .....	94
4.2.8 Θείο .....	95
4.2.9 Ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα .....	96
4.2.10 Ενεργό χλώριο .....	96
4.2.11 Διαλυμένα αέρια .....	98
4.2.12 Διαλυμένο Οξυγόνο .....	98
4.2.13 Υδροθείο .....	98
4.2.14 Οργανικό φορτίο .....	99
4.2.15 Βιομηχανικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο BOD .....	100
4.2.16 Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο COD .....	106
4.2.17 Ολικός Οργανικός Άνθρακας TOC .....	109



4.2.18 Θεωρητικός Απαιτούμενο Οξυγόνο ThOD .....	110
4.3 Βιολογικές Παράμετροι . .....	112
4.3.1 Βακτήρια .....	113
4.3.2 Μύκητες-Πρωτόζωα-Άλγη .....	115
4.3.3 Ιοί .....	116
4.4 Διαδικασία-Αποτελέσματα .....	117
4.5 Υπολογισμοί-Διαγράμματα.....	131
4.6 Συμπεράσματα .....	134

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

### 5 Έλεγχος αντοχής βαμμένου κλ/κου προϊόντος στο πλύσιμο

5.1.1 Εισαγωγή .....	137
5.1.2 Αντικείμενο και Πεδίο εφαρμογής.....	138
5.1.3 Εξοπλισμός- Αντιδραστήρια.....	138
5.1.4 Επιλογή και χρήση μαρτύρ.....	139
5.1.5 Τύποι μαρτύρων.....	139
5.1.6 Δοκίμιο.....	140
5.1.7 Υφάσματα.....	141
5.1.8 Νήματα.....	141
5.1.9 Ίνες σε ελεύθερη μορφή.....	141
5.1.10 Σύνθετα δοκίμια με χρήση δυο μαρτύρων.....	141
5.1.11 Σύνθετα δοκίμια χρησιμοποιώντας σύνθετο μάρτυρα.....	142
5.1.12 Εγκλιματισμός.....	142
5.2 Διαδικασία.....	142
5.3 Αντοχή χρωμάτων.....	144

5.4 Εκτίμηση της αντοχής χρωματισμού.....	144
5.5 Συνθήκες παρατηρήσεως και φωτισμού για την εκτίμηση της αντοχής χρωματισμού .....	145
5.6 Χρήση της κλίμακας.....	146
5.7 Αντοχή χρωματισμών στο πλύσιμο.....	149
5.8 Συμπεράσματα.....	150
6. Βιβλιογραφία .....	151

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη δύο χρωμάτων όπου ανήκουν στην κατηγορία των αζωχρωμάτων όπου είναι η πιο σημαντική κατηγορία από τα συνθετικά οργανικά χρώματα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Η εργασία αυτή περιλαμβάνει τη σύγκριση δύο χρωμάτων αντιδράσεως, όπου χρησιμοποιούνται για **tinting** των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και παράγουν υποστρώματα σύμφωνα με τη χημική αντίδραση, η οποία σχηματίζει έναν ομοιοπολικό δεσμό ανάμεσα στη χρωστική ουσία εκ τούτου αποτελεί μέρος της ίνας και είναι λιγότερο πιθανόν να απομακρυνθεί με το πλύσιμο από τα χρώματα που εφαρμόζουν με απορρόφηση. Επίσης τα πρώτα χρώματα αντιδράσεως έχουν σχεδιαστεί για ίνες κυτταρίνης και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται κυρίως με τον τρόπο αυτό. Τα χρώματα αντιδράσεως μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βαφή μαλλιού και νάιλον. Στη τελευταία αυτή περίπτωση, εφαρμόζονται στο πλαίσιο ασθενές όξινης συνθήκης. Συνεπώς προκειμένου να εξεταστούν τα συγκεκριμένα χρώματα αντιδράσεως για τη χρησιμότητά τους σε κάθε κλωστοϋφαντουργικό προϊόν προς βαφή θα γίνει προσπάθεια να παρουσιαστούν οι επιστημονικές μέθοδοι προσδιορισμού των διαφορών αυτών.

Οι μέθοδοι που πρόκειται να αναφερθούν αφορούν τα υφάσματα και η διαχείριση υγρών αποβλήτων. Προτού όμως προχωρήσαμε, σκόπιμο είναι να αναφερθούμε, έστω και επιγραμματικά, στα γενικά χαρακτηριστικά των αζωχρωμάτων, προκειμένου να επικεντρωθούμε έπειτα στα χρώματα αντιδράσεως και στις μεθόδους ανάλυσης τους.

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

#### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ

Τα αζωχρώματα είναι η πιο σημαντική κατηγορία από τα συνθετικά οργανικά χρώματα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας. Γι' αυτό το λόγο είναι από τους κοινούς βιομηχανικούς ρυπαντές. Παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και μπορούν να βρεθούν στο περιβάλλον κατά την διάρκεια της παραγωγικής ή της βαφικής διαδικασίας. Τα σύγχρονα χρώματα παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα στην αποικοδόμηση και συνεπώς οι συμβατικές βιολογικές κατεργασίες για βιομηχανικά απόβλητα είναι μη ικανοποιητικές. Το ποσοστό του χρώματος στα απόβλητα είναι αρκετά υψηλό.

Επίσης εύκολα μετατρέπονται κάτω από αναερόβιες συνθήκες σε ισχυρά επιβλαβείς αρωματικές αμίνες. Συνεπώς υπάρχει η ανάγκη για βελτιωμένες μεθόδους κατεργασίας των αποβλήτων, οι οποίες θα είναι πιο αποτελεσματικές στην αποικοδόμηση των χρωμάτων από τα υγρά απόβλητα στα εργοστάσια παραγωγή.

Τα αζωχρώματα, διαλυτά (χρώματα) ή αδιάλυτα (πιγμέντα) στο νερό, είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους, ως χρωμοφόρο μία ή περισσότερες αζωμάδες ( $-N=N-$ ), όπου τα άτομα αζώτου των αζωμάδων έχουν  $sp^2$  υβριδισμό και ως αυξόχρωμα υδρόξυ και άμινο ομάδες.

Η αζωμάδα συνδέεται με δυο ομάδες, εκ των οποίων τουλάχιστον η μια είναι αρωματική, συνήθως όμως και οι δύο είναι αρωματικές.

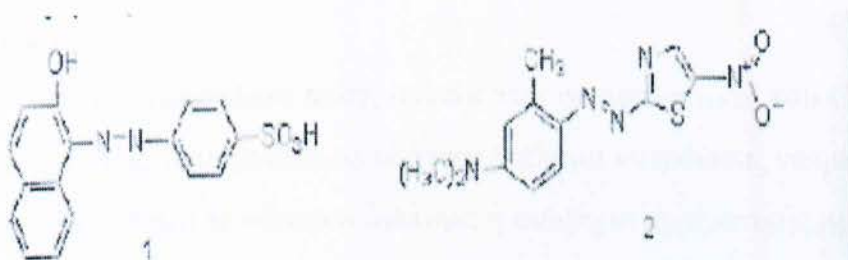
Εμφανίζουν γεωμετρική ισομέρεια λόγω της υπάρξεως του διπλού δεσμού αζώτου-αζώτου. Αν και σε σπάνιες περιπτώσεις έχουν

απομονωθεί και δύο γεωμετρικά ισομερή εντούτοις απαντούν πάντοτε με την trans μορφή , με γωνίες δεσμών ίσες προς  $120^{\circ}$  . Οι αζωενώσεις δεν απαντούν στη φύση , σε αντίθεση με τις αζοξυενώσεις (-N=NO-) που είναι άφθονα στη φύση.

Τα μονοαζωχρώματα που αποτελούν το 50% των αζωχρωμάτων , είναι η σημαντικότερη κατηγορία , το συστατικό Α περιέχει ομάδες ηλεκτρονιοδέκτες το συστατικό Ε ομάδες ηλεκτρονιοδότες κυρίως υδροξύ και αμινομάδες.



Όταν τα αζωχρώματα περιέχουν μόνο ισοκυκλικούς αρωματικούς δακτυλίους ονομάζονται καρβοκυκλικά ή ομοκυκλικά άζω χρώματα (1). Όταν περιέχουν μια ή περισσότερες ετεροκυκλικές ομάδες ονομάζονται ετεροκυκλικά άζω χρώματα (2).



Χρώματα με ένα αζωχρωμοφόρο ονομάζονται Μονοαζωχρώματα, με δύο αζωχρωμοφόρα ονομάζονται Δισαζωχρώματα ,με τρία αζωχρωμοφόρα ονομάζονται Τρισαζωχρώματα ,με τέσσερα αζωχρωμοφόρα ονομάζονται Τετρακισαζωχρώματα κ.λ.π.

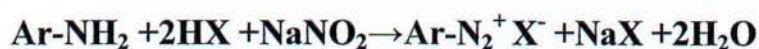
Τα αζωχρώματα παράγονται σε διεργασία δύο σταδίων, το πρώτο εκ των οποίων ονομάζεται διαζώτωση και το δεύτερο ονομάζεται διαζωνιακή σύζευξη. Η διεργασία αυτή ανακαλύφτηκε το 1858 από τον P.Greiss και παραμένει μέχρι σήμερα αναλλοίωτη.

Εκτός ειδικών περιπτώσεων η σύνθεση ενός άζω χρωμογόνου

απαιτεί την αλληλεπίδραση δύο συστατικών , ενός διαζωνιακού κατιόντος και ενός συστατικού συζεύξεως.

## 1.2 Αντίδραση διαζώτωσης

Η διαζώτωση συνίσταται στην επίδραση νιτρώδους οξέος ( $\text{HNO}_2$ ) , επί πρωτοταγούς αρωματικής ή ετεροαρωματικής αμίνης στη θερμοκρασία του παγόλουτρου που οδηγεί στο σχηματισμό των αρενοδιαζωνιακών αλάτων ( $\text{Ar-N}_2^+\text{Y}^-$  ).

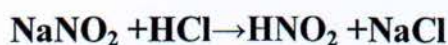


Η διεργασία είναι μια αντίδραση νιτρόδωσης , στην οποία το αντιδραστήριο νιτρόδωσης μεταβάλλεται ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης.

Όταν η διαζώτωση πραγματοποιείται σε αρυλαμίνες που είναι ισχυρές βάσεις τότε γίνεται σε υδατικό διάλυμα νιτρώδους νατρίου στο οποίο προστίθεται το υδατικό διάλυμα ή αιώρημα αρωματικής αμίνης και ενός ισχυρού οξέος , πχ υδροχλωρικού οξέος , σε  $0^\circ\text{C}$ .

Ο μηχανισμός της αντίδρασης έχει ως εξής:

Στο πρώτο στάδιο το νιτρώδες οξύ ,συνήθως , υδροχλωρικό οξύ , προσβάλλει το νιτρώδες νάτριο και παράγεται το νιτρώδες οξύ , εν τω γεννάσθαι.

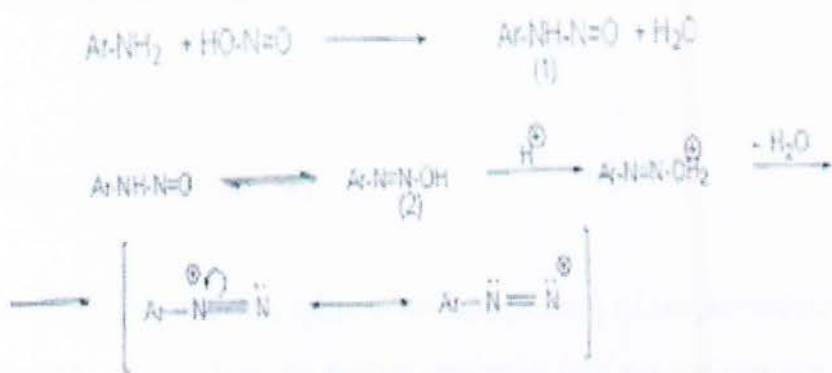


Στο δεύτερο στάδιο το νιτρώδες οξύ προσβάλλει την αρωματική αμίνη και παράγεται N-νιτρωδαμίνη(1).

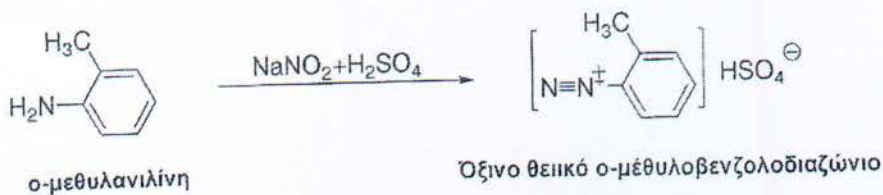
Στο επόμενο στάδιο η N- νιτρωδαμίνη με ταυτομέρεια μετατρέπεται

σε διαζωδροξείδιο (2).

Το διαζωδροξείδιο στη συνέχεια πρωτονιώνεται στην υδροξυμάδα, η οποία και απομακρύνεται ως ύδωρ και σχηματίζεται το διαζωνιακό κατιόν, το οποίο εμφανίζει συντονισμό με 2 συνεισφερούμενες δομές.



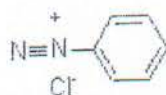
Για παράδειγμα αναφέρεται η διαζώτωση της ο-μεθυλανιλίνης παρουσία θειϊκού οξέως.



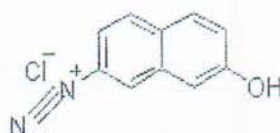
Για αρωματικές αμίνες, που είναι ασθενείς βάσεις, χρησιμοποιείται το νιτροσυλο θειϊκό οξύ ( $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ ) που είναι ισχυρότατο μέσο νιτρόδωσης.

Τα αρενοδιαζωνικά άλατα σχηματίζουν το όνομα τους με το πρώτο

τμήμα το οποίο εκφράζει το όνομα του ανιόντος και στη συνέχεια αναφέρεται το όνομα του αρωματικού υδρογονάνθρακα με την κατάληξη διαζώνιο.



Χλωριούχο βενζολοδιαζώνιο



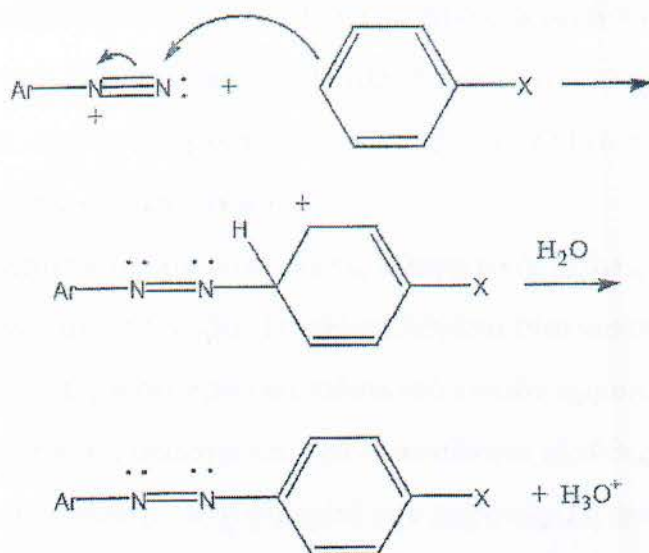
Χλωριούχο 7-υδροξυναφθάλενο-2-διαζώνιο

### 1.3 Αντίδραση αζωσύζευξης

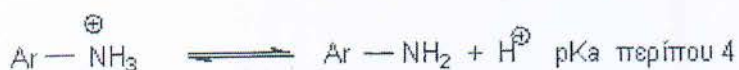
Η αντίδραση της σύζευξης είναι αρωματική ηλεκτρονιόφιλη αντικατάσταση, στην οποία το ηλεκτρονιόφιλο διαζωμιακό κατιόν, το οποίο ονομάζεται αζωσυστατικό, προσβάλλει τον ηλεκτρονικά πλούσιο δακτύλιο μιας φαινόλης ή μιας αρυλαμίνης, το οποίο ονομάζεται συζευτικό συστατικό. Επειδή τα διαζωμιακά κατιόντα είναι ασθενή ηλεκτρονιόφιλα μόνο οι αρωματικές ενώσεις που έχουν υποκαταστάτες ομάδες δότες ηλεκτρονίων όπως πχ. OH, NH<sub>2</sub> μπορούν να δράσουν ως συζευτικά.



Μηχανισμός άζω-σύζευξης



Επειδή η δραστηριότητα των πυρηνόφιλων αυξάνεται με την αύξηση της βασικότητας, το φαινολικό ανιόν ( $\text{Ar-O}^-$ ) και η ελεύθερη αμίνη ( $\text{Ar-NH}_2$ ) αντιδρούν περισσότερο αποτελεσματικά από την φαινόλη ( $\text{Ar-OH}$ ) και από το κατιόν αμμωνίου ( $\text{Ar-NH}_3^+$ ) αντίστοιχα.



Συνεπώς ο ρόλος του pH στην αντίδραση της άζωσύζευξης είναι σημαντικός. Το βέλτιστο περιβάλλον για τις φαινόλες είναι το αλκαλικό, μεταξύ  $\text{pH}=9$  και  $\text{pH}=12$ , στο οποίο οι φαινόλες μετατρέπονται σε φαινολικά ανιόντα  $\text{Ar-O}^-$ .

Υπάρχουν δύο λόγοι για αυτό. Ο πρώτος είναι πρακτικός και συνδέεται με το ότι φαινολικά ανιόντα είναι περισσότερο διαλυτά στο

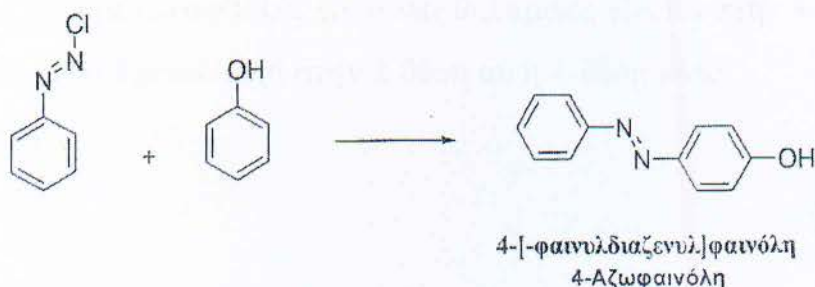
νερό από τις αντίστοιχες φαινόλες.

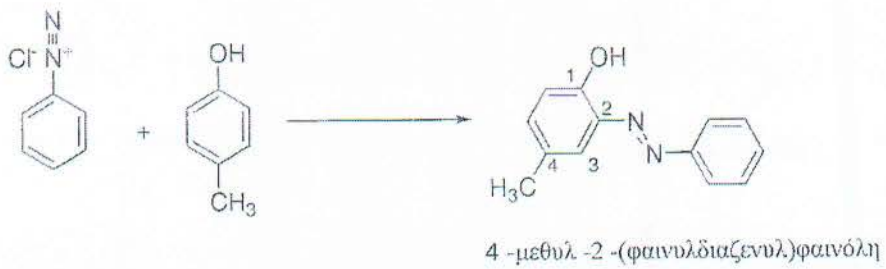
Ο δεύτερος και περισσότερο σημαντικός είναι ότι η ομάδα  $-O^-$  είναι σημαντικά ισχυρότερος δότης ηλεκτρονίων από την φαινολομάδα  $-OH$  και ως εκ τούτου ενεργοποιεί πολύ περισσότερο το σύστημα κατά την πυρινόφιλη αντικατάσταση.

Το βέλτιστο περιβάλλον για τις αρωματικές αμίνες είναι το ασθενώς όξινο έως ουδέτερο. Το pH επιλέγεται έτσι ώστε η αμίνη να μετατραπεί στο περισσότερο υδατοδιαλυτό κατιόν αμμωνίου ( $Ar-NH_3^+$ ) αλλά ταυτόχρονα να υπάρχει και ικανή ποσότητα ελεύθερης αμίνης η οποία είναι περισσότερο ισχυρή κατά την πυρινόφιλη αντικατάσταση.

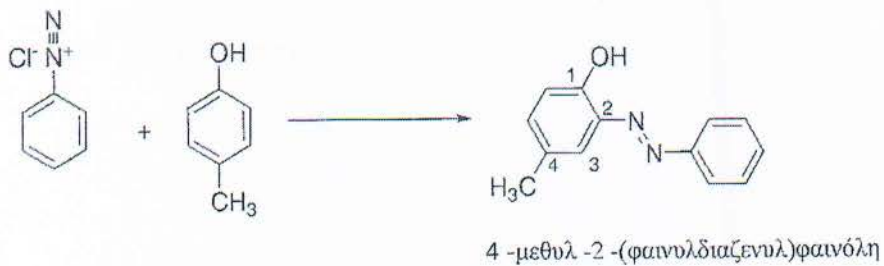
Η αντικατάσταση πραγματοποιείται στην πάρα-θέση ως προς την υδρόξυ ομάδα ή την αμινομάδα και εάν αυτή είναι κατελιημμένη πραγματοποιείται στην όρθο-θέση.

Το χλωριούχο βενζολοδιαζώνιο αντιδρά με την φαινόλη, σε pH ασθενώς αλκαλικό, στη θερμοκρασία του παγόλουτρου και παράγεται το αζώχρωμα 4-[-φαινυλδιαζεφυλ]φαινόλη, το οποίο με την ονοματολογία CAS ονομάζεται π-υδρόξυαζωβενζόλιο.



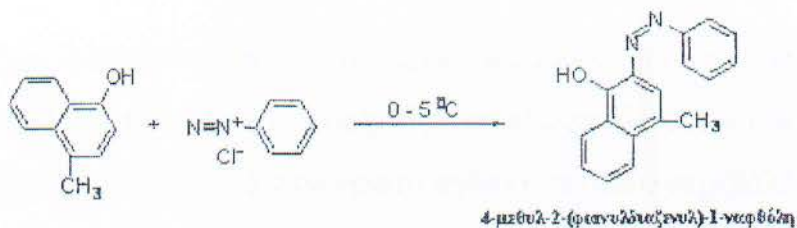
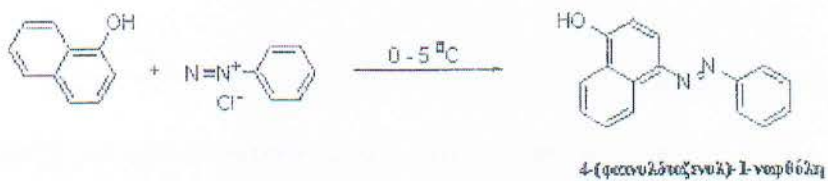


Εάν η πάρα (π) θέση είναι κατειλημμένη τότε η σύζευξη γίνεται στην (ο) όρθο θέση.

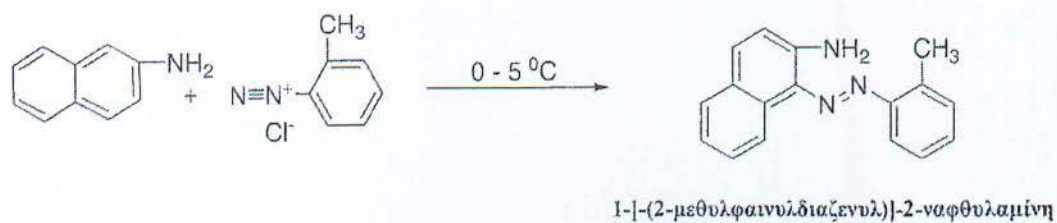
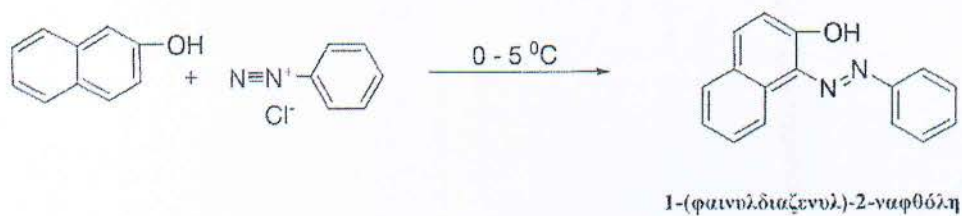


#### 1.4 Σύζευξη με ναφθόλες και ναφθυλαμίνες

Η σύζευξη με α-ναφθόλες και α-ναφθυλαμίνες γίνεται στην 4-θέση του ναφθαλενικού δακτυλίου, ή στην 2-θέση αν η 4-θέση είναι κατειλημμένη.

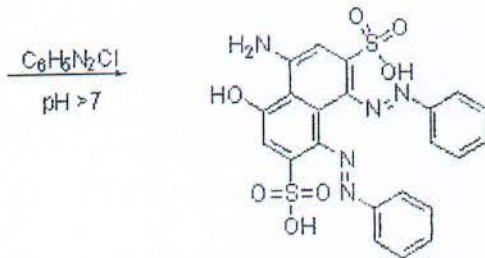
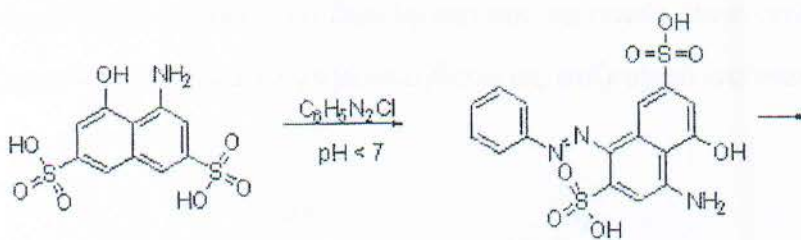


Η σύζευξη με β-ναφθόλες και β-ναφθυλαμίνες γίνεται αποκλειστικά στην α-θέση.



## 1.5 Σύζευξη με αμινοφαινόλες και αμινοναφθόλες

Συζευτικά συστατικά που περιέχουν αμινο και υδρόξυ ομάδες όπως πχ το Η οξύ (1-αμινο-8-υδροξυ-3,6-ναφθαλενοδισουλφονικό οξύ) συζευγνύνται σταδιακά. Στο πρώτο στάδιο σε όξινο περιβάλλον γίνεται η σύζευξη ως προς την αμινομάδα και παράγεται το 4-(φαινυλοδιαζεφυλο)-1-αμινο-8-υδροξυ-3,6-ναφθαλενοδισουλφονικό οξύ και εν συνεχεία αυξάνεται το pH και γίνεται η σύζευξη ως προς την υδρόξυ ομάδα και παράγεται το τελικό προϊόν.



[1,8-δι(φαινυλδiazενυλ)]-4-υδροξυ-5-αμινοαφθαλενο-2,7-δισουλφονικό οξύ

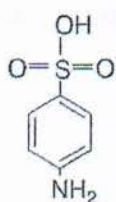
## 1.6 Εισαγωγή υδατοδιαλυτικών ομάδων

Τα αζωχρώματα είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό, ως εκ τούτου απαιτείται για τη χρήση τους στη βαφή, εισαγωγή υδατοδιαλυτικών ομάδων στα μόριά τους. Αυτό επιτυγχάνεται κυρίως με την εισαγωγή σουλφονικών ομάδων ( $-\text{SO}_2\text{OH}$ ) και καρβοξυλομάδων ( $-\text{COOH}$ ) και ακολούθως με μετατροπή στα αντίστοιχα άλατα, κυρίως του νατρίου.

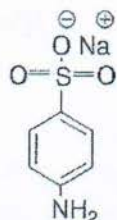
Η εισαγωγή της σουλφονικής ομάδας δεν έχει καμία επίδραση στην απόχρωση του χρώματος, απλώς το καθιστά υδατοδιαλυτό οπότε και

μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παρασκευή λουτρού βαφής.

Μια μέθοδος εισαγωγής σουλφονικής ομάδας,σε συνδυασμό με την αντίδραση της διαζωνιακής σύζευξης,γίνεται με το σουλφανικό οξύ (p-Άμινο-βενζολο-σουλφονικό οξύ).Το σουλφανικό οξύ είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό και γι'αυτό μετατρέπεται στο μετά νατρίου άλας,με επίδραση ισοδύναμης ποσότητας ανθρακικού νατρίου.Το παραγόμενο σουλφανικό νάτριο είναι διαλυτό στο νερό και έτσι εύκολα παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα του τα οποία είναι δυνατό είτε να διαζωτωθούν είτε να χρησιμοποιηθούν ως συζευτικά συστατικά.



Σουλφανιλικό οξύ



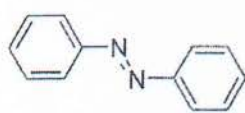
Σουλφανιλικό νάτριο

## 1.7 Ονοματολογία αζωχρωμάτων

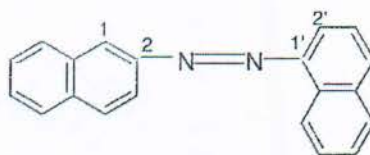
Τα αζωχρώματα είναι αζωενώσεις με γενικό τύπο,  $Ar-N=N-Ar'$ , τα  $Ar$  και  $Ar'$  μπορεί να είναι όμοια ή διαφορετικά.

Η ονοματολογία IUPAC τα ονομάζει ως παράγωγα του διαζένιου  $HN=NH$ , με εφαρμογή των παρακάτω κανόνων.

1. Μονοάζω ένωση με γενικό τύπο  $Ar-N=N-Ar'$ , στην οποία το  $Ar$  και  $Ar'$  μπορεί να είναι όμοια ή διαφορετικά είναι γνωστές ως αζωενώσεις. Η ονομασία τους βασίζεται στο ότι θεωρούνται ως παράγωγα της μητρικής ένωσης  $HN=NH$ .

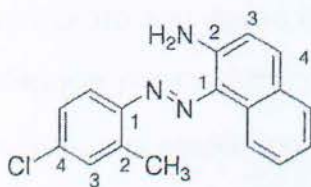


Διφαινυλοδιαζένιο  
(Αζωβενζόλιο)



(1'-Ναφθύλ)(2-Ναφθύλ)διαζένιο  
ή (1,2'-Αζωναφθαλένιο)

2. Μονοάζω ένωση με γενικό τύπο  $Ar-N=N-Ar'$  στην οποία το  $Ar$  είναι υποκατεστημένο με κύρια δραστική ομάδα  $Y$ , ονομάζεται με βάση το όνομα της μητρικής ένωσης  $Ar-H$ , υποκατεστημένης με την αρενοδιαζενυλ ομάδα ( $Ar'-N=N-$ )

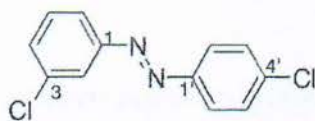


1-[(4-χλωρο-2-μεθυλοφαινυλο)διαζενυλο]ναφθαλενο-2-αμίνη  
ή 1-[(4-χλωρο-2-μεθυλφαινυλάζω]-2-ναφθαλεναμίνη



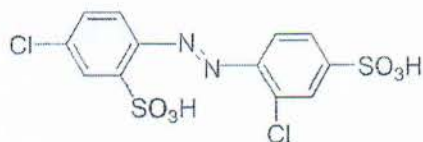
Η ονοματολογία κατά το **Chemical Abstracts** βασίζεται στους παρακάτω κανόνες:

1. Οι μονοάζω ενώσεις, όταν δεν υπάρχει δραστική ομάδα που θα πρέπει να είναι κατάληξη, και η άζω ομάδα είναι ενωμένη με δύο ρίζες,  $ArN=Nar$ , προερχόμενες από το αυτό μη υποκατεστημένο μητρικό μόριο  $ArH$ , ονομάζονται προσθέτοντας προ του ονόματος του μη υποκατεστημένου μητρικού μορίου το πρόθεμα **άζω**. Οι υπάρχοντες υποκαταστάτες αναφέρονται με τον συνήθη τρόπο με προθέματα και αριθμούς θέσης. Η αρίθμηση γίνεται έτσι ώστε, η άζω ομάδα να έχει τον μικρότερο αριθμό.



3,4'-Διχλωροαζωβενζόλιο

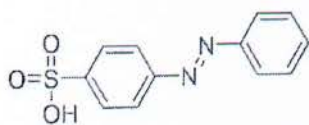
2. Όταν κάθε ομάδα  $Ar$ , στην άζω ένωση  $ArN=Nar$ , είναι (α) ίδια με την άλλη, όταν είναι μη υποκατεστημένη και (β) φέρει τον αυτό αριθμό ιδίων ομάδων μέγιστης προτεραιότητας, οι οποίες πρέπει να τεθούν ως κατάληξη, τότε το όνομα της άζω ένωσης προκύπτει από το όνομα του μη υποκατεστημένου μητρικού μορίου, προτάσσοντας το πρόθεμα **αζώδι** οι υπόλοιποι υποκαταστάτες αναφέρονται προ αυτού του προθέματος, κατά τον συνήθη τρόπο. Η αρίθμηση γίνεται ώστε οι ίδιες ομάδες να έχουν και στους δύο δακτυλίους τον μικρότερο δυνατό αριθμό και αν υπάρχει δυνατότητα η αρίθμηση γίνεται έτσι ώστε και η άζω ομάδα να έχει και αυτή τον μικρότερο αριθμό.



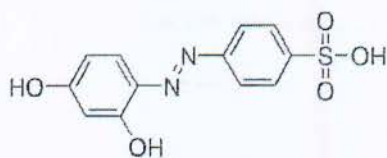
3',5-Διχλωρο-2,4'-αζωδιβενζόλο σουλφονικό οξύ

3. Οι άλλες μονοάζω ενώσεις του τύπου  $ArN=NAr'$ , που προκύπτουν από τα μητρικά μόρια  $ArH$ , που είναι απολύτως όμοια όταν δεν είναι υποκατεστημένα, το μόριο  $ArH$  που φέρει τον μεγαλύτερο αριθμό ομάδων μεγίστης προτεραιότητας, οι οποίες είναι δυνατόν να τεθούν ως κατάληξη, επιλέγεται ως βάση του ονόματος και θεωρείται ότι είναι υποκατεστημένο με τα υπόλοιπα μόρια.

Η ομάδα  $Ar'$  στον υποκαταστάτη  $ArN=N-$  αναφέρεται ως ρίζα.



π- Φαινυλαζωβενζόλο σουλφονικό οξύ



π - [2,4-Διυδροξυφαινυλαζω]βενζόλοσουλφονικό οξύ

## 1.8 Ταυτομέρεια αζωχρωμάτων

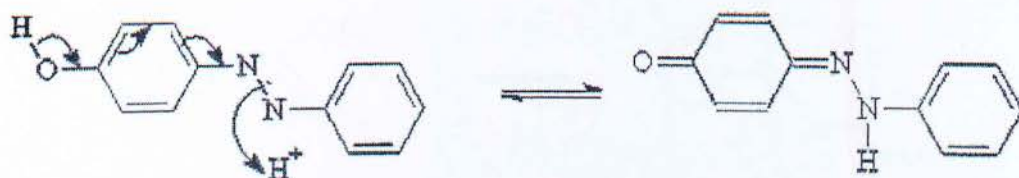
Η ταυτομέρεια αποτελεί ένα ιδιαίτερο είδος ισομέρειας και εμφανίζεται σε ισορροπίες στις οποίες πραγματοποιείται ταχύτατη αλληλομετατροπή μεταξύ δύο ενώσεων, με μεταφορά ενός πρωτονίου και μετατόπιση ενός διπλού δεσμού.

Η αντίδραση οδηγείται σε ισορροπία μεταξύ διακριτών ισομερών, τα οποία ονομάζονται ταυτομερή.

Το φαινόμενο αρχικά παρατηρήθηκε στις καρβονυλικές ενώσεις, όπου με μεταφορά ενός πρωτονίου και μετατόπιση ενός διπλού δεσμού αλληλομετατρέπεται το κέτο ταυτομερές στο ενολικό ταυτομερές.



Στα π-υδρόξυαζωχρώματα η υδρόξυ δομή ταυτομερίζεται σε κετοϋδράζονο δομή.



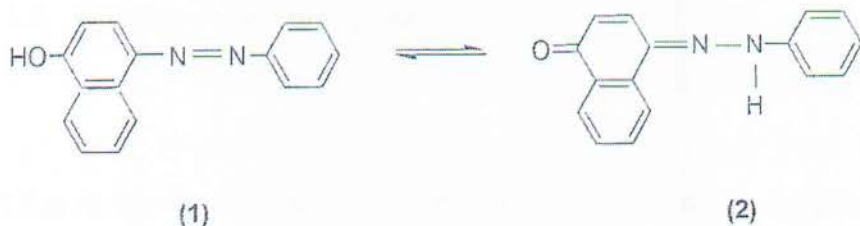
Τα αζωχρώματα είναι δυνατόν να εμφανίσουν τις ακόλουθες ταυτομερείς δομές:

1. Άζω/υδράζονο για τα υδρόξυαζω χρώματα
2. Άζω/ίμινο για τα αμινοάζω χρώματα
3. Αζόνιου/αμμώνιου για τα πρωτονιωμένα αζωχρώματα.
4. Άζω/υδράζονο ταυτομέρεια

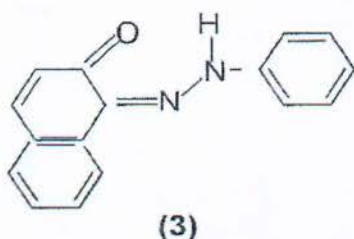
Η άζω/υδραζόνο ταυτομέρεια εμφανίζεται στα υδρόξυ αζωχρώματα και προκύπτει από την μετάθεση του υδρογόνου της υδρόξυ ομάδας και την μετατόπιση του διπλού δεσμού N=N του αζωχρώματος ώστε να παραχθεί μια κετονιμίνη (υδραζόνη).

Το φαινόμενο είναι εξόχως σημαντικό,όσον αφορά την εμπορική αξία του χρώματος.Αυτό συμβαίνει επειδή οι δύο ενώσεις έχουν διαφορετικές αποχρώσεις και διαφορετικές ιδιότητες,όπως πχ αντοχή στο φως,διαφορετικές τοξικολογικές ιδιότητες και το πλέον σημαντικό διαφορετική βαφική ισχύ.Επειδή η βαφική ισχύ ενός χρώματος,κυρίως καθορίζει το κόστος του,είναι μετατοπισμένη προς μια εκ των δύο διευθύνσεων,αναλόγως των συνθηκών.



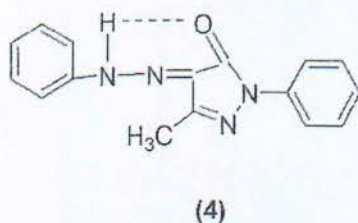


Οι 2-φαινυλάζω-1-ναφθόλες και οι 1-φαινυλάζω-2-ναφθόλες απαντούν σχεδόν αποκλειστικά με την κετό-υδράζονο ταυτομερή δομή, που συγκριτικά με την υδροξυ-αζω δομή είναι περισσότερο βαθυχρωμική και έχει υψηλότερη βαφική ισχύ όπως στο (3)



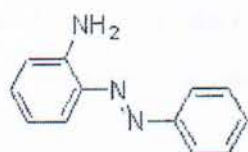
### 3. Χρώματα στα οποία επικρατεί το υδράζονο ταυτομέρες

Κατηγορίες χρωμάτων που απαντούν, σχεδόν αποκλειστικά, με την υδράζονο ταυτομερή δομή είναι οι αζωπυραζολόνες (4), οι αζωπυριδόνες και τα αζωακετοακετανιλίδια.

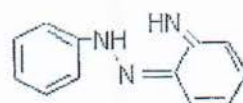


## 1.9 Άζω/ίμινο ταυτομέρεια

Όλα τα αμινοάζω χρώματα απαντούν αποκλειστικά με την άζω δομή (1) η ιμινο δομή (2) δεν απαντάται. Στα δισαζωχρώματα τα προερχόμενα από τις αμινοναφθόλες μια ομάδα έχει άζω δομή και μια έχει υδραζωνο δομή.



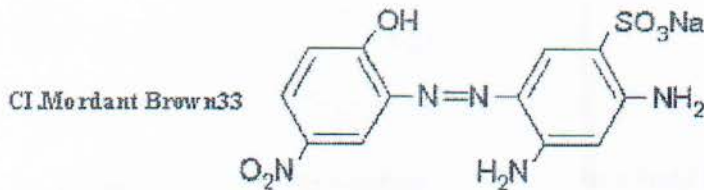
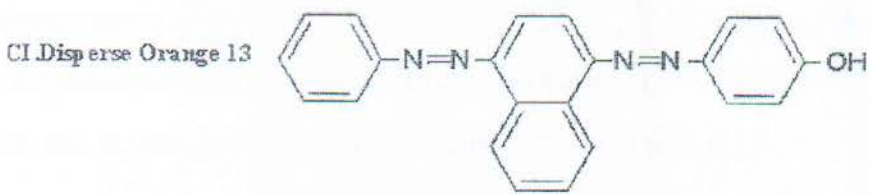
Άζω



Ιμινο

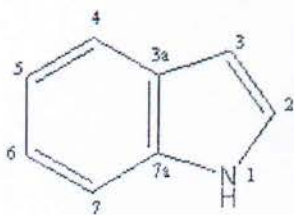
## 1.10 Ταυτομέρεια αζόνιου/αμμώνιου

Τα αμινοάζω χρώματα υφίστανται πρωτονίωση είτε στο άτομο αζώτου της αμινομάδας οπότε παράγονται τα σχεδόν άχρωμα ταυτομερή ιόντα αμμωνίου, είτε στο β-άτομο αζώτου της αζω ομάδας, οπότε παράγεται με ταυτομέρεια το σταθερό ιόν αζωνίου. Το ταυτομερές αζωνιόν είναι λαμπερό, περισσότερο βαθυχρωμικό και εμφανίζει μεγαλύτερη βαφική ισχύ από το ουδέτερο αζώχρωμα.

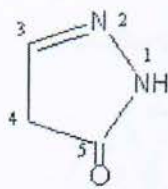


Ετεροκυκλικά διάζω συστατικά σε αντίθεση με τα συστατικά συζεύξεως, προέρχονται από ετροκυκλικούς δακτυλίους που έχουν ως ετεροάτομο πάντοτε το θείο, είτε μόνο του, είτε μαζί με το άζωτο. Αυτά τα μόρια με τους S δακτυλίους ή τους S/N δακτυλίους παρέχουν μπλε και το πράσινο και συνεπώς συμπληρώνουν τα κίτρινα πορτοκαλί χρώματα των ετεροκυκλικών συστατικών συζεύξεως.

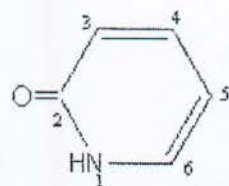
Οι ετεροκυκλικοί δακτύλιοι είναι υποκατεστημένα παράγωγα του θειοδιαζωλίου, θειαζωλίου και θειοφανίου.



Ινδόλιο

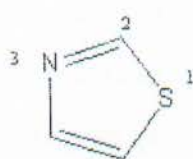


Πυραζολόνη

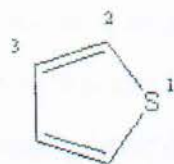


2-Πυριδόνη

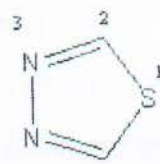
Χαρακτηριστικό είναι το μόριο του χρώματος C.I Disperse Blue 339, που παρασκευάζεται από το 2-άμινο-5-νίτροθειαζόλιο με διαζώτωση και εν συνεχεία σύζευξη με την N,N-διαθυλανιλίνη.



Θειαζόλιο

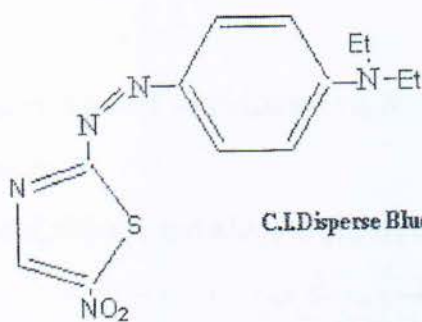


Θειοφαίνιο



Θειοδιαζόλιο

Όταν διαζωτωθεί το αμινοβενζοθειαζόλιο και τα παράγωγα του και κατόπιν συζευχθούν, παράγονται πορτοκαλί έως βιολέ μονοάζω χρώματα. Βαθνχρωμική μετατόπιση προκαλείται, όταν χρησιμοποιηθεί το ισομερές ισοθειαζόλιο, ειδικότερα το 5-νίτρο παράγωγο του.



C.I. Disperse Blue 339



## 2. Γενικές μέθοδοι παραγωγής αζωχρωμάτων και πιγμένων

Η στρατηγική για τη σύνθεση των μονοαζωχρωμάτων είναι απλή, αποτελούμενη από την κατάλληλη επιλογή του διάζω συστατικού και του συζευκτικού συστατικού και την κατάλληλη επιλογή των συνθηκών της αντιδράσεως σύζευξης, όπως αυτές έχουν διατυπωθεί στις προηγούμενες παραγράφους.

Στις περιπτώσεις παραγωγής αζωχρωμάτων με περισσότερες της μιας αζωμάδας, τα πράγματα είναι περισσότερο πολύπλοκα και απαιτείται προσεκτική επιλογή της στρατηγικής σύνθεσης και ως προς τα αρχικά υλικά και ως προς τις συνθήκες των επιμέρους αντιδράσεων.

Η SDC έχει προτείνει ένα γενικά αποδεκτό σύστημα ταξινόμησης των στρατηγικών παραγωγής αζωχρωμάτων και αζωπιγμένων.

Η περιγραφή των στρατηγικών χρησιμοποιεί συμβολισμούς για τα υλικά που λαμβάνουν μέρος στις συνθέσεις ως αντιδρώντα.

**A:** Αρωματική πρωτοταγής αμίνη που θα μετατραπεί σε διαζωνιακό κατιόν

**D:** Αρωματική διαμίνη που θα μετατραπεί σε δισδιαζωνιακό (τερταζωνιακό) κατιόν

**E:** Συστατικό άζω συζεύξεως κατάλληλο για αντίδραση με ένα διαζωνιακό κατιόν

**Z:** Συστατικό συζεύξεως ικανό να συζευχθεί με περισσότερα από ένα όμοια ή διαφορετικά διάζω συστατικά

**M:** Ενδιάμεσο συζευκτικό συστατικό, που επιπλέον περιέχει μια πρωτοταγή αρωματική αμινομάδα, η οποία μετά την σύζευξη προς παραγωγή ενδιάμεσης αζωένωσης, μπορεί να διαζωτωθεί και να χρησιμοποιηθεί σε μια δεύτερη άζω σύζευξη.

Τα ανωτέρω γράμματα σύμβολα χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με βέλη. Το βέλος υποδεικνύει τη διεύθυνση των εξής διεργασιών: Διαζώτωση της ένωσης που ευρίσκεται στην ουρά του βέλους και σύζευξης του παραγόμενου ενδιάμεσου προϊόντος με την ένωση που ευρίσκεται στην αιχμή του βέλους.

## 2.1 Συνθέσεις Μονοάζω χρωμάτων και πιγμέντων

Τα μονοαζωχρώματα είναι η δεύτερη πολυπληθέστερη κατηγορία αζωχρωμάτων. Στην τέταρτη έκδοση του C.I ταξινομούνται από το C.I Number 11000 έως το 19999 και υποδιαιρούνται σε δύο ομάδες: Στα πρακτικά αδιάλυτα στο νερό και στα διαλυτά στο νερό.

Αυτό επιτυγχάνεται με τον διαχωρισμό των χρωμάτων, που δεν διαθέτουν, μία ή περισσότερες, από τις χαρακτηριστικές ομάδες των καρβοξυλικών οξέων, των σουλφονικών οξέων και των σουλφοναμιδίων από τα υπόλοιπα χρώματα.

Σε κάθε μία από τις ανωτέρω κατηγορίες τα χρώματα ταξινομούνται διαδοχικά με βάση πρώτα το συστατικό συζεύξεως (E) και κατόπιν την αρωματική πρωτοταγή αμίνη (A).

Τα αδιάλυτα στο νερό αζωχρώματα ταξινομούνται από C.I Number 11000 έως το C.I Number 19999 και περιλαμβάνουν κυρίως χρώματα Διασποράς (Disperse Dyes) Πιγμέντα (Pigments) και χρώματα Διαλυτή (Solvent Dyes).

Τα διαλυτά στο νερό ταξινομούνται από το C.I Number 13000 έως το C.I Number 19999 και περιλαμβάνουν κυρίως Όξινα χρώματα (Acid Dyes) και χρώματα Προστύψεως (Mordant Dyes).

Η σύνθεση των μονοαζωχρωμάτων και των άζω πιγμέντων

## II. Προστύψεως:

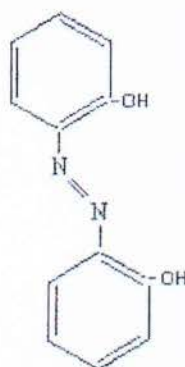
Τα μονοαζωχρώματα προστύψεως περιλαμβάνουν όλες τις αποχρώσεις από το κίτρινο έως το βιολέ, αλλά είναι μουντές και χρησιμοποιούνται κυρίως τα μαύρα και τα καφέ χρώματα. Τα μόρια των μονοαζωχρωμάτων διαθέτουν δύο ομάδες δότες ηλεκτρονίων όπως  $-OH, -NH_2$ , σε κατάλληλες θέσεις που είναι δυνατόν να σχηματίσουν με το μεταλλικό κατιόν τρεις δεσμούς εντάξεως και να προκύψει σύμπλοκη ένωση χηλικής δομής. Υπενθυμίζεται ότι η διεργασία αυτή είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί (I) πριν (II) μετά και (III) κατά την διάρκεια της βαφής του υποστρώματος με το χρώμα.

Συνήθως το μεταλλικό κατιόν είναι κατιόν τρισθενούς χρωμίου ( $Cr^{3+}$ ) και γι' αυτό η κατηγορία αυτών των χρωμάτων ονομάζεται και χρώματα χρωμίου. Έχουν κατάλληλες δομές ώστε να σχηματίζουν με το μεταλλικό κατιόν ομοιοπολικό δεσμό, τα περισσότερα σημαντικά έχουν τις ακόλουθες δομές:

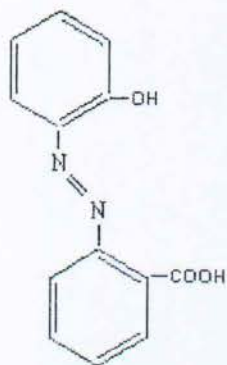
I. ο,ό-διυδροξυαζω

II. ο,ό-καρβοξυ υδροξυαζω

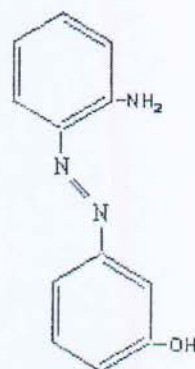
III. ο,ό-υδροξυ αμινοαζω



I



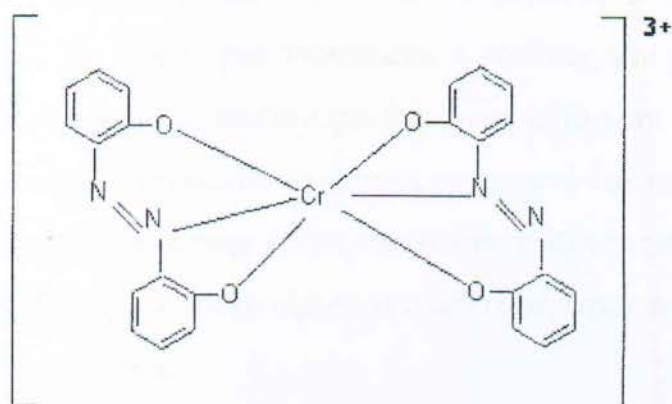
II



III

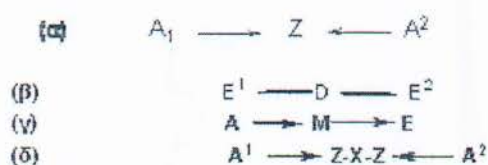
Η πολυπληθέστερη τάξη μονοαζωχρωμάτων χρωμίου παρασκευάζεται από διαζωτωμένες ο-αμινοφαινόλες ή ναφθόλες που συζευγνύονται σε όρθο θέση ως προς την αμινομάδα ή την υδρόξυ ομάδα ενός συστατικού συζεύξεως.

Τα ανωτέρω χρώματα μπορούν να σχηματίσουν τρεις δεσμούς εντάξεως με τρία άτομα με το μεταλλικό κατιόν, εν προκειμένω με το τρισθενές κατιόν χρωμίου  $\text{Cr}^{3+}$  μπορούν να σχηματίσουν δύο είδη συμπλόκων, τα 1:1 και τα 1:2 (1 κατιόν μετάλλου προς 1 μόριο μονοαζωχρώματος) ή (1 κατιόν μετάλλου προς 2 μόρια αζωχρώματος). Το σύμπλοκο σχηματίζεται με συνεισφορά ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από το άτομο αζώτου της αζωομάδας και δύο ζευγών ηλεκτρονίων από την υδρόξυομάδα και την αμινομάδα.



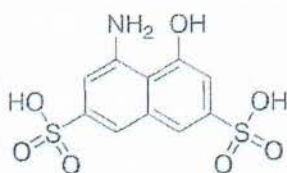
## 2.2 Συνθέσεις Δισάζω Χρωμάτων και πιγμέντων

Τα δισαζωχρώματα είναι η πολυπληθέστερη τάξη αζωχρωμάτων και ταξινομούνται στην τέταρτη έκδοση του Colour Index από το 20000 έως το 29999. Τα δισαζωχρώματα υποδιαιρούνται περαιτέρω σε τέσσερις κατηγορίες.



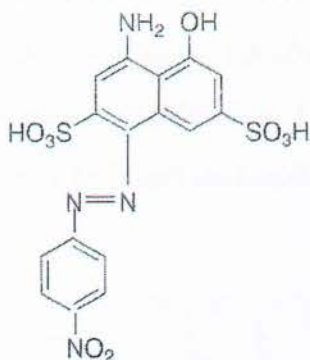
Στην (α) κατηγορία οι δύο πρωτοταγής αρωματικές αμίνες  $A_1$  και  $A_2$  διαζωτώνονται χωριστά και συζευγνύονται χωριστά με το  $Z$  σε διαφορετικά pH. Ως παράδειγμα αναφέρεται η σύνθεση του χρώματος C.I Acid Black 40 που χρησιμοποιείται για την βαφή μάλλινων.

Η 4-Νιτρανιλίνη διαζωτώνεται, κατά τα γνωστά και το παραγόμενο διαζωνιακό άλας αντιδρά, στην πρώτη αντίδραση σύζευξης, σε όξινο περιβάλλον με  $H=O_2$  οπότε το αζωσυστατικό εισάγεται στον δακτύλιο που φέρει την αμινομάδα.



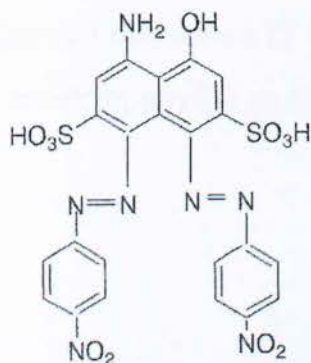
8-Άμινο-1-ναφθολο-3,6-δισουλφονικό οξύ

H- οξύ



1-(π-νιτροφαινυλάζω)-4-άμινο-5-υδρόξυ-2,7-ναφθαλενο δισουλφονικό οξύ

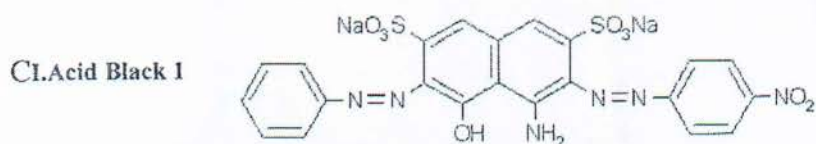
Στην συνέχεια αυξάνεται το pH και γίνεται σύζευξη ως προς την υδρόξυ ομάδα οπότε η δεύτερη αζωομάδα εισάγεται στο δακτύλιο που φέρει την υδρόξυ ομάδα και παράγεται το τελικό προϊόν.



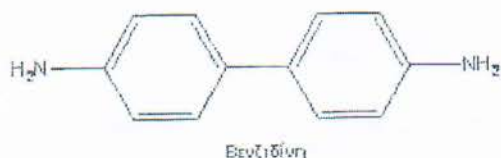
1,8-[δι(π-νιτροφαινυλάζω)]-4-άμινο-5-υδρόξυ-2,7-ναφθαλενοδισουλφονικό οξύ

Τα χρώματα της πρώτης κατηγορίας ταξινομούνται από 20000 έως 20999. Τα αδιάλυτα στο νερό είναι διάφορα, ενώ τα διαλυτά στο νερό είναι κυρίως Όξινα και Προστύψεως.

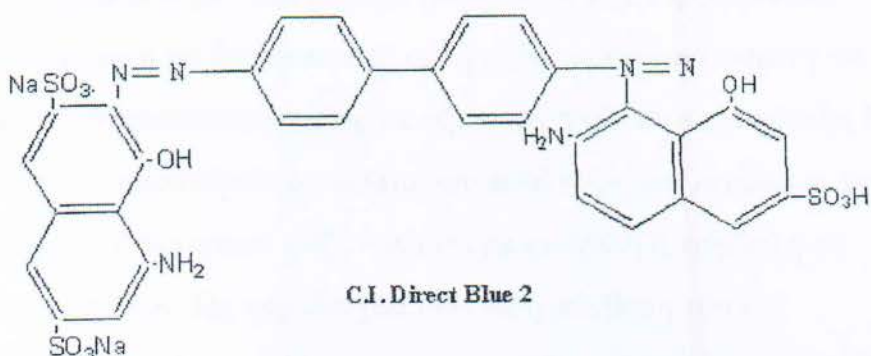
Ως παράδειγμα αναφέρεται το C.I Acid Black 1. Το χρώμα παρασκευάζεται με επίδραση διαζωτωμένης π-νιτροανιλίνης σε Η οξύ σε όξινο περιβάλλον. Το παραγόμενο ενδιάμεσο προϊόν υφίσταται επίδραση με διαζωτωμένη ανιλίνη σε αλκαλικό περιβάλλον. Το χρώμα χρησιμοποιείται αποκλειστικά για τη βαφή μαλλιού.



Στη μέθοδο αυτή μια πρωτοταγής αρωματική διαμίνη διαζωτώνεται δύο φορές και ακολούθως γίνονται δύο διαδοχικές αζωσυζεύξεις με τα συζευτικά συστατικά  $E^1$  και  $E^2$ . Στην περίπτωση του C.I Direct Blue 2 π.χ η σύνθεση αρχίζει με την διπλή διαζώτωση της βενζιδίνης.



Το προκύπτον δισδιαζωνιακό άλας αρχικά συζευγνύεται με το οξύ σε όξινο περιβάλλον, οπότε παράγεται ένα μονοάζω ενδιάμεσο, το οποίο στην συνέχεια συζευγνύεται με το Η-οξύ σε αλκαλικό περιβάλλον οπότε παράγεται το τελικό προϊόν.



Τα χρώματα της δεύτερης κατηγορίας είναι τα σημαντικότερα και ταξινομούνται από το 21000 έως το 25999. Τα αδιάλυτα στο νερό είναι κυρίως πιγμέντα ενώ τα διαλυτά στο νερό είναι όξινα και απ'ευθείας βάφοντα.

Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη διαμίνη είναι η βενζιδίνη, για την οποία είναι γνωστό από το 1978 έχει καρκινογόνο δράση και η χρήση της έχει πλέον απαγορευθεί. Επίσης χρησιμοποιούνται και οι αναφερόμενες διαμίνες.

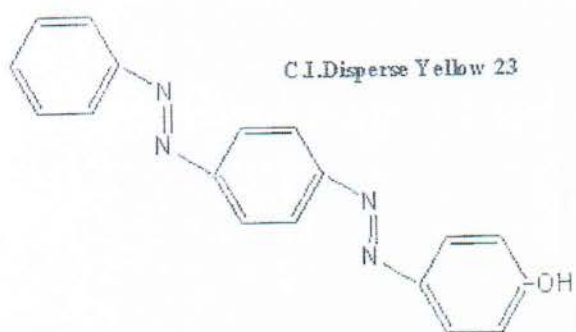




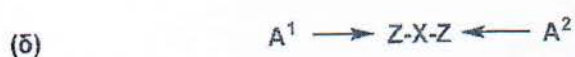
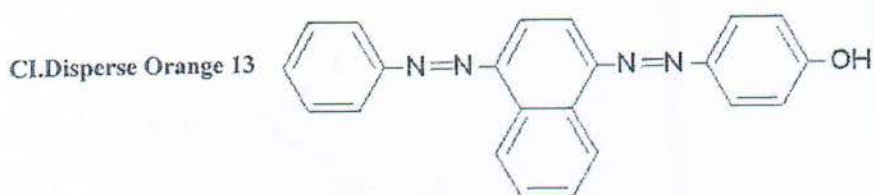
(γ)



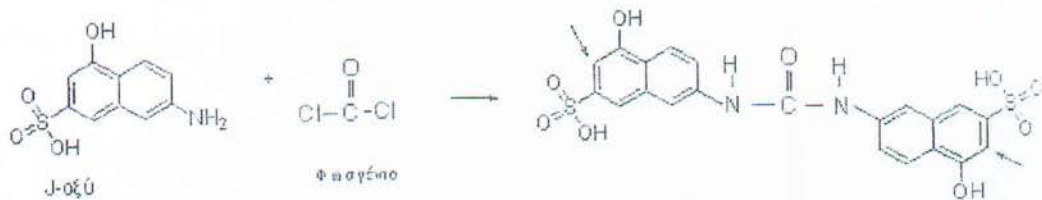
Στην ανωτέρω κατηγορία μια πρωτοταγής αρωματική αμίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως άζω συστατικό, είτε ως συστατικό σύζευξης. Επίδραση με διαζωτωμένη αρωματική πρωτοταγή αμίνη σε άλλη αρωματική πρωτοταγή αμίνη σε όξινο περιβάλλον και σύζευξη. Η αμινο ομάδα του παραγόμενου ενδιάμεσου προϊόντος διαζωτώνεται και το προκύπτον νέο ενδιάμεσο συζευγνύεται με φαινόλη ή ναφθόλη σε αλκαλικό περιβάλλον. Ως παράδειγμα δίνεται η σύνθεση του C.I Disperse Yellow 23. Αρχικά διαζωτώνεται ανιλίνη και το παραγόμενο διαζωνιακό άλας συζευγνύεται με ανιλίνη. Το παραγόμενο ενδιάμεσο αζώχρωμα διαζωτώνεται κατά τα γνωστά και το παραγόμενο διαζωνιακό άλας συζευγνύεται με φαινόλη, οπότε παρασκευάζεται το τελικό αζώχρωμα.



Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το χρώμα Διασποράς C.I Disperse Orange 13.

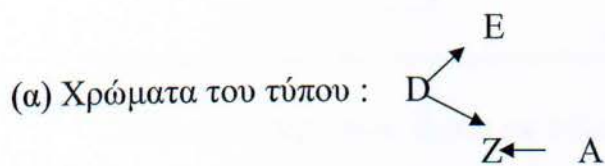


Η κατηγορία αυτή στο C.I διακρίνεται από την παρουσία της ομάδας Z.X.Z. Το X είναι το διδραστικό συστατικό συζεύξεως που είναι δυνατόν να αντιδράσει με δύο μόρια ενός διάζω συστατικού ή με ένα μόριο από δύο διαφορετικά διάζω συστατικά. Παράδειγμα ενός διδραστικού συστατικού συζεύξεως είναι το δινάφθυλο παράγωγο της ουρίας που προέρχεται από την επίδραση J οξέος επί φωσγενίου. Τα βέλη δείχνουν τις θέσεις προσβολής των διάζω συστατικών.

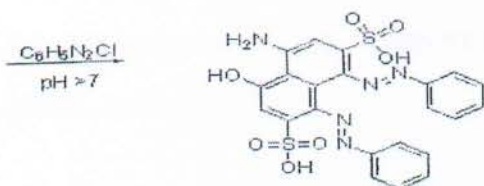
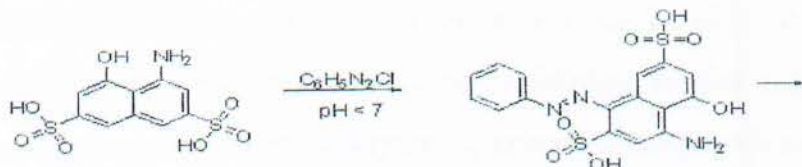
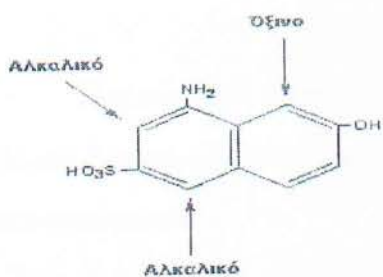


### 2.3 Τρισαζωχρώματα

Τα τρισαζωχρώματα στο C.I απαντούν σε τρεις κατηγορίες ,εκ των οποίων οι σημαντικότερες εμπορικά είναι οι εξής:

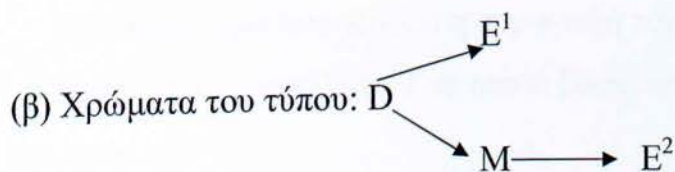


Ως παράδειγμα αναφέρεται το απευθείας βάφον χρώμα C.I Direct Brown 1.



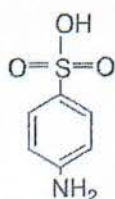
[1,8- δι(φαιενυλδισουλφονυλ)]-4-υδροξυ-5-αμινοναφθαλενο-2,7-δισουλφονικό οξύ

Το χρώμα παρασκευάζεται με σύζευξη της διαζωτωμένης βενζιδίνης με ένα ισοδύναμο σαλικυλικού οξέος σε αλκαλικό περιβάλλον, επίδραση στο παραγόμενο ενδιάμεσο του προϊόντος που παράγεται από την σύζευξη διαζωτωμένου σουλφανικού οξέος με την 4-μεθυλο-1,3-φαινυλενοδιαμίνη. Το χρώμα έχει καφέ απόχρωση και βάφει κυτταρινικά υποστρώματα.

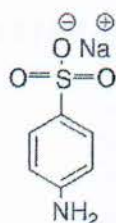


Παράδειγμα χρώματος αυτού είναι το απευθείας βάφον χρώμα C.I Direct Brown 46, που βάφει με καφέ αποχρώσεις κυτταρινικά υποστρώματα.

Η παραγωγή του πραγματοποιείται με σύζευξη τετραζωτώμενης βενζιδίνης σε πρώτο στάδιο με σαλικυλικό οξύ, σε αλκαλικό περιβάλλον, το προκύπτον ενδιάμεσο σε δεύτερο στάδιο συζευγνύεται, με προϊόν της διαζωτώσεως μίγματος αποτελούμενου από το 1-ναφθυλαμίνι-6-σουλφονικό οξύ και 1-ναφθυλαμινο-7-σουλφονικό οξύ και το νέο ενδιάμεσο σε τρίτο στάδιο συζευγνύεται με το γ οξύ σε αλκαλικό περιβάλλον.



Σουλφανιλικό οξύ



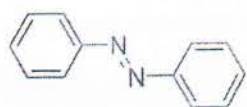
Σουλφανιλικό νάτριο

(γ) Χρώματα του τύπου:  $A \longrightarrow M^1 \longrightarrow M^2 \longleftarrow E$

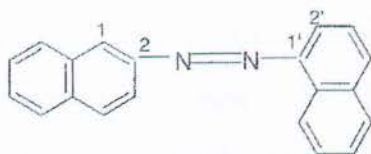
Ως παράδειγμα αναφέρεται η παραγωγή του απευθείας βάφοντος χρώματος C.I Direct Blue 71 το οποίο βάφει κυτταρινικές ίνες με μπλε αποχρώσεις

Αρχικώς πραγματοποιείται σύζευξη διαζωτωμένου 3-αμινοναφθαλενο-1,5-δισουλφονικού οξέος με την 1-ναφθυλαμίνη. Το παραγόμενο ενδιάμεσο προϊόν διαζωτώνεται και συζευγνύεται με μίγμα των 1-ναφθυλαμινο-6-σουλφονικού οξέος και 1-ναφθυλαμινο-7-

σουλφονικού οξέος . Το νέο ενδιάμεσο διαζωτώνεται και στη συνέχεια συζευγνύονται με το J οξύ σε αλκαλικό περιβάλλον.

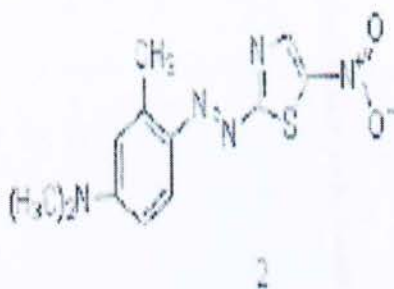
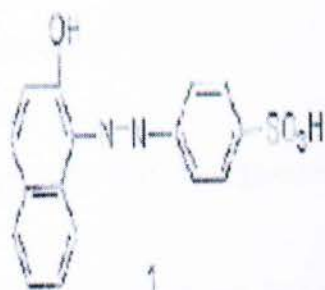


Διφαινυλοδιαζένιο  
(Αζωβενζόλιο)



(1'-Ναφθύλ)(2-Ναφθύλ)διαζένιο  
ή (1,2'-Αζωναφθαλένιο)

### 3. ΧΡΩΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ(REACTIVE)



Τα χρώματα αντιδράσεως είναι εκείνα που με την βοήθεια καταλλήλων ομάδων τους και των ευκίνητων υδρογόνων, σχηματίζουν σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Έτσι έχουν την δυνατότητα να αντιδρούν και με την κυτταρίνη από την οποία αποτελείται το βαμβάκι σε μεγάλο ποσοστό. Λόγω λοιπόν του ομοιοπολικού, ισχυρού δεσμού, τα χρώματα αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλές αντοχές στο πλύσιμο. Επίσης τα χρώματα αντιδράσεως διακρίνονται σε ψυχρά και θερμά

ανάλογα με την θερμοκρασία βαφής και παρατηρείται το γεγονός ότι με τα ψυχρά χρώματα επιτυγχάνεται οικονομία ενέργειας σε σχέση με τα θερμά. Μειονέκτημα των χρωμάτων αντιδράσεως είναι η ικανότητα τους να αντιδρούν με το νερό που επίσης διαθέτει ευκίνητο υδρογόνο, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό εγχρωμών ενώσεων. Αυτές απορροφούνται και συνδέονται με την ίνα με ασθενείς δεσμούς και πρέπει να απομακρυνθούν μετά την βαφή γιατί μειώνουν τις υγρές αντοχές της, αφού το τμήμα του χρώματος που δε συνδέεται με την ίνα με ομοιοπολικό δεσμό απομακρύνεται σιγά σιγά κατά το πλύσιμο. Τα χρώματα αυτά βάζουν συνήθως σε υδατικά διαλύματα με προσθήκη χλωριούχου νατρίου ή θεικού νατρίου για την βοήθεια της υποβοήθειας της απορρόφησης. Συνήθως τα χρώματα αντιδράσεως διαθέτουν χλώριο σαν δραστική ομάδα. [1]

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>**

### **2.1 Σύγκριση των δυο χρωμάτων**

Το Reactive Black WNN είναι μείγμα των εξής χρωμάτων Reactive Black 5 ή Reactive Black 5A όπως συνηθίζουν να το ονομάζουν διάφορες εταιρίες το Reactive Black 8 κατά Colour Index ή αλλιώς Μαύρο PN/HN, το Reactive Black 39 ή Ναυτικό Μπλέ P2R, το Reactive Yellow 2 ή Yellow P5G, το Navy Blue 3GF 150%, το Brilliant Red KM-8B, το Turquoise G133 ή Reactive Turquoise Blue KN-G 100% ή κατά CI η ονομασία του είναι Reactive Blue 21.

Σε αντίθεση το Reactive Black CN από την αναζήτησή μας παρατηρήσαμε ότι δεν είναι τόσο έντονο μαύρο όπως το Reactive Black

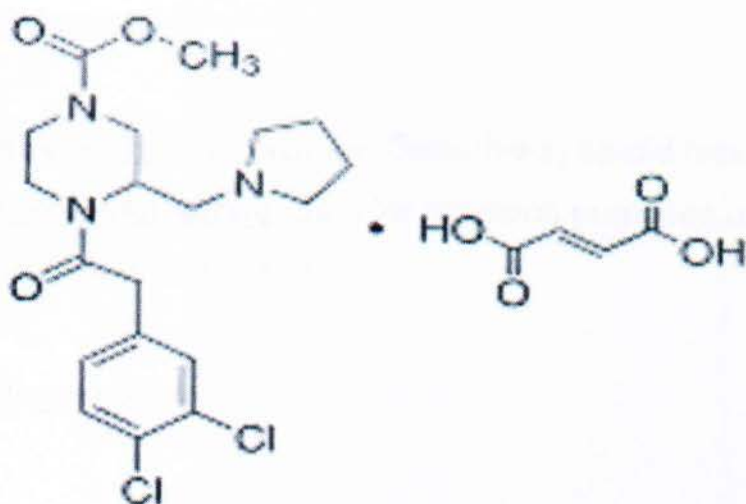
WNN. Αυτό μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι δεν έχει αρκετά μαύρο χρώμα όπως WNN το οποίο αποτελείται από τριών λογιών κατηγορίες μαύρων. Οπότε το Reactive Black CN είναι μείγμα των εξής χρωμάτων το Reactive Black 5, ή το Black B 150%, το Reactive Yellow 2, το Reactive Blue 21, το Navy Blue και το Brilliant Red KM-8B.

Κατά τη σύγκριση των δυο χρωμάτων παρατηρήσαμε ομοιότητες και διαφορές. Οι ομοιότητες τους είναι ότι περιέχονται και στα 2 μείγματα τα εξής χρώματα: Reactive Yellow 2, Reactive Black 5, Navy Blue, Reactive Blue 21 και το Brilliant Red KM8B. Οι διαφορές τους όμως είναι περισσότερες. Μια από αυτές είναι ότι πέρα από τα παραπάνω χρώματα που προαναφέραμε το Reactive Black WNN αποτελείται και από άλλα 2 είδη μαύρων χρωμάτων το Reactive Black 8 και το Reactive Black 39. Αυτό φαίνεται και από την ταυτοποίηση χρώματος που θα δούμε παρακάτω. Επίσης στο Reactive Black WNN το μέσο βάρος είναι κοντά και έχουμε ομοιόμορφη κατανομή στο χαρτί ενώ στο Reactive Black CN έχουμε πιο άσχημη κατανομή στο χαρτί όπου φυσάμε παραπάνω πάει το χρώμα έτσι και έχει ομοιόμορφο βάρος το WNN ,δηλαδή το χρώμα αυτό είναι κόκοι ίσης διαμέτρου.

Σε αντίθεση με το χρώμα Reactive Black CN που παρατηρούμε δυσκολότερη διάλυση από το WNN. [2]



## 2.2 Turquoise Blue G133



**Synonyms(Συνώνυμα):** 4-[(3,4-Dichlorophenyl)acetyl]-3-(1-pyrrolidinylmethyl)-1-piperazinecarboxylic acid methyl ester fumarate salt

**Cas Number:** 126766-32-3

**Empirical Formula: (Hill Notation)(εμπειρικός τύπος):**

$C_{19}H_{25}Cl_2N_3O_3C_4H_4O_2$

**Molecular Weight(Μοριακό Βάρος):** 530,40

**MDL Number:** MFCDOO274044

**Pub Chem. Substance ID:** 24278038

## Specifications Related Products References

Description(Προδιαγραφές Σχετικά Προϊόντα Αναφορές Περιγραφή):

Biochem/physiol Actions: Selective  $\kappa_2$  opioid receptor agonist

Legal Information: Sold for research purposes under agreement from GlaxoSmithKline

## Properties:

**Form** Solid

**Color** off-white

**solubility** ethanol: 4.0 mg/mL

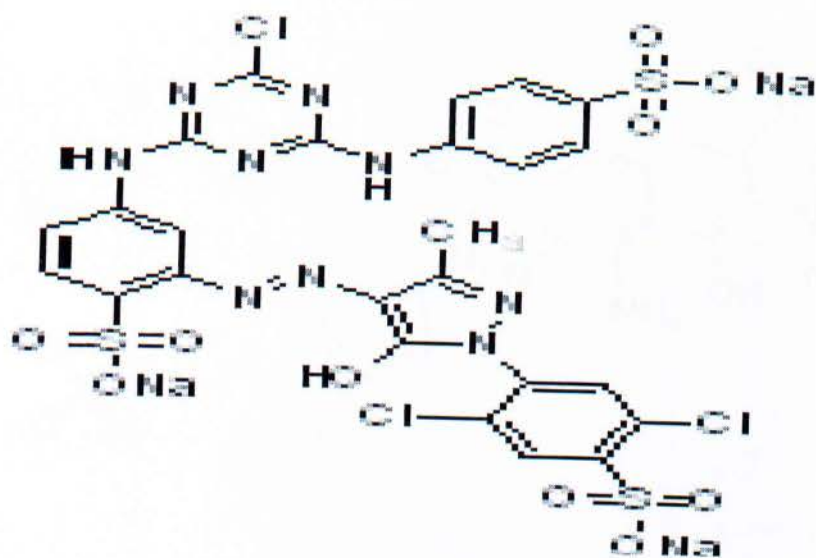
DMSO: 50 mg/mL

H<sub>2</sub>O: 8.5 mg/mL

**Gene Information** human ... OPRK1(4986)

Σχήμα 1 [3]

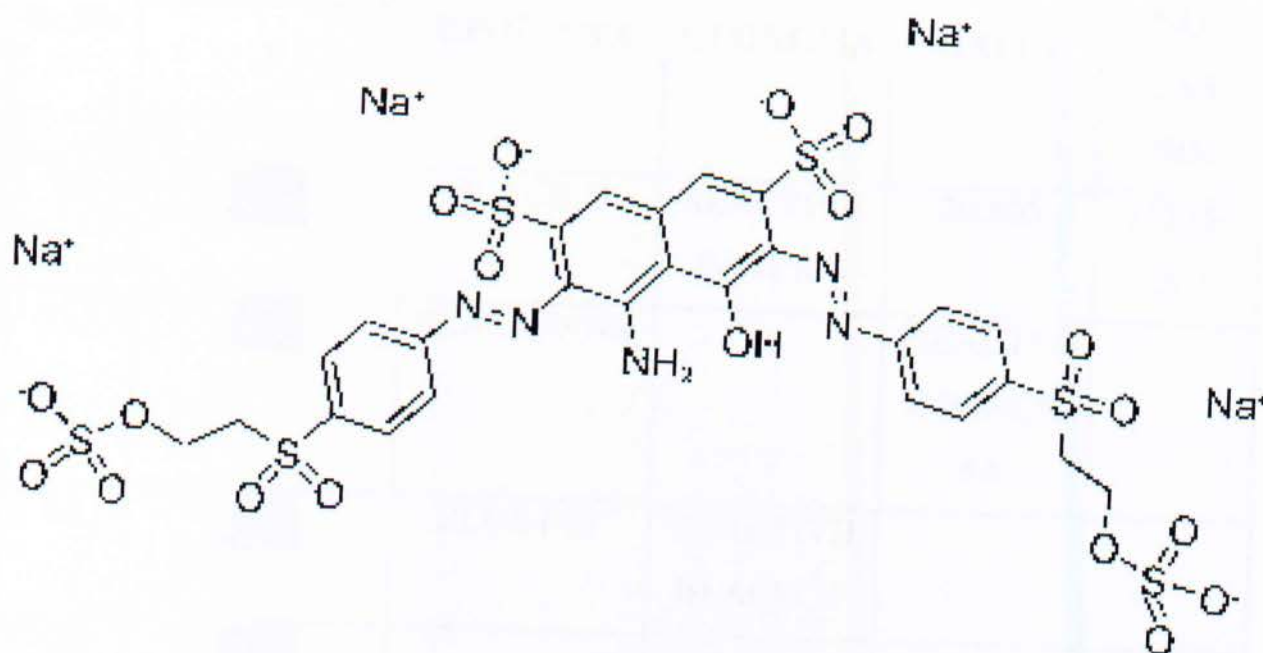
## 2.3 Reactive Yellow 2 ή Cibacron Brilliant Yellow 3 G-P



<b><u>Synonym:</u></b>	Reactive yellow 2
<b><u>CAS Number:</u></b>	50662-99-2
<b><u>Linear Formula:</u></b>	$C_{25}H_{19}Cl_3N_9NaO_{10}S_3$
<b><u>Molecular Weight:</u></b>	831.02
<b><u>Colour Index Number:</u></b>	18972
<b><u>EC Number:</u></b>	256-692-1
<b><u>MDL number:</u></b>	MFCD00009778
<b><u>PubChem Substance ID:</u></b>	24853688





Σχήμα 2 [4]

## 2.4 Reactive Black 5



<b><u>Synonym:</u></b>	Remazol Black B
<b><u>CAS Number:</u></b>	17095-24-8
<b><u>Linear Formula:</u></b>	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>19</sub> S <sub>6</sub>
<b><u>Molecular Weight:</u></b>	991.82
<b><u>EC Number:</u></b>	241-164-5
<b><u>MDL number:</u></b>	MFCD00013464
<b><u>PubChem Substance ID:</u></b>	24858338

Σχήμα 3 [5]

Sr.No.	ΑΠΟΧΡΩΣΕΙ Σ	ΠΡΟΪΟΝΤΑ	CI ΟΝΟΜΑ	OXI CI	CAS NO. CAS NO.
33		BLACK B	REACTIVE BLACK 5	20.505	12225- 25-1
+15		BLACK WNN		REACTIV E BLACK 5A	
23		BLUE P2R	REACTIVE BLACK 39		
+25					12225- 26-2

**Πίνακας 1 [6]**

Χρώμα	C.I	CAS NUMBER	Light	Rubbing	Dry	Perspiration	Washing 95°C	Alkaline	Solubility 50°C g/l
Black B 100%	R.B.5	10095-24-8	3-4	4-5	2-3	4-5	S	2	200
Black PN/HN	R.B.8	12225-26-2	6	4-5	2-3	4-5			
Navy Blue R2R	R.B.39								
Turquoise G133	R.Blue 21	12236-86-1	4-5	4	3	4	3-4	4	150
	R.Yellow.2	50662-99-2	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4	
Brill Red KM 8B			4	4	2-3	4-5	4	4-5	100

Πίνακας 2 [6,7,8,9]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### 3.1 Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του κλωστοϋφαντουργικού άζω χρώματος R.B.5 παρουσία οξειδίων ημιαγωγών

Μετά από μελέτη και των δυο χρωμάτων που πραγματοποιήσαμε, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι το βασικό χρώμα από το οποίο αποτελούνται είναι το Reactive Black 5, έτσι εστίασαμε την προσοχή μας επάνω στο συγκεκριμένο χρώμα.

Παρατηρήσαμε ότι η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του κλωστοϋφαντουργικού άζωχρώματος Reactive Black 5 έχει ερευνηθεί σε υδατικά ετερογενή διαλύματα που περιέχουν οξείδια ημιαγωγών σαν φωτοκαταλύτες.

Η εξαφάνιση του οργανικού μορίου του χρώματος ακολουθεί προσεγγιστικά μια ψευδοκινητική πορεία του α σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hishelwood.

Τα ιόντα  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ , και  $\text{SO}_4^{2-}$  έχουν αναγνωριστεί σαν προϊόντα πλήρους οξείδωσης. Αρκετοί εμπορικοί φωτοκαταλύτες έχουν συγκριθεί τόσο σύμφωνα με την ικανότητα αποχρωματισμού τους όσο και την παραγωγή  $\text{CO}_2$ . Η επίδραση του pH και του  $\text{H}_2\text{O}_2$  στην τάξη αντίδρασης ήταν προσδιορισμένη.

Η πλήρης εξαφάνιση των τοξικών χημικών ουσιών από τα υδατικά απόβλητα είναι ένα από τα σπουδαιότερα θέματα στον έλεγχο της ρύπανσης των υδάτων. Αυτοί οι ρυπαντές μπορεί να προέρχονται αποκλειστικά από βιομηχανικές εφαρμογές όπως διωλιστήρια πετρελαίου, κλωστοϋφαντουργικά εργοστάσια κτλ. Η έρευνα για την

αποτελεσματική απομάκρυνση αυτών των ενώσεων απασχολεί τα ερευνητικά εργαστήρια σε όλο τον κόσμο.

Στις μέρες μας έχει δειχθεί ότι ημιαγώγιμα υλικά με την μεσολάβηση φωτοκαταλυτικών οξειδίων μπορεί να λειτουργήσουν εναλλακτικά με τις συμβατικές μεθόδους απομάκρυνσης οργανικών ρυπαντών από το νερό και τον αέρα. Ο φωτισμός των ενώσεων με φωτεινή ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό κενό ( $h\nu > E_g$ ) των ημιαγωγών παράγει ζευγάρια ηλεκτρονίων και οπών ( $e^-/h^+$ ), τα οποία έχουν υψηλές ενεργειακές στάθμες και μπορούν να μεταναστεύσουν στις επιφάνειες των ενώσεων και να ξεκινήσουν μια ευρείας κλίμακος οξειδοαναγωγική αντίδραση. Η αντίδραση αυτή μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη αποικοδόμηση των οργανικών ρυπαντών. Πειραματικές παρατηρήσεις δείχνουν σχεδόν ολοκληρωτική οξείδωση των περισσότερων οργανικών ενώσεων σε  $CO_2$  με μια φωτοκαταλυτική διαδικασία.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός  $CO_2$  είναι ένα στοιχείο μεγάλης σημασίας στην κατεργασία του νερού. Αποδεικνύει την ολοκληρωτική καταστροφή των οργανικών ρυπαντών που υπάρχουν στο νερό. Η αποικοδόμηση των ενώσεων αυτών μπορεί να γίνει με μια πορεία σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων τα οποία μπορεί να είναι περισσότερο τοξικά από τους αρχικούς ρυπαντές. Επομένως είναι πολύ μεγάλης σημασίας η ολοκληρωτική αποικοδόμηση των ενώσεων αυτών που αποδεικνύεται με τον ποσοτικό σχηματισμό  $CO_2$ .

Επιπροσθέτως, ένα πλεονέκτημα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας είναι οι ήπιες συνθήκες και το γεγονός ότι είναι δυνατή η



τροφοδότηση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας με ηλιακή ενέργεια και συνεπώς μειώνει και το κόστος της διαδικασίας.

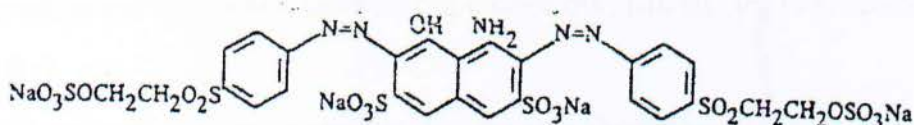
Μια ποικιλία από ημιαγωγούς σε μορφές σκόνης(οξειδία, σουλφίδια κτλ)έχουν χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτες. Περισσότερη προσοχή έχει δοθεί στο  $TiO_2$  για την υψηλή φωτοκαταλυτική ικανότητα του και την αντίσταση του στη φωτοδιάβρωση . Είναι βιολογικά αδρανές υλικό και έχει χαμηλό κόστος.

Στην τωρινή μελέτη περιγράφονται τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτών στην αποικοδόμηση του χρώματος Reactive Black 5.

Το Reactive Black 5 είναι ένα εμπορικό αζώχρωμα που χρησιμοποιείται για την βαφή βαμβακερών ινών.

Εξετάζεται ο αποχρωματισμός του άζω χρώματος πάνω σε  $TiO_2$  και  $ZnO$  που είναι σε μορφή σκόνης κάτω από διαφορετικές πειραματικές συνθήκες.

Η δομή του χρώματος παρουσιάζεται κατώτερο :



Σχήμα 4. Η χημική δομή της Reactive Black 5 (RB5)

Τα αζώχρωματα είναι η πιο σημαντική κατηγορία από τα συνθετικά οργανικά χρώματα που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας. Γι' αυτό το λόγο είναι από τους κοινούς βιομηχανικούς ρυπαντές. Παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και μπορούν να βρεθούν στο περιβάλλον κατά την διαδικασία της παραγωγικής ή της βαφικής διαδικασίας. Τα σύγχρονα χρώματα παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα στην αποικοδόμηση και συνεπώς οι συμβατικές βιολογικές

κατεργασίες για βιομηχανικά απόβλητα είναι μη ικανοποιητικές. Το ποσοστό του χρώματος στα απόβλητα είναι αρκετά υψηλό.

Επίσης εύκολα μετατρέπονται κάτω από αναερόβιες συνθήκες σε ισχυρά επιβλαβές αρωματικές αμίνες. Συνεπώς υπάρχει η ανάγκη για βελτιωμένες μεθόδους κατεργασίας των αποβλητών, οι οποίες θα είναι πιο αποτελεσματικές στην αποικοδόμηση των χρωμάτων από τα υγρά απόβλητα στα εργοστάσια παραγωγής.

Πρόσφατα ένας αριθμός από ερευνητικές ομάδες έχει ασχοληθεί με την φωτοκαταλυτική αποσύνθεση αυτής της κατηγορίας των υλικών παρουσία UV-A<sup>8-11</sup> ή ορατού φωτός με πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

### **3.2 Επίδραση του pH**

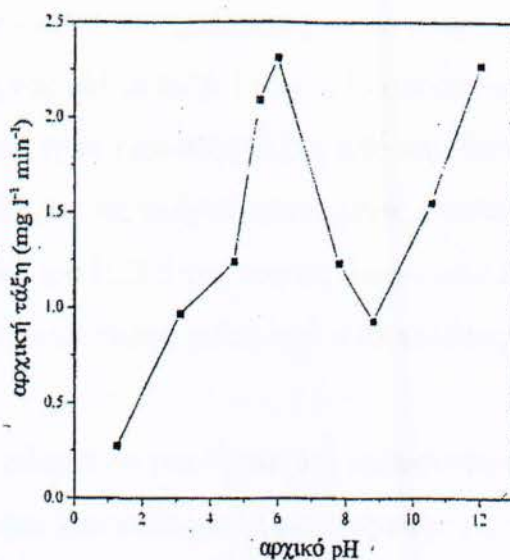
Το pH μπορεί να είναι μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους για την φωτοκαταλυτική διαδικασία. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας παρουσιάζει ενδιαφέρον η μελέτη της επίδρασης του στην φωτοοξείδωση της R.B.5.

Η φωτοοξείδωση συνοδεύεται από την ελευθέρωση πρωτονίων. Η αποτελεσματικότητα της μπορεί να αλλάξει εξαιτίας της αντιστρεπτής πρωτονίωσης της επιφάνειας του TiO<sub>2</sub>.

Στο ακόλουθο σχήμα η αρχική τιμή τάξης αντίδρασης για την φωτοοξείδωση της R.B.5 δίνεται σε μια κλίμακα του pH από 1.25 έως 12.

Για την μεταβολή του pH στην όξινη και την αλκαλική περιοχή χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα τα εξής διαλύματα: 5M HClO<sub>4</sub> και 5M NaOH.

Όπως είναι φανερό από το σχήμα όταν το αρχικό pH του αιωρήματος διαφέρει από 1,25 μέχρι 12, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα φτάνει το μέγιστο pH 6. Ενώ μετά ακολουθεί μια μείωση του  $r_0$  στην περιοχή pH μεταξύ 7-9.



Σχήμα 10 : Η επίδραση του pH στην αρχική τάξη αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης των  $40 \text{ mg dm}^{-3}$  RB5, καταλύτης  $2 \text{ g dm}^{-3}$  TiO<sub>2</sub> P-25.

Ακολουθώς περαιτέρω αύξηση του pH ακολουθείται από δραστική αύξηση της αρχικής τάξης αντίδρασης. Αυτή η συμπεριφορά φαίνεται να είναι χαρακτηριστική για πολλά φωτοκαταλυτικά συστήματα και παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί στην φωτοαποικοδόμηση ενώσεων όπως η φαινόλη κτλ.

Η επίδραση του pH στην φωτοκαταλυτική αντίδραση μπορεί να εξηγηθεί κυρίως από την φορτισμένη επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>, στο σημείο της μηδενικής φόρτισης του και τη σχέση του με την συνεχή διάσπαση οξέος από σουλφονικές και αιθυλοσουλφονικές ομάδες του R.B.5.

Η απορρόφηση του R.B.5 πάνω στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  σε συνθήκες σκότους είναι πιθανόν το πρώτο βήμα και ορίζει την ικανότητα της φωτοοξειδωσης .

Χαμηλότερα από pH 6 ενώ η τιμή του pH μειώνεται, παρατηρείται μια δυνατή απορρόφηση (70%-90%) του χρώματος πάνω στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  ειδικότερα για τιμές του pH μεταξύ 1 και 3. Η απορρόφηση του χρώματος είναι αποτέλεσμα της ηλεκτρονικής έλξης από την θετικά φορτισμένη επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  με τις πλήρως ιονισμένες σουλφονικές και αιθυλοσουλφονικές ομάδες του R.B.5 της οποίες δρουν σαν ισχυρό οξύ. Αυτό μπορεί να γίνει ορατό με γυμνό μάτι, ενώ ο καταλύτης αλλάζει χρώμα και γίνεται μπλε.

Η ισχυρή απορρόφηση οδηγεί σε μια δραστική μείωση των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του καταλύτη (μείωση της απορρόφησης λόγω ακτινοβολίας από τον καταλύτη), επομένως σε μια χαμηλότερη από την αρχική τάξη.

Από την άλλη πλευρά σε pH υψηλότερο από 6 παρατηρείται μια μείωση στην τάξη αντίδρασης. Το ελάχιστο σημείο της είναι στο pH 9, αντανakλώντας την δυσκολία προσέγγισης των σουλφονικών και αιθυλοσουλφονικών ανιόντων στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  όταν αυξάνεται το pH του διαλύματος. Τελικά για pH πάνω από 9 παρατηρείται μια αύξηση στο  $r_0$ .

Αυτή η φωτοκαταλυτική ανάκτηση μπορεί να εξηγηθεί από την περίσσεια των ιόντων  $\text{OH}^-$  και δείχνει να είναι άμεσα υπεύθυνη για την απαρχή της οξειδωσης του χρώματος.

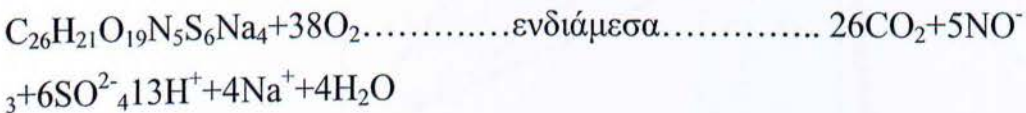
Επιπροσθέτως σε υψηλές τιμές pH ο σχηματισμός τύπων οξειδίων, όπως οι οξειδωτικές ρίζες  $\text{O}^-$ , για τα οποία αντιδρούν με ένα

διαφορετικό τρόπο από OH μπορεί επίσης να ευθύνεται για την αύξηση της τάξης.

### 3.3 Προϊόντα Φωτοαποικοδόμησης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η πλήρης αποικοδόμηση του CO<sub>2</sub> μέσα από τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις είναι ένα σπουδαίο γεγονός στην επεξεργασία του νερού. Εξαιτίας της σαφής απόδειξης που μας παρέει η ολική καταστροφή των οργανικών ενώσεων στο νερό. Γι' αυτό το λόγο η έκταση της πλήρους οξειδωσης του R.B.5 έχει μελετηθεί σε ένα ξεχωριστό μηχανισμό όπως περιγράφεται στο πειραματικό μέρος.

Η συνολική εξίσωση μετά από ένα μακρύ χρόνο ακτινοβολίας με την παρουσία περίσσειας οξυγόνου, η οποία περιγράφει την πλήρη οξειδωση του R.B.5 παρουσιάζεται παρακάτω.



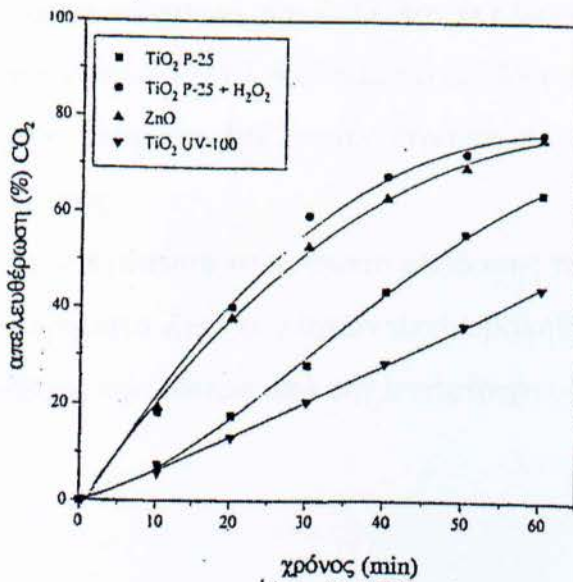
Έχει αποδειχθεί ότι η ακτινοβολία ενός υδατικού διαλύματος TiO<sub>2</sub> με φωτεινή ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ( $h\nu > E = 3.2\text{eV}$ ) δημιουργεί ηλεκτρόνια (e<sup>-</sup>) στην ζώνη αγωγιμότητας και δραστικές οπές στη ζώνη σθένους (h<sup>+</sup>).

Τα φωτογεννημένα ηλεκτρόνια αντιδρούν με τα μόρια O<sub>2</sub> του Ti μετατρέποντας τα σε υπεροξειδικές ρίζες ανιόντων O<sub>2</sub><sup>-</sup>, ενώ οι

φωτογεννημένες οπές μπορούν να οξειδώσουν ή άμεσα τα οργανικά μόρια ή τα ιόντα του  $\text{OH}^-$  και τα μόρια του  $\text{H}_2\text{O}$  που βρίσκονται στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  σε ρίζες  $\text{OH}^-$ .

Εκείνες μπορούν εύκολα να αντιδράσουν με προσρόφηση οργανικών μορίων ή με εκείνα που έχουν αποκλειστεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην ολοκληρωτική οξείδωση.

Το ακόλουθο σχήμα δείχνει τον σχηματισμό  $\text{CO}_2$  σε σχέση με το χρόνο φωτισμού ενός διαλύματος που περιέχει  $40 \text{ mg dm}^{-3}$  R.B.5 με παρουσία ενός γραμμαρίου  $1 \text{ g dm}^{-3}$   $\text{TiO}_2$  P-25 και  $200 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $10^{-3}$  M). Η συγκέντρωση των  $200 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  σύμφωνα με το σχήμα είναι εκείνη με την μεγαλύτερη επίδραση στην επιτάχυνση της φωτοαποικοδόμησης του R.B.5



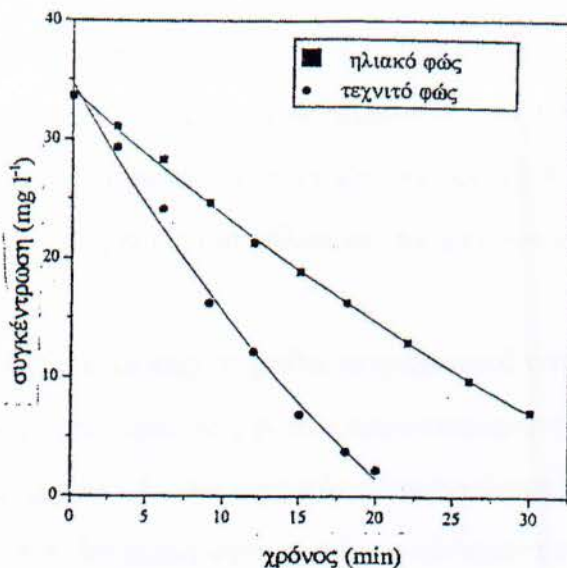
Με την παρουσία του  $\text{TiO}_2$  P-25 μόνο το 64% του αρχικού περιεχομένου άνθρακα του R.B.5 μετατράπηκε σε  $\text{CO}_2$  στα πρώτα 60 λεπτά, ενώ ταυτόχρονα η αποσύνθεση (αποχρωματισμός) ολοκληρώθηκε, δείχνοντας την παρουσία ενδιάμεσων προϊόντων. Η

πλήρους οξειδωση κάτω από τις δοθείσες πειραματικές συνθήκες απαιτεί περισσότερο από δυο ώρες.

Η προσθήκη  $200 \text{ mg dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2$  στο αιώρημα του  $\text{TiO}_2/\text{R.B.5}$  βοηθά σημαντικά την διαδικασία της πλήρους φωτοαποικοδόμησης του R.B.5 ιδιαίτερα στο ξεκίνημα της αντίδρασης, Όπως επίσης μπορούμε να δούμε στο επόμενο σχήμα, η παρουσία του  $\text{ZnO}$  στη διαδικασία της πλήρους οξειδωσης κάτω από τις δοθείσες πειραματικές συνθήκες είναι γρηγορότερη συγκρινόμενη με την παρουσία του  $\text{TiO}_2 \text{ P-25}$ . Στα επόμενα 30 λεπτά το 59% του R.B.5 μετατρέπεται σε  $\text{CO}_2$ . Είναι φανερό ότι η αρχική τάξη αντίδρασης του αποχρωματισμού όπως και η οξειδωση είναι υψηλότερη στην περίπτωση του  $\text{ZnO}$  συγκρινόμενη με του  $\text{TiO}_2$ .

Αυτό το γεγονός μπορεί να εξηγηθεί σαν αποτέλεσμα του σχηματισμού  $\text{H}_2\text{O}_2$  στην επιφάνεια του  $\text{ZnO}$ , που οφείλεται στην αντίδραση των φωτογεννημένων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας με τα μόρια  $\text{O}_2$  που έχουν απορροφηθεί, αυτό οδηγεί σε μια αύξηση της αρχικής τάξης οξειδωσης.

Σύμφωνα με τον Kormann το ποσοστό απόδοσης της παραγωγής  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε υδατικά αιωρήματα  $\text{ZnO}$  που έχουν ακτινοβοληθεί βρέθηκε να είναι μια τάξη μεγέθους υψηλότερα από την αντίστοιχη αξία για  $\text{TiO}_2$ .



Σχήμα 13 : Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση 40 mg dm<sup>-3</sup> της RB5 παρουσία 1 g dm<sup>-3</sup> TiO<sub>2</sub> P-25, υπό την επίδραση ηλιακού φωτός και τεχνητού φωτισμού.

Στην περίπτωση του TiO<sub>2</sub> η διαδικασία πλήρους φωτοαποικοδόμησης έχει χαμηλότερη απόδοση συγκρινόμενη με εκείνη του TiO<sub>2</sub> P-25 ή ZnO που είχαν χρησιμοποιηθεί και μετά από 60 λεπτά φωτισμού μόνο το 44% της αρχικής συγκέντρωσης άνθρακα του R.B.5 έχει μετατραπεί σε CO<sub>2</sub> ενώ με την παρουσία του TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> η απόδοση είναι μικρότερη.

Το ακόλουθο σχήμα δίνει τα ιόντα SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> που ελευθερώθηκαν, το κύριο προϊόν αποικοδόμησης από θείο προήλθε από ένα διάλυμα που περιέχει 40mg dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Όπως μπορούμε να δούμε η ελευθέρωση ιόντων SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> με την παρουσία ZnO είναι γρηγορότερη και μετά από 100 λεπτά φωτισμού 93% της συνολικής ποσότητας θείου (S) της Reactive Black 5 ανακτάται με την μορφή θειικών ανιόντων. Ενώ με την παρουσία του TiO<sub>2</sub> όπως και



του  $\text{H}_2\text{O}_2$  η ποσότητα των ανιόντων  $\text{SO}_4^{2-}$  είναι χαμηλότερη από την αναμενόμενη.

Αυτό το γεγονός μπορεί να εξηγηθεί από την ισχυρή απορρόφηση ενός μέρους των ιόντων  $\text{SO}_4^{2-}$  πάνω στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Επιπροσθέτως εμποδίζει την φωτοκαταλυτική αντίδραση και την παραγωγή του  $\text{SO}_2$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του συνολικού μετρούμενου θείου.

Η αύξηση του  $\text{SO}_2$  έχει παρατηρηθεί πειραματικά στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του p-τολουολοσουλφονικού οξέως με  $\text{TiO}_2$ . Από τις μετρήσεις HPLC δεν ανιχνεύτηκαν σουλφονικά ιόντα στην περίπτωση μας κατά την διάρκεια φωτισμού συγκεντρώσεων ημιαγωγών, όπως έχουν παρατηρηθεί στην φωτοκαταλυτική οξείδωση του βένζυλο και δωδέκυκλο βενζυλοσουλφονικού εστέρα.

Αυτό το γεγονός έρχεται σε συμφωνία με το ότι η υδρόλυση των αλάτων των θειικών εστέρων λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες τιμές pH.

Το προϊόν αποικοδόμησης που παράχθηκε αποκλειστικά από νιτρικά και έχει ανιχνευτεί είναι το νιτρικό ιόν. Μετά από 1 h φωτισμού μόνο το 10% της αναμενόμενης ποσότητας N είχε ανιχνευτεί σαν νιτρικό.

Η χαμηλότερη από την αναμενόμενη ποσότητα νιτρικών που μετρήθηκε μπορεί να εξηγηθεί ως αποτέλεσμα της ύπαρξης ενδιάμεσων προϊόντων (διάφορες αμίνες και αμίδια) επίσης και σαν αποτέλεσμα του σχηματισμού  $\text{NO}_2$  από την αποσύνθεση της ρίζας φαινυλοδιαζένιο.

Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της Reactive Black 5 είναι μια περίπλοκη διαδικασία. Ο μηχανισμός της περιλαμβάνει αρκετά χημικά και φωτοκαταλυτικά στάδια και ένα μεγάλο αριθμό ενδιάμεσων.

Στη βάση των δικών μας πειραματικών αποτελεσμάτων και μερικών σχετικών χρωμάτων, προσπαθήσαμε να προτείνουμε ποιοτικά το

διπλό μηχανισμό οπής-ρίζας για την φωτοοξείδωση της Reactive Black 5 το οποίο με την άμεση οξείδωση  $h^+$  των αιθυλοσουλφονικών και σουλφονικών ομάδων λαμβάνει χώρα σε συνδιασμό με την επίδραση των OH σε βενζολικούς και ναφθαλινικούς δακτυλίους.

Σε χαμηλό pH, το θετικό φορτίο  $TiO_2$  προσφέρει μια κατάλληλη επιφάνεια για απορρόφηση της Reactive Black 5 από τις αιθυλοσουλφονικές ομάδες.

Αυτός ο δεσμός έχει ένα συγκριτικά υψηλό ομοιοπολικό χαρακτήρα, και τα άτομα οξυγόνου της ομάδας είναι ισχυροί δότες ηλεκτρονίων.

Η αύξηση του pH πάνω από 6 μειώνει την απορρόφηση και αυξάνει την ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ του αζω-χρώματος και της οξειδωμένης επιφάνειας. Η αυξανόμενη απόσταση μεταξύ των αντιδρώντων δεν επιτρέπει την άμεση μεταφορά φορτίου με αποτέλεσμα την μείωση στην τάξη αντίδρασης. Η επαναφορά της φωτοκατάλυσης πάνω από pH 9 μπορεί να εξηγηθεί σαν αποτέλεσμα της περίσσειας ανιόντων  $OH^-$  πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία ευνοεί την φωτοαναγέννηση των ριζών OH και μάλλον είναι υπεύθυνη για την οξείδωση του χρώματος.

Οι ρίζες OH που παράγονται οφείλονται στην αντίδραση των φωτοαναγεννημένων οπών με ιόντα  $OH^-$  ή τα μόρια του νερού που επιδρούν στα άτομα του άνθρακα του αζω-χρώματος με αποτέλεσμα την παραγωγή υποκατεστημένων ριζών φαινυλοδιαζένιου ναφθαλινίου.

Το φαινυλοδιαζένιο μπορεί να οξειδωθεί από OH ή  $O_2$  σε ρίζα φαινυλοδιαζένιου, η οποία διασπάται ομολυτικά ώστε να παραχθεί μια ρίζα φαινυλίου και νιτρική ρίζα. Αυτή είναι πιθανόν η αιτία που εξηγεί γιατί η ποσότητα των νιτρικών που βρίσκεται σαν  $NO_3^-$  είναι χαμηλή.

Από την άλλη πλευρά, η ρίζα ναφθαλίνιου κάτω από συνεχή επίδραση του  $\text{OH}$  και  $\text{O}_2$  οδηγεί πιθανότατα σε παράγωγα ναφθοκινόνης και φθαλικού οξέος και σε μεγαλύτερους χρόνους ακτινοβολίας σε  $\text{CO}_2$ .

Εκτός από τον οξειδωτικό μηχανισμό αποχρωματισμού έχει προταθεί και ο αναγωγικός μηχανισμός από αρκετούς συγγραφείς η μεταφορά ενός φωτογεννημένου ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$  σε ένα μόριο του χρώματος λαμβάνει χώρα, αυτό οδηγεί σε μια μείωση του άζω-δεσμού και επομένως στον αποχρωματισμό του διαλύματος. [10]

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>**

#### **1. ΑΝΤΟΧΗ ΥΦΑΣΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ(ΞΗΡΗ ΚΑΙ ΥΓΡΗ ΤΡΙΒΗ)**

##### **1.1 Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής**

Αυτό το πρότυπο περιγράφει την αντοχή χρωματισμού κλωστοϋφαντουργικού προϊόντος στην τριβή(υγρή και ξηρή τριβή)καθώς και το λέκιασμα που προκαλείται κατά την τριβή σε άλλα υλικά.

Για τον προσδιορισμό της αντοχής χρωματισμού του κλωστοϋφαντουργικού προϊόντος πραγματοποιούνται 2 δοκιμασίες:

- A) Ξηρή τριβή όπου ο μάρτυρας είναι στεγνός
- B) Υγρή τριβή όπου ο μάρτυρας είναι υγρός

Δοκίμια από το υλικό που εξετάζεται τρίβονται με άβαφα δείγματα βαμβακιού, υγρά και ξηρά. Τα λεκιάσματα των άβαφων μαρτύρων καθώς και η αλλαγή χρωματισμού των βαμμένων δοκιμίων προσδιορίζεται με την βοήθεια της κλίμακας των γκρι.

##### **1.2 Εξοπλισμός και Αντιδραστήρια**

- A) Άβαφα δείγματα λευκασμένου βαμβακιού, απαλλαγμένα από φινιριστικές και μαλακτικές ουσίες κομμένα σε τετράγωνα των 5 cm.
- B) Το μηχάνημα για την διεξαγωγή της δοκιμής (Crack meter).
- Γ) Κλίμακα των γκρι

### **1.3 Δοκίμια**

Εάν το κλωστοϋφαντουργικό υλικό που πρόκειται να ελεγχθεί βρίσκεται υπό μορφή υφάσματος κόβεται δυο κομμάτια των 22x5 cm για την πραγματοποίηση του πειράματος στην υγρή τριβή και δυο για την ξηρή τριβή.

Το ένα κομμάτι του προϊόντος και στις 2 περιπτώσεις έχει την μεγάλη του πλευρά (δηλ. 22 cm) παράλληλα προς το υφάδι. Εάν το κλωστοϋφαντουργικό προϊόν που πρόκειται να ελεγχθεί βρίσκεται με την μορφή νήματος τότε κατασκευάζουμε από αυτά τα δοκίμια όπως παραπάνω.

### **1.4 Διαδικασία**

#### **α) Ξηρή τριβή**

Τοποθετούμε το προς εξέταση δοκίμιο στο τέλος του δακτυλίου της συσκευής και τον μάρτυρα πάνω στην πλάκα. Με μια πίεση που εξετάζουμε τρίβουμε το ξηρό δείγμα δέκα φορές σε χρόνο 10 sec. με τον μάρτυρα. Το πείραμα πραγματοποιείται και στα 2 δοκίμια (ως προς την κατεύθυνση του υφαδιού και ως προς την κατεύθυνση του στημονιού)

#### **β) Υγρή τριβή**

Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία που ακολουθήσαμε και στην ξηρή τριβή με την μόνη διαφορά ότι οι μάρτυρες βρέχονται έτσι ώστε να έχουν up take 100%.

### **1.5 Έκθεση αποτελεσμάτων**

Η έκθεση αποτελεσμάτων περιλαμβάνει α) αναφορά σε αυτό το πρότυπο και β) Τις αριθμητικές τιμές του χρώματος του δοκιμίου και το λέκκασμα κάθε είδους μαρτύρων που χρησιμοποιήθηκαν.

## 1.6 Έκθεση Δοκιμίων

1) Ξηρή τριβή

Δείγμα 1<sup>ο</sup>

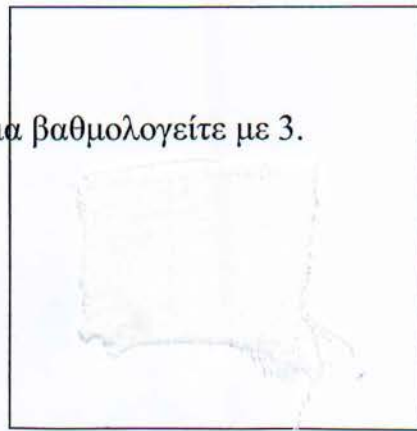
Ξηρή τριβή σε 100% Cotton  
του Reactive Black WNN

Αρχικό

Τελικό

*Παρατηρήσεις*

Σύμφωνα με τα πρότυπα δοκίμια το 1<sup>ο</sup> δείγμα βαθμολογείτε με 3.

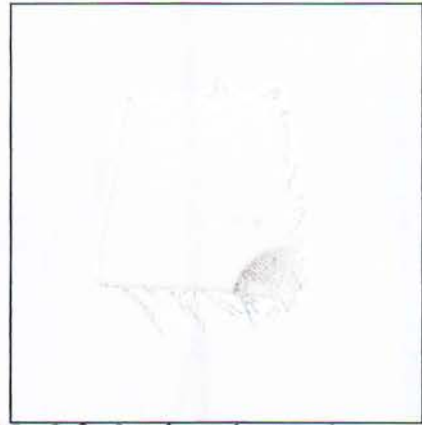


Δείγμα 2<sup>ο</sup>

Ξηρή τριβή σε 100% Cotton  
του Reactive Black CN

Αρχικό

Τελικό



Παρατηρήσεις

Σύμφωνα με τα πρότυπα δοκίμια το δείγμα Νο 2 βαθμολογείτε με 4.

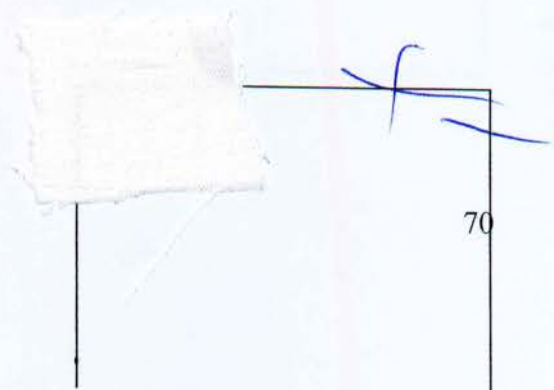
2) Υγρή τριβή

↑  
Δείγμα 1<sup>ο</sup>

Υγρή τριβή σε 100% Cotton  
του Reactive Black WNN

Αρχικό

Τελικό





Προσμενόμενα

Σύμφωνα με τα πρότυπα δοκίμια το 1<sup>ο</sup> δείγμα βαθμολογείτε με 3.

Δείγμα 2<sup>ο</sup>

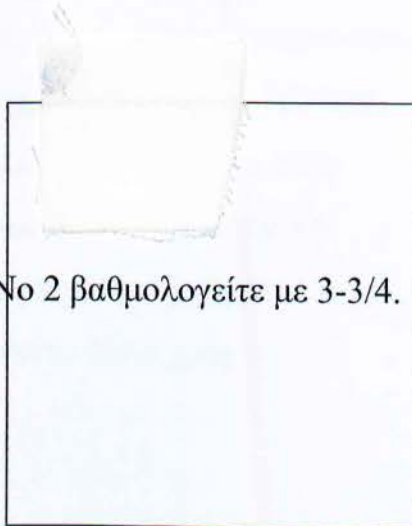


**Υγρή τριβή σε 100% Cotton  
του Reactive Black CN**

**Αρχικό**



**Τελικό**



Σύμφωνα με τα πρότυπα δοκίμια το δείγμα Νο 2 βαθμολογείτε με 3-3/4.

**1.7 Συμπεράσματα**

Παρατηρούμε ότι ο πρώτος μάρτυρας που έχει τριφτεί πάνω σε δυο βαμβακερά υφάσματα τα οποία είναι βαμμένα με τα χρώματα Reactive Black WNN και Reactive Black CN δεν έχει καλές αντοχές ούτε στην ξηρή ούτε στην υγρή τριβή σύμφωνα με την κλίμακα των γκρι.[11]

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>**

### **2. ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ**

#### **2.1 Σκοπός**

Είναι να προσδιορισθεί εάν ένα χρώμα είναι ομοιογενές ή όχι.

#### **2.2 Αντιδραστήρια και Υλικά**

- α) Μικρές ποσότητες χρώματος Reactive σε διαφορετικές αποχρώσεις
- β) 2 χαρτιά μάρτυρες

#### **2.3 Διαδικασία**

Σε ένα χαρτί ρίχνουμε μικρή ποσότητα διαφορετικών αποχρώσεων και σε ένα άλλο χαρτί ρίχνουμε την ίδια απόχρωση χρώματος. Ύστερα παίρνουμε τους μάρτυρες και τους βρέχουμε ελάχιστα. Έπειτα τους τοποθετούμε μπροστά από το χαρτί με τις διάφορες αποχρώσεις και φυσάμε απαλά έτσι ώστε να μεταφερθεί λίγη ποσότητα χρώματος στον μάρτυρα μας. Η ίδια διαδικασία ακολουθεί και το άλλο χρώμα.

#### **2.4 Συμπεράσματα**

Το πρώτο δείγμα χρώματος δεν είναι καλό για βαφή διότι δεν είναι ομοιογενές ενώ το δεύτερο δείγμα παρατηρούμε ότι είναι πολύ καλύτερο από το πρώτο. Συμπεραίνουμε ότι το δείγμα που έχει πέσει στο δεύτερο χαρτί είναι ομοιογενές.[11]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### 3. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΩΝ 2 ΧΡΩΜΑΤΩΝ

#### 3.1 Σκοπός

Ο σκοπός της μελέτης αποβλήτων φασματοφωτομετρικά είναι να προσδιορισθεί η μεταβολή της απορρόφησης σε κάθε δείγμα τα οποία έχουν υποστεί κάποιες διεργασίες και το μέγιστο μήκος κύματος.

#### 3.2 Υγρά απόβλητα και χαρακτηρισμός τους

Η έννοια **απόβλητα** παραπέμπει συνήθως τη σκέψη μας σε υλικό ασήμαντης αξίας, αν όχι παντελώς άχρηστο, το οποίο θέλουμε συνήθως να απορρίψουμε από την αρχική του θέση. Η δε έννοια **υγρά απόβλητα** αφορά, σχεδόν ολοκληρωτικά, τα **υδατικά απόβλητα**, τα οποία προέρχονται από νερό που, αφού έχει πρώτα χρησιμοποιηθεί ποικιλοτρόπως, καταλήγει τελικά να ρυπαίνεται από λίγες ή πολλές, επικίνδυνες συνήθως για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία, ουσίες.

Τα υγρά απόβλητα προέρχονται από κατοικίες, υπηρεσίες και οργανισμούς, εμπορικές και βιομηχανικές εγκαταστάσεις, ενώ αναμιγνύονται συνήθως με υπόγεια ή επιφανειακά ύδατα ή ακόμη και με

νερό της βροχής. Τα υγρά αυτά απόβλητα , εάν συσσωρευτούν , θα δημιουργήσουν έντονη δυσοσμία , η οποία προέρχεται από αέρια που παράγονται κατά την αποικοδόμηση του οργανικού τους φορτίου. Δύναται επίσης να περιέχουν παθογόνους μικροοργανισμούς οι οποίοι προέρχονται είτε από τις ανθρωπογενείς εκκρίσεις είτε υπάρχουν ήδη σε βιομηχανικά απόβλητα. Μπορεί ακόμη να περιέχουν θρεπτικά συστατικά (άζωτο, φώσφορο, θείο κ.λ.π) καθώς και ιχνοστοιχεία τα οποία συνεισφέρουν στο φαινόμενο του ευτροφισμού. Τέλος , μπορεί να περιέχουν επικίνδυνες και τοξικές χημικές ενώσεις ή στοιχεία(παρασιτοκτόνα φάρμακα, βαρέα μέταλλα κ.λ.π).

Από όλα τα παραπάνω , καθίσταται σαφές ότι , η άμεση συλλογή και επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι , όχι θέμα πολυτέλειας , αλλά θέμα υψίστης ανάγκης.

Στις ανεπτυγμένες χώρες έχουν θεσπιστεί νόμοι οι οποίοι απαγορεύουν την απόρριψη των υγρών αποβλήτων σε φυσικό αποδέκτη (λίμνη , ποτάμι, θάλασσα, έδαφος) πριν αυτά υποστούν την κατάλληλη επεξεργασία.[12]

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>**

### **4. Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων-παράμετροι ρύπανσης**

Ένα υγρό απόβλητο, πριν υποστεί κάποια επεξεργασία ή απορριφθεί , ως έχει , στο περιβάλλον , απαιτεί βεβαίως τον χαρακτηρισμό του τον προσδιορισμό δηλαδή των διαφόρων παραμέτρων ρύπανσης. Οι παράμετροι ρύπανσης χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες : α)

φυσικές παράμετροι β) χημικές παράμετροι και γ) βιολογικές παράμετροι, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά πιο κάτω :

#### **4.1 Φυσικές παράμετροι**

Οι πιο σημαντικές φυσικές παράμετροι χαρακτηρισμού ενός υγρού αποβλήτου είναι , τα ολικά στερεά , η θολότητα , το χρώμα , η οσμή , η πυκνότητα , καθώς και η θερμοκρασία.

##### **4.1.1 Ολικά Στερεά**

Τα **ολικά στερεά** περιλαμβάνουν το σύνολο των αιωρούμενων, κολλοειδών , καθιζανόντων και διαλυμένων στερεών. Αναλυτικά ορίζονται ως, η μάζα που παραμένει ως υπόλειμμα μετά την εξάτμιση του υγρού στους 103-105 C . Τυχόν πτητικά συστατικά , τα οποία εξατμίζονται μαζί με το νερό στην παραπάνω θερμοκρασία , δεν λαμβάνονται υπ' όψιν στα ολικά στερεά.

Τα **καθιζάνοντα στερεά** είναι αυτά κατακάθονται λόγω του αυξημένου βάρους τους , όταν το υγρό απόβλητο είναι εν ηρεμία. Συνήθως , ορίζονται ως τα στερεά που κατακάθονται μέσα σε μια ώρα , με το υγρό απόβλητο να βρίσκεται εν ηρεμία σε αναποδογυρισμένο κώνο , ονομαζόμενος και κώνος Imhoff (βλέπε σχήμα 1), ενώ μετρούνται σε ml/l.

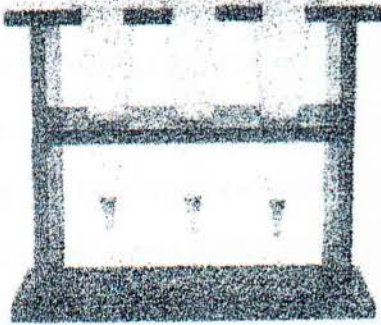
Τα **αιωρούμενα στερεά** βρίσκονται στο υγρό σε διασπορά και διατηρούνται σε αιώρηση λόγω του χαμηλού βάρους τους αλλά και πιθανού ηλεκτρικού φορτίου. Τόσο τα καθιζάνοντα , όσο και τα αιωρούμενα στερεά , παραμένουν πάνω στο φίλτρο (με μέγεθος πόρων 1,2 μm) κατά τη διαδικασία της διήθησης (σχήμα 2).

Τα **κολλοειδή** , είναι στερεά πολύ μικρού μεγέθους που βρίσκονται και αυτά αιωρούμενα μέσα στην υδατική μάζα. Η διαφορά τους με τα παραπάνω αιωρούμενα στερεά , είναι ότι τα κολλοειδή διαπερνούν τους πόρους του φίλτρου , καταλήγοντας στο διήθημα. Το μέγεθος τους κυμαίνεται μεταξύ 0,001 και 1 μm.

Τα **διαλυμένα στερεά** βρίσκονται στην υδατική φάση υπό μορφή μορίων ή ιόντων και φυσικά διαπερνούν και αυτά τους πόρους του φίλτρου καταλήγοντας στο διήθημα.

Όλα τα παραπάνω στερεά διακρίνονται όσο αναφορά το **πτητικό** και το **μη πτητικό** τους μέρος. Η θερμοκρασία ορισμού της πτητικότητας είναι οι 550C , όπου όλο το οργανικό κλάσμα οξειδώνεται και διαφεύγει στον αέρα ενώ , τα ανόργανα συστατικά παραμένουν ως **τέφρα**. Για την ακρίβεια από τα ανόργανα συστατικά μόνο το ανθρακικό μαγνήσιο έχει ήδη διασπαστεί σε τέτοια θερμοκρασία (350C).

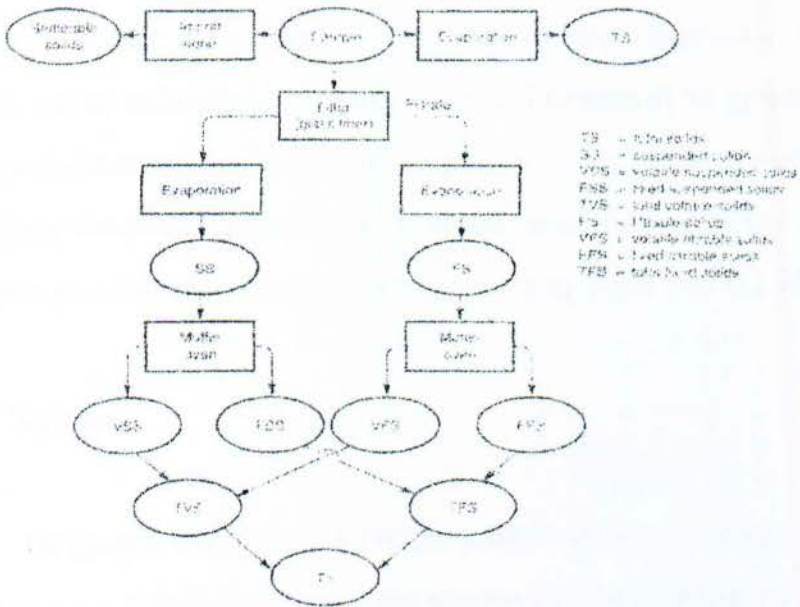
Διαγραμματικά , τα ολικά στερεά παρουσιάζονται αναλυτικά στο σχήμα 3.



Σχήμα 3.1 Κώνοι Imhoff



Σχήμα 3.2 Δηθητική συσκευή



Σχήμα 3.1 Κατηγορίες στερεών στα υγρά απόβλητα

#### 4.1.2 Θολότητα

Η **θολότητα ή θολερότητα** αποτελεί το αντίστροφο της διαύγειας και οφείλεται σε αιωρούμενα στερεά όπως άργιλος , ιλύς (π.χ λάσπη ποταμών) , οργανικά και ανόργανα κολλοειδή , θραύσματα βράχων , οξειδία μετάλλων , φυτικές ίνες , αλλά και πλανγκτόν καθώς και άλλοι μικροσκοπικοί οργανισμοί. Η θολότητα είναι μια έκφραση της οπτικής ιδιότητας , να σκεδάζει και να απορροφά την ορατή ακτινοβολία , αντί αυτή να διαπερνά την υδατική φάση σε ευθεία γραμμή μέσα από το δείγμα. Η θολότητα εκφράζεται συνήθως σε νεφελομετρικές μονάδες ( NTU) , με το πολυμερές της φορμαζίνης (Formazin) να χρησιμοποιείται για την παρασκευή πρότυπων αιωρημάτων. Εφαρμόζεται κυρίως σε μετρήσεις επιφανειακών νερών , ενώ για το πόσιμο νερό δεν πρέπει να ξεπερνά το 1 NTU , με προτιμότερη μέτρηση γύρω στο 0,1 NTU.

#### 4.1.3 Χρώμα

Το χρώμα στα υγρά απόβλητα μπορεί να οφείλεται σε αιωρούμενα στερεά , (π.χ. Οξειδία σιδήρου και μαγγανίου , φυτοπλακτόν , ινίδια, κλπ) , το οποίο φεύγει μετά την απομάκρυνση των παραπάνω στερεών (πχ με διήθηση). Το χρώμα αυτό καλείται **φαινόμενο χρώμα (apparent color)**. Το χρώμα που οφείλεται σε διαλυμένες χημικές ενώσεις , οργανικές και ανόργανες και το οποίο δεν απομακρύνεται με διήθηση , καλείται **αληθινό χρώμα (true color)**.

Το χρωματισμένο υγρό απόβλητο , ακόμη και αν είναι εντελώς αβλαβές ,δεν είναι αποδεκτό , πρώτα απ' όλα για αισθητικούς λόγους



(φανταστείτε μια όμορφη μικρή γαλάζια λίμνη να μετατρέπεται σε κόκκινη ή μαύρη). Επίσης, η συσσώρευση χρώματος σε υδάτινο αποδέκτη, μειώνει την ένταση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας, διαταράσσοντας έτσι την ευαίσθητη οικολογική του ισορροπία.

Για να μετρηθεί το χρώμα (αληθινό) ενός υγρού αποβλήτου, θα πρέπει πρώτα αυτό να διηθηθεί με φίλτρο μεγέθους πόρων  $\leq 0,45 \mu\text{m}$ , έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα τυχόν αιωρούμενα στερεά. Κατόπιν, μετατρέπεται η απορρόφηση σε συγκεκριμένο ή συγκεκριμένα μήκη κύματος με φασματοφωτόμετρο, ενώ ακολουθεί η σύγκριση με βάση πρότυπα διαλύματα χρωστικών, και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ως συγκεκριμένες χρωστικές μονάδες. Στην περίπτωση που το υγρό απόβλητο υπάρχει μόνο μια διαλυμένη, αφού προσδιορίζουμε (με το φασματοφωτόμετρο) το μήκος κύματος το οποίο δίνει τη μέγιστη απορρόφηση, προχωρούμε σε ποσοτική μέτρηση του χρώματος, με βάση πάντα, πρότυπα διαλύματα. Εάν πρόκειται για υγρό απόβλητο με πληθώρα διαφορετικών διαλυμένων χρωστικών (μίξη χρωμάτων), όπως για παράδειγμα τα απόβλητα των βαφείων κλωστοϋφαντουργίας, τότε λαμβάνουμε μετρήσεις των απορροφήσεων στα τρία βασικά μήκη κύματος, που αντιστοιχούν στα εξής χρώματα:

436nm-κίτρινο

525nm-κόκκινο

620nm-κυανό( μπλέ ) και είτε

παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ως έχουν, είτε λαμβάνεται ένας μέσος όρος αυτών, και βέβαια συγκρίνονται πάλι με πρότυπα. Οι μετρήσεις της απορρόφησης βασίζονται στο νόμο των Beer-Lambert:

$$A = \log L_1/L = \epsilon lc$$

όπου

A=απορρόφηση

$L_1$ =ένταση προσπίπτουσας (στην κυψέλη)ακτινοβολίας

L =ένταση εξερχόμενης (από την κυψέλη)ακτινοβολίας

$\epsilon$  =συντελεστής απορρόφησης (εξαρτάται από τη θερμοκρασία)

l= μήκος διαδρομής ακτινοβολίας (πάχος κυψελίδας)

c = συγκέντρωση χρωστικής στο υγρό απόβλητο

Ως **τυφλό** δείγμα για τον μηδενισμό του οργάνου , χρησιμοποιείται καθαρό νερό (απιονισμένο) , στο οποίο η απορρόφηση είναι μηδενική (A=0).

#### 4.1.4 Οσμή

Η οσμή (odor) οφείλεται σε πτητικές χημικές ενώσεις που διαφεύγουν από τα υγρά απόβλητα , ιδίως όταν αυτά είναι θερμά , και δύναται να προκαλέσουν όχληση. Στα αστικά λύματα , η δυσσομία οφείλεται στην ανάπτυξη αναερόβιων διεργασιών με αποτέλεσμα την παραγωγή υδρόθειου αλλά και των άλλων θειούχων ενώσεων (βλέπε πίνακα 1). Στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα , μπορεί επίσης να υπάρχουν δύσοσμες ουσίες , αλλά μπορεί ακόμη αυτές να δημιουργούνται και κατά την επεξεργασία των αποβλήτων.

Δύσοσμη ουσία	χημικός τύπος	οσμή, ποιότητα
Αμίνες	$\text{CH}_3\text{NH}_2, (\text{CH}_3)_3\text{N}$	ψαρίλα
Αμμωνία	$\text{NH}_3$	αμμωνιακή
Διαμίνες	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2, \text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	σάρκας που αποσυντήθενται
Υδρόθειο	$\text{H}_2\text{S}$	χαλασμένο αυγό
Μερκαπτάνες	$\text{CH}_3\text{SH}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{SH}$	λάχανο που αποσυντήθενται
Οργανικά σουλφίδια	$\text{CH}_3\text{S}, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	χαλασμένο λάχανο
Σκατόλη	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	κοπράνων

### ΠΙΝΑΚΑΣ 3 Δύσοσμες ουσίες σε αστικά λύματα

Για τις οσμές, ο καλύτερος ανιχνευτής δεν είναι άλλος από την ανθρώπινη μύτη. Ως μονάδα μέτρησης μιας οσμής, λαμβάνεται συνήθως ο αριθμός μιας δύσοσμης ουσίας, με καθαρό αέρα, έτσι ώστε να φτάσει στο κατώτερο όριο ανίχνευσης από την ανθρώπινη μύτη. Το κατώτερο όριο ή κατώφλι ανίχνευσης ορίζεται συνήθως από μια ομάδα ατόμων που εκτίθενται στις παραπάνω οσμές.

Διάφορες συσκευές ανίχνευσης δύσοσμων και επικίνδυνων ουσιών έχουν αναπτυχθεί. Μια πολύ χρήσιμη συσκευή, ιδίως για τους εργαζόμενους σε αγωγούς αποχετεύσεων, είναι ο αναλυτής υδρόθειου, αφού το αέριο αυτό μπορεί να οδηγήσει σε θάνατο, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις στον αέρα.

#### 4.1.5 Πυκνότητα

Η πυκνότητα ενός υγρού αποβλήτου ,ορίζεται ως η μάζα του στη μονάδα όγκου (kg/m) και τη μάζα των ολικών στερεών καθώς βέβαια και απο τη θερμοκρασία. Συχνά , ένα υγρό απόβλητο χαρακτηρίζεται από την ειδική ( ή σχετική) πυκνότητα , συγκρινόμενη με αυτή του καθαρού νερού . Η πυκνότητα είναι σημαντικής σημασίας φυσική παράμετρος , η οποία λαμβάνεται υπ' όψιν στο σχεδιασμό δεξαμενών καθιζήσεως.

#### 4.1.6 Θερμοκρασία

Επειδή ένα υγρό απόβλητο , είτε επεξεργασμένο είτε ανεπεξέργαστο , συνήθως καταλήγει σε κάποιον υδάτινο αποδέκτη , έχει πολύ μεγάλη σημασία η παράμετρος της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία των επιφανειακών υδάτων επηρεάζει σε μεγάλη έκταση τα βιολογικά είδη και των ρυθμό των δραστηριοτήτων τους , ενώ επιδρά σημαντικά στις περισσότερες χημικές αντιδράσεις και στη διαλυτότητα των αερίων .

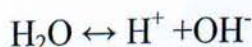
Για παράδειγμα , μια αύξηση θερμοκρασίας , των νερών μιας λίμνης , κατά  $10^{\circ}\text{C}$  ,θα αύξανε σημαντικά το ρυθμό μεταβολισμού των μικροοργανισμών και θα επιτάχυνε την ανάπτυξη διαφόρων ανεπιθύμητων φυτικών ειδών (πχ άλγη) , ενώ θα μείωνε το επίπεδο του διαλυμένου οξυγόνου , με καταστροφικές επιπτώσεις στην ευαίσθητη οικολογική ισορροπία. Τα ψάρια αλιείας απαιτούν γενικά χαμηλές θερμοκρασίες και αντίστοιχες συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου.

## 4.2 Χημικές παράμετροι

Το νερό , ως ένας ευρύτατα διαδεδομένος διαλύτης είναι φυσιολογικό να χαρακτηρίζεται από πληθώρα χημικών παραμέτρων. Για τα υγρά (υδατικά) απόβλητα λοιπόν , οι σημαντικότερες χημικές παράμετροι είναι οι εξής: pH , οξύτητα , αλκαλικότητα , σκληρότητα , ανόργανα θρεπτικά συστατικά , ιχνοστοιχεία , βαρέα μέταλλα , ενεργό χλώριο , διαλυμένα αέρια , οργανικό φορτίο (βιοδιασπάσιμο ή μη ) , επικίνδυνες και τοξικές ουσίες . Αναλυτικά , παρουσιάζονται όλες οι παραπάνω χημικές παράμετροι.

### 4.2.1 Ph

Από τις πλέον σημαντικές παραμέτρους χαρακτηρισμού επιφανειακών υδάτων και υγρών αποβλήτων. Εκφράζει τη συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου , η οποία είναι κρίσιμης σημασίας , καθώς σχεδόν όλα τα βιολογικά είδη επιζούν σε ένα στενό μόνο εύρος αυτής. Απαιτείται πάντα ο έλεγχος και η τυχόν διόρθωση του pH πριν το υγρό απόβλητο υποστεί βιολογική επεξεργασία ή απορριφθεί στο περιβάλλον. Είναι γνωστή η διάσταση του μορίου του νερού προς το υδρογόνο-κατιόν και ένα ανιόν υδροξυλίου , η οποία εκφράζεται με την παρακάτω ισορροπία:



Λαμβανομένου υπ' όψιν ότι , σε αραιά διαλύματα , η συγκέντρωση του νερού είναι πρακτικά σταθερή , η σταθερά ισορροπίας ( $K_w$ ) εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

όπου για τους 25 °C,  $K_w=10^{-14}$

Το pH λοιπόν ισούται με τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης των κατιόνων υδρογόνου :

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

Αντίστοιχα , ως pOH ορίζεται ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ανιόντων υδροξυλίου :

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$$

Με βάση τα παραπάνω , στους 25 °C ισχύει:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Το pH ενός υγρού αποβλήτου προσδιορίζεται είτε με ειδικούς πεχα-μετρικούς χάρτες , οι οποίοι αλλάζουν χρώμα αναλόγως του pH , είτε πάλι προσδιορίζεται με σύγχρονα ηλεκτρονικά όργανα υψηλής ακρίβειας. Ύδατα με  $\text{pH} < 7$  χαρακτηρίζονται ως όξινα , ενώ αντίστροφα , ύδατα με  $\text{pH} > 7$  ως βασικά. Το pH του πόσιμου νερού είναι συνήθως μεταξύ 7 και 8.

#### 4.2.2 Οξύτητα

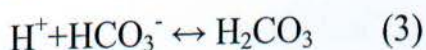
Οξύτητα καλείται η ιδιότητα του νερού ή του υγρού αποβλήτου να αντιδρά και να αντιδρά και να εξουδετερώνει ισχυρή βάση. Είναι βεβαίως μια ποσοτική παράμετρος , η οποία εξαρτάται από τη συγκέντρωση των όξινων ουσιών αλλά και από το τελικό pH που ορίζει η μέθοδος προσδιορισμού. Ισχυρά οξέα , ασθενή οξέα (ανθρακικό , οξικό) και μέταλλο-κατιόντα που υδρολύονται , όπως π.χ , του σιδήρου και του αργιλίου , αλλά και διαλυμένα αέρια (π.χ υδρόθειο) συνεισφέρουν όλα μαζί , στη συνολικά μετρήσιμη ιδιότητα της οξύτητας. Τα όξινα υγρά απόβλητα είναι διαβρωτικά και επηρεάζουν χημικές και βιολογικές

διεργασίες. Για το λόγο αυτό απαιτείται η εξουδετέρωσή τους πριν τη διάθεση στο περιβάλλον. Η οξύτητα προσδιορίζεται με τιτλοδότηση , με ισχυρή βάση , γνωστής συγκέντρωσης , έως ορισμένου σημείου pH , χρησιμοποιώντας είτε ηλεκτρονικό pH-μετρο , είτε ειδικούς δείκτες (ηλιανθίνη , φαινολοφθαλεΐνη). Μετρείται συνήθως σε χιλιοστά του γραμμαρίου στο λίτρο , ανθρακικού ασβεστίου (mg/L CaCO<sub>3</sub>).

### 4.2.3 Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα αποτελεί την αντίστροφη ιδιότητα της οξύτητας . Είναι η ικανότητα του υδατικού διαλύματος να εξουδετερώνει ισχυρό οξύ. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται σε ισχυρές και ασθενείς βάσεις , όπως καυστικά αλκάλια , ανθρακικά ,όξινα ανθρακικά ανιόντα (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) , καθώς και σε άλλα βασικά ανιόντα όπως SiO<sub>4</sub><sup>-4</sup>, BO<sub>3</sub><sup>-3</sup> , PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> κλπ, αλλά και αέρια όπως είναι η αμμωνία (NH<sub>3</sub>).

Η αλκαλικότητα προσδιορίζεται με τιτλοδότηση με ισχυρό οξύ ( συνήθως θειικό) , γνωστής συγκέντρωσης , έως ορισμένου σημείου pH, χρησιμοποιώντας , όπως και στον προσδιορισμό της οξύτητας , ηλεκτρονικό pH-μετρο , ή ειδικούς δείκτες (ηλιανθίνη , φαινολοφθαλεΐνη ). Με βάση τις κύριες αντιδράσεις , οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την εξουδετέρωση:



η αλκαλικότητα διακρίνεται σε τρία είδη: **καυστική αλκαλικότητα** ,**ανθρακική αλκαλικότητα** ή αλκαλικότητα φαινολοφθαλεΐνης (λόγω τέλους αντίδρασης (2) στο σημείο αλλαγής χρώματος του δείκτη αυτού , σε pH γύρω στο 8,3 )και **ολική αλκαλικότητα** ή αλκαλικότητα ηλιανθίνης (λόγω τέλους της αντίδρασης (3) στο σημείο αλλαγής χρώματος ηλιανθίνης σε pH γύρω στο 4,3-4,7). Οι παραπάνω αλκαλικότητες είναι συγκεντρωτικές , δηλαδή , η ανθρακική αλκαλικότητα περιλαμβάνει και την καυστική αλκαλικότητα ενώ η ολική ,περιλαμβάνει το σύνολο αυτών. Υπολογίζεται συνήθως , όπως και η οξύτητα , σε mg/L CaCO<sub>3</sub>.

#### 4.2.4 Σκληρότητα

Ως σκληρότητα ενός υγρού απόβλητου ορίζεται το άθροισμα των ισοδύναμων συγκεντρώσεων κατιόντων μετάλλων με φορτίο  $\geq +2$  . Τα πιο κοινά κατιόντα , στα φυσικά τουλάχιστον νερά , είναι αυτά του ασβεστίου και του μαγνησίου( Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>), ενώ ακολουθούν , το βάριο και το στρόντιο (Ba<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup>) . Όλα όμως τα πολυσθενή μεταλλικά κατιόντα (Fe<sup>+2</sup>, Al<sup>+3</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, κλπ.) συνεισφέρουν στην ιδιότητα της σκληρότητας. Σε συνθήκες υπερκορεσμού , τα κατιόντα της σκληρότητας αντιδρούν με τα ανιόντα στο νερό (πχ SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, OH<sup>-</sup>) για να σχηματίσουν στερεό ίζημα. Όπως και η αλκαλικότητα , σκληρότητα υπολογίζεται σε mg/L CaCO<sub>3</sub> ,όμως είναι πολύ γνωστή και η έκφραση της σε βαθμούς , όπως γαλλικούς (°f) , γερμανικούς (°d) ,αμερικάνικους (°a) , αγγλικούς (°e) . Ο **πίνακας 2** δίνει τη σχέση των βαθμών αυτών με τη συγκέντρωση CaCO<sub>3</sub> σε mg/L.



$\text{CaCO}_3$ (mg/L)	<sup>0</sup> f	<sup>0</sup> d	<sup>0</sup> e	<sup>0</sup> a
100	10	5,6	7	5,85

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4.** Σχέσεις μεταξύ βαθμών σκληρότητας και συγκέντρωσης  $\text{CaCO}_3$ (mg/L)

Έτσι , ένα νερό σκληρότητας 100mg/L  $\text{CaCO}_3$  είναι ίσο με 10 γαλλικούς , ή 5,6 γερμανικούς, ή 7 αγγλικούς ή τέλος 5,85 αμερικάνικους βαθμούς σκληρότητας. Τα νερά χαρακτηρίζονται ως μαλακά ή σκληρά ανάλογα με τη σκληρότητά τους. Ο **πίνακας 5** χαρακτηρίζει το πεδίο σκληρότητας των νερών.

<u>Χαρακτηρισμός νερού</u>	<u>Σκληρ.σε<sup>0</sup>d</u>	<u>Σκληρ.σε<math>\text{CaCO}_3</math>(mg/L)</u>
Μαλακό	0-7	0-125
Ήπια σκληρό	7-14	125-250
Σκληρό	14-21	250-375
Πολύ σκληρό	>21	>375

**Πίνακας 5.** Πεδίο σκληρότητας νερών.

Το πόσιμο νερό , για να είναι εύγευστο , θα πρέπει να έχει μια σκληρότητα 10-15<sup>0</sup>d (μετρίως σκληρό) , ενώ αντίθετα τα μαλακά νερά είναι άγευστα. Στην οικιακή όμως χρήση (κατσαρόλες , θερμοσίφωνες , πλυντήρια , μηχανές του καφέ ) όπως και στην βιομηχανική ( πχ. λέβητες, εναλλάκτες θερμότητας), τα σκληρά νερά μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα επικαθήσεων (ιζημάτων) όταν αυτά

θερμαίνονται πάνω από τους 60 °C . Για τον λόγο αυτό , στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται ειδικοί αποσκληρυντές, οι οποίοι μετατρέπουν ένα σκληρό νερό σε μαλακό.

Τα σαπούνια νατρίου (κοινό σαπούνι) αντιδρούν με τα πολυσθενή μεταλλικά κατιόντα προς σχηματισμό ιζήματος, χάνοντας έτσι τις επιφανειο-δραστικές τους ιδιότητες. Δεν δημιουργείται αφρός, έως ότου καταβυθιστούν όλα τα κατιόντα της σκληρότητας σ' αυτό το σημείο το νερό <<μαλακώνει>> (χάνει την σκληρότητα του) από το σαπούνι. Το ίζημα που δημιουργείται, κολλάει στις επιφάνειες των σωλήνων, στα πλυντήρια πιάτων και ρούχων και δημιουργεί κηλίδες στα ρούχα. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται ευρέως αποσκληρυντικές ουσίες (οργανικές ενώσεις που δεσμεύουν τα κατιόντα σκληρότητας σχηματίζοντας με αυτά χημικά σύμπλοκα).

Η σκληρότητα, σε συνδυασμό με την αλκαλικότητα και άλλες παραμέτρους, χαρακτηρίζουν ένα υγρό απόβλητο ως διαβρωτικό ή έχοντα την τάση για απόθεση αλάτων (φράξιμο σωληνώσεων και άλλων εξαρτημάτων). Τα δύο αυτά αντίθετα φαινόμενα έχουν ιδιαίτερη σημασία τόσο για τις χρήσεις του ύδατος , όσο και για τα υλικά κατασκευής των δικτύων και των δεξαμενών. Για το λόγο αυτό έχουν γίνει μελέτες σχετικά με τις συνθήκες κάτω από τις οποίες ένα ύδωρ έχει διαβρωτικές ή αποθετικές τάσεις. Διαπιστώθηκε ότι οι παράγοντες που καθορίζουν τις παραπάνω τάσεις είναι:

- IV. το pH του ύδατος
- V. οι συγκεντρώσεις  $\text{Cd}^{2+}$  και  $\text{CO}_3^{2-}$
- VI. τα συνολικά διαλυμένα στερεά (TDS)

Η διαβρωτική ή αποθετική τάση των υδάτων εκφράζεται με διάφορους δείκτες, ο πιο γνωστός από τους οποίους είναι ο **Δείκτης Κορεσμού του Langelier** (Saturation Index), που συμβολίζεται με SI και δίδεται από τη σχέση:

$$SI = pH - pH_s$$

Όπου  $pH$  = το μετρούμενο  $pH$  του ύδατος

$pH_s$  = το  $pH$ , στο οποίο το ύδωρ είναι κορεσμένο σε  $CaCO_3$ . Το  $pH_s$  ονομάζεται και  $pH$  ισορροπίας ή κορεσμού.

Όταν η τιμή του SI είναι θετική, τότε το νερό έχει αποθετικές τάσεις, δηλαδή αποθέτει ουδέτερα ανθρακικά άλατα. Αντίθετα όταν έχει αρνητικές τιμές, το νερό έχει διαβρωτικές τάσεις.

Προκειμένου να υπολογισθεί ο δείκτης κορεσμού SI ενός ύδατος, πρέπει να μετρηθεί το  $pH$  και να υπολογισθεί το  $pH_s$  δίδεται από τη σχέση:

$$pH_s = pK_2 - pK_s - \log[Ca^{2+}] - \log[Alk] + B$$

Όπου  $K_2$  = δεύτερη σταθερά διαστάσεως του  $H_2CO_3$

$K_s$  = σταθερά γινομένου διαλυτότητας του  $CaCO_{3(s)}$

Οι τιμές  $pK_2-pK_s$  δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

$[Cd^{2+}]$ = συγκέντρωση του  $Cd^{2+}$  σε mg/L  $CaCO_3$

$[Alk]$ = Αλκαλικότητα του ύδατος σε mg/L  $CaCO_3$

Αν  $pH < 9,3$  χρησιμοποιούμε την ολική αλκαλικότητα . Αν  $pH > 9,3$

χρησιμοποιούμε την αλκαλικότητα φαινολοφθαλείνης

$B$ = σύνθετος συντελεστής διορθώσεως ιονικής ισχύος και μετατροπής των συγκεντρώσεων  $[Cd^{2+}]$  και  $[Alk]$  σε γραμμοίσοδύναμα ανά λίτρο. Η τιμή του  $B$  εξαρτάται από τα ολικά διαλυμένα στερεά. Ο υπολογισμός του γίνεται με τη βοήθεια ειδικών πινάκων ή σχημάτων

T (°C)	$pK_2-pK_s$	T (°C)	$pK_2-pK_s$
0	2,30	30	1,86
4	2,24	40	1,71
8	2,18	50	1,56
12	2,13	60	1,41
19	2,07	70	1,25
20	2,01	80	1,20
25	1,93	-----	-----

**ΠΙΝΑΚΑΣ 6. Τιμές της διαφοράς ( $pK_2-pK_s$ ), σε διάφορες θερμοκρασίες**

<b>TDS(mg/L)</b>	<b>B</b>
0	9,70
100	9,77
200	9,83
400	9,86
800	9,89
1000	9,90

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7. Τιμές του συντελεστή B για διάφορες τιμές TDS**

#### **4.2.5 Ανόργανα θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία**

Εκτός του άνθρακα (C) το άζωτο (N). Ο φώσφορος (P) και το θείο (S), αποτελούν τα πιο βασικά στοιχεία για την ανάπτυξη ζώων και φυτών, καθώς είναι απαραίτητα για την δόμηση των κυττάρων. Σημαντικότερα στοιχεία είναι επίσης το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το νάτριο, το κάλιο, ο σίδηρος, το χλώριο, καθώς και τα διάφορα ιχνοστοιχεία (μεταλλικά στοιχεία) οδηγούν σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα. Η έλλειψη αυτών οδηγεί σε μααρασμό της βιολογικής δραστηριότητας, ενώ η υπερβολική παρουσία τους, σε φαινόμενα όπως ο ευτροφισμός. Για τους λόγους αυτούς η συγκέντρωση θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων σε ένα υγρό απόβλητο, είναι σπουδαιότατη παράμετρος ελέγχου, όσο αφορά τις προοπτικές του για

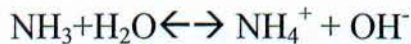
βιολογική επεξεργασία, αλλά και την απόρριψή του σε κάποιον φυσικό αποδέκτη.

#### 4.2.6 Άζωτο

Το άζωτο στα υδατικά διαλύματα βρίσκεται κυρίως στις παρακάτω μορφές:

ως αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) ή αμμωνιακό ιόν ( $\text{NH}_4^+$ ), ως νιτρώδη ( $\text{NO}_2^-$ ) ή νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ ) ανιόντα και ως οργανικό άζωτο (ενωμένα σε οργανικές ενώσεις).

Η αμμωνία υδρολύεται σύμφωνα με την παρακάτω χημική ισορροπία:



Σε τιμές pH χαμηλότερες του 7, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, με το αμμωνιακό ιόν να είναι η κυρίαρχη μορφή. Αντιστρόφως σε τιμές pH μεγαλύτερες του 7, η αέρια αμμωνία κυριαρχεί.

Τα νιτρικά ανιόντα ( $\text{NO}_2^-$ ) είναι σχετικά ασταθή και οξειδώνονται εύκολα προς τη νιτρική τους μορφή ( $\text{NO}_3^-$ ). Για το λόγο αυτό, βρίσκονται συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα νερά (< 1 mg/L). Όμως τα νιτρώδη είναι ιδιαίτερα τοξικά για τα περισσότερα ψάρια και τις άλλες μορφές ζωής στα υδάτινα οικοσυστήματα και πρέπει να ελέγχεται η συγκέντρωσή τους. Το ενεργό χλώριο οξειδώνει ταχύτατα τα νιτρώδη και καταναλώνεται έτσι από αυτά, αυξάνοντας το κόστος χλωρίωσης των υγρών αποβλήτων.

Τα νιτρικά ανιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ) είναι η πλέον οξειδωμένη μορφή του αζώτου στα υγρά απόβλητα. Εξαιτίας των σοβαρών περιπλοκών που μπορούν να επιφέρουν στην ανθρώπινη υγεία (κυρίως των βρεφών), για

τα νιτρικά ανιόντα έχει θεσπισθεί ως άνω επιτρεπόμενο όριο στο πόσιμο νερό, τα 45 mg/L. Στα υγρά απόβλητα βρίσκονται συνήθως στο επίπεδο των 50-70 mg/L.

#### 4.2.7 Φώσφορος

Ο φώσφορος είναι πολύ σημαντικό στοιχείο και υπεύθυνο για την ανάπτυξη άλγεων και άλλων βιολογικών οργανισμών (φαινόμενο ευτροφισμού). Έτσι η παρουσία του στα υγρά απόβλητα πρέπει να ελέγχεται σχολαστικά. Οι μορφές στις οποίες βρίσκεται ο φώσφορος είναι οι εξής: ορθοφωσφορικά, πολυφωσφορικά και οργανικός φώσφορος.

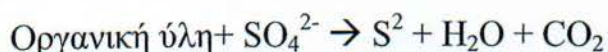
Η λέξη ορθοφωσφορικά περιλαμβάνει τα εξής:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  και  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Οι μορφές αυτές είναι άμεσα αφομοιώσιμες από τους διάφορους οργανισμούς και μικροοργανισμούς και δεν απαιτούν έτσι περαιτέρω διάσπαση.

Τα πολυφωσφορικά περιλαμβάνουν μόρια με δύο ή περισσότερα άτομα φωσφόρου, άτομα οξυγόνου και σε μερικές περιπτώσεις και άτομα υδρογόνου, συνδιασμένα ως ένα σύμπλοκο μόριο (πχ. το πυροφωσφορικό οξύ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) το οποίο αποτελεί βασικό συστατικό πολλών απορρυπαντικών). Τα πολυφωσφορικά υδρολύονται στα νερά και διασπώνται σε ορθοφωσφορικά.

Οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν φώσφορο, συνήθως σπανίζουν σε αστικά λύματα, μπορεί όμως να υπάρχουν σε σημαντική συγκέντρωση σε βιομηχανικά υγρά, απόβλητα και στη λάσπη (στερεά απόβλητα) που προκύπτει από την βιολογική τους επεξεργασία.

#### 4.2.8 Θείο

Το θείο όπως και τα προηγούμενα δύο στοιχεία είναι λίαν απαραίτητο για τη σύνθεση των πρωτεϊνών, ελευθερώνεται δε κατά τη διάσπασή τους. Στο συντριπτικό του ποσοστό, στα νερά και υγρά απόβλητα, βρίσκεται υπό τη μορφή θεικών ανιόντων ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Κάτω από την έλλειψη οξυγόνου, τα θειικά χρησιμοποιούνται από ειδικούς αναερόβιους μικροοργανισμούς ( τους θεικοαναγωγικούς), ως ηλεκτρονιακοί αποδέκτες κατά τον μεταβολισμό τους. Το θείο έτσι ανάγεται σε μορφή θειούχων ( $\text{S}^{2-}$ ), το οποίο μπορεί περαιτέρω να μετατραπεί σε αέριο υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ).



Αέριο υδρόθειο δημιουργείται συχνά σε αγωγούς αστικών λυμάτων, ιδιαίτερα δε εκεί που λιμνάζουν τα ύδατα, με αποτέλεσμα, να εκτίθενται σε κίνδυνο οι εργάτες των συνεργείων καθαρισμού. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να λαμβάνονται ιδιαίτερα μέτρα προστασίας (ειδικές μάσκες). Το συσσωρευμένο στα τοιχώματα υδρόθειο μπορεί επίσης να οξειδωθεί βιολογικά σε θεικό οξύ, με αποτέλεσμα τη διάβρωση των αγωγών.



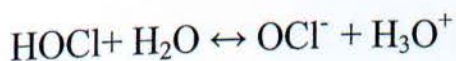
#### 4.2.9 Ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα

Για τον επιτυχή μεταβολισμό τους (ενεργειακό και αφομοιωτικό), οι μικροοργανισμοί απαιτούν και την παρουσία ιχνοστοιχείων, μεταλλικών κατιόντων δηλαδή που βρίσκονται στο υδατικό διάλυμα σε ίχνη. Τέτοια είναι τα εξής : ψευδάργυρος (Zn), χαλκός (Cu), μόλυβδος (Pb), χρώμιο (Cr), κάδμιο (Cd), μαγγάνιο (Mn), μολυβδαίνιο (Mo), νικέλιο (Ni), σελήνιο (Se), κοβάλτιο (Co) κ.λ.π τα οποία ως ιχνοστοιχεία βρίσκονται συνήθως σε συγκεντρώσεις μεταξύ  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  mol/L. Τυχόν έλλειψη κάποιου ή κάποιων από τα στοιχεία αυτά, μπορεί και να σταματήσει ακόμη, συγκεκριμένες βιολογικές διεργασίες.

Όταν ένα ή περισσότερα από τα παραπάνω μεταλλικά κατιόντα βρίσκονται σε συγκεντρώσεις, υψηλότερες από κάποιες ορισμένες τιμές (σαφώς υψηλότερες από αυτές των ιχνοστοιχείων), τότε από οφέλιμα μετατρέπονται σε τοξικά και επικίνδυνα για τις βιολογικές δραστηριότητες. Τα παραπάνω μέταλλα είναι γνωστά και ως **βαρέα μέταλλα**, και αποτελούν πολύ σημαντική παράμετρο ρύπανσης για πολλά βιομηχανικά υγρά απόβλητα (πχ. Υγρά απόβλητα επιμεταλώσεων).

#### 4.2.10 Ενεργό χλώριο

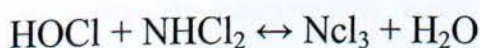
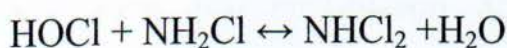
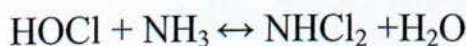
Με τον όρο **ενεργό χλώριο** εννοείται το **υποχλωριώδες οξύ** του, και το **υποχλωριώδες ανιόν** ( $\text{ClO}^-$ ), τα οποία βρίσκονται στο νερό σε ισορροπία :



Το ενεργό χλώριο είναι πολύ γνωστό για την **απολυμαντική δράση** του , και συνήθως παρασκευάζεται , είτε από τη διάλυση στο νερό , κάποιου υποχλωριώδους άλατος ( NaOCl, Ca(OCl)<sub>2</sub>), είτε από την υδρόλυση του αερίου χλωρίου , σύμφωνα με την αντίδραση :



Το ενεργό χλώριο χρησιμοποιείται για την απολύμανση του πόσιμου ύδατος και των αστικών λυμάτων (από μικροοργανισμούς ) πριν την τελική διάθεση τους σε κάποιον αποδέκτη. Ενεργό χλώριο χρησιμοποιείται και κατά την προεργασία των βαμβακερών και σύμμεικτων υφασμάτων πριν την βαφή (πχ. Αποκολλάρισμα ), το οποίο καταλήγει στα υγρά απόβλητα . Λόγω της μεγάλης του δραστηριότητας , αντιδρά αμέσως με την αμμωνία , το σίδηρο το μαγγάνιο, τις θειούχες , καθώς και μερικές οργανικές ενώσεις . Έτσι , διακρίνεται σε "**ελεύθερο χλώριο**"(HOCl, OCl<sup>-</sup>) και σε "**ενωμένο χλώριο**" , όπου νοείται το χλώριο που έχει δεσμευτεί από κάποια χημική αντίδραση. Οι πιο γνωστές μορφές "ενωμένου χλωρίου" είναι η μονοχλωραμίνη (NH<sub>2</sub>Cl), η διχλωραμίνη (NHCl<sub>2</sub>) και η τριχλωραμίνη (NCl<sub>3</sub>), που σχηματίζονται από την αντίδραση ελεύθερου χλωρίου και αμμωνίας , σύμφωνα με τις αντιδράσεις :



Οι χλωραμίνες έχουν και αυτές απολυμαντικές ιδιότητες , ασθενέστερες όμως από ό,τι το ελεύθερο χλώριο. Σχηματίζονται

κυρίως κατά την απολύμανση αστικών λυμάτων , που ενδέχεται να περιέχουν σημαντικές ποσότητες αμμωνίας. Επηρεάζουν αρνητικά αρκετές μορφές ζωής στα υδάτινα οικοσυστήματα.

#### **4.2.11 Διαλυμένα αέρια**

Τα πιο διαδεδομένα αέρια που βρίσκονται στα υγρά απόβλυτα είναι τα: άζωτο, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο, αμμωνία και μεθάνιο. Τα τρία πρώτα είναι κοινά αέρια της ατμόσφαιρας και βρίσκονται σε κάθε υγρό απόβλητο που είναι εκτεθειμένο στον αέρα. Τα υπόλοιπα τρία περιέχονται κυρίως από την αποικοδόμηση οργανικής ύλης.

#### **4.2.12 Διαλυμένο οξυγόνο**

Το διαλυμένο οξυγόνο είναι υψίστης σημασίας για όλους του αερόβιους οργανισμούς σε ένα υδάτινο οικοσύστημα. Το οξυγόνο παρόλα αυτά παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τα ολικά διαλυμένα, αλλά και τα αιωρούμενα στερεά (8-9 mg/L O<sub>2</sub> σε καθαρό νερό και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος). Με την αύξηση της θερμοκρασίας, μειώνεται η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, ενώ επίσης, μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου έχουμε και με την αύξηση της αλατότητας του νερού. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι πολύ σημαντική παράμετρος για τη λειτουργία ενός βιολογικού (αερόβια βιολογική επεξεργασία).

#### **4.2.13 Υδρόθειο**

Το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S) όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, σχηματίζεται από την αναερόβια αποικοδόμηση θειούχων οργανικών ενώσεων, αλλά

και από την αναγωγή θεικών και θειωδών αλάτων, ενώ δεν σχηματίζεται όταν υπάρχει αρκετή ποσότητα οξυγόνου. Το υδρόθειο είναι άχρωμο, άκαυστο και διακρίνεται από τη χαρακτηριστική οσμή χαλασμένο αυγού. Το μαύρο χρώμα που αποκτούν τα αστικά λύματα με τον καιρό, οφείλεται σε χημική αντίδραση του υδρόθειου με διαλυμένο σίδηρο προς σχηματισμό θειούχου σιδήρου (FeS) ενώ σχηματίζονται επίσης και διάφορα άλλα θειούχα άλατα. Αν το υδρόθειο είναι το κύριο αέριο, όσο αφορά τις οσμές, πολλές άλλες χημικές ενώσεις με πολύ δυσάρεστη οσμή, επίσης δημιουργούνται κατά τις αναερόβιες διεργασίες.

#### 4.2.14 Οργανικό φορτίο

Σε ένα αστικό λύμα μέτριας περιεκτικότητας σε ρυπαντικό φορτίο, το 75% περίπου των μη διηθούμενων στερεών (καθιζάνοντα και αιωρούμενα) και το 40% των διηθούμενων στερεών (κολλοειδή και διαλυμένα), είναι οργανικής προελεύσεως. Τα στερεά αυτά προέρχονται από το ζωικό και το φυσικό βασίλειο, καθώς και από ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι κυριότερες κατηγορίες οργανικών ενώσεων οι οποίες υπάρχουν σε αστικό λύμα είναι οι εξής: **πρωτεΐνες** (40-60%), **υδατάνθρακες** (25-50%) και **λίπη και έλαια** (10%). Η **ουρία** βρίσκεται επίσης σε σημαντικές ποσότητες, διασπάται όμως πολύ γρήγορα. Επίσης διάφορες **συνθετικές οργανικές ενώσεις**, όπως απορρυπαντικά, παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, και πολλές άλλες βιομηχανικής χρήσης, υπάρχουν σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις.

Για τον προσδιορισμό του οργανικού ρυπαντικού φορτίου, οι εργαστηριακές μέθοδοι περιλαμβάνουν σήμερα τις εξής πολύ γνωστές

μετρήσεις: το **Βιοχημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, BOD)**, το **Χημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD)** και τον **Ολικό Οργανικό Άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC)**. Για όλες τις παραπάνω μετρήσεις, απαιτείται συγκέντρωση οργανικού φορτίου μεγαλύτερη του 1 mg/L. Οργανικές ενώσεις, οι οποίες βρίσκονται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση, προσδιορίζονται με άλλες μεθόδους όπως, χρωματογραφία ή φασματογραφία μάζας. Τέλος, μια ακόμη μέτρηση, περιορισμένης όμως αξίας, είναι αυτή του **Θεωρητικώς Απαιτούμενου Οξυγόνου (Theoretical Oxygen Demand, ThOD)**.

#### **4.2.15 Βιοχημικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, BOD)**

Η μέθοδος αυτή αποτελεί, κατά κάποιο τρόπο, προσομοίωση της διεργασίας η οποία συμβαίνει στη φύση αερόβιοι μικροοργανισμοί (βακτήρια κατά το πλείστον), αναλαμβάνουν την αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου. Για το σκοπό αυτό απαιτούν οξυγόνο, το οποίο και καταναλώνουν. Είναι προφανές ότι, η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται, είναι ανάλογη της ποσότητας του οργανικού φορτίου. Η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου λοιπόν αντικατοπτρίζεται με αυτόν τον τρόπο από τη συγκέντρωση, του απαιτούμενου για τους μικροοργανισμούς, οξυγόνου.

Η παραπάνω διεργασία (βιολογική αποικοδόμηση) είναι αργή και απαιτεί πολλές ημέρες για να ολοκληρωθεί (θεωρητικά, ίσως και άπειρο χρόνο για 100% αποικοδόμηση). Κατά σύμβαση όμως, οι μετρήσεις **BOD** που λαμβάνονται, αφορούν τις 5 ή τις 20 πρώτες ημέρες βιοαποικοδόμησης (συμβολίζονται ως **BOD<sub>5</sub>** και **BOD<sub>20</sub>**, αντίστοιχα), με τη μέτρηση των 5 ημερών να κυριαρχεί ως μέθοδος εφαρμογής, παγκοσμίως. Στις 20 ημέρες, το 95-99% της οργανικής ύλης έχει αποικοδομηθεί, ενώ στις 5 ημέρες, το ποσοστό αυτό είναι γύρω στο 60-70%.

Για τον προσδιορισμό του **BOD<sub>5</sub>**, λαμβάνεται ομογενοποιημένο δείγμα υγρού αποβλήτου, ως έχει ή αραιωμένο με καθαρό νερό, ανάλογα με την αναγενόμενη προσεγγιστικά, συγκέντρωση του οργανικού του φορτίου. Το αραιωμένο ή μη δείγμα, αφού ρυθμιστεί το pH γύρω στο 7, μεταφέρεται κατόπιν σε σκοτεινή φιάλη, όπου και προστίθενται τα απαραίτητα για τους μικροοργανισμούς θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία (λιπάσματα). Εάν έχουμε να κάνουμε με αστικό λύμα, δεν απαιτείται ο εμβολισμός με μικροοργανισμούς, διότι, κατά κανόνα, τα υγρά αυτά αποβλήτων, είναι απαραίτητος ο εμβολιασμός με μικρόβια. Αντί για εμβολιασμό, μπορεί να γίνει ανάμιξη με άλλο υγρό απόβλητο (πχ αστικό λύμα) το οποίο περιέχει μικροοργανισμούς. Τότε φυσικά θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν, το **BOD<sub>5</sub>** του λύματος ανάμιξης καθώς βέβαια και ο βαθμός ανάμιξης. Το δείγμα μετά, αφού κορεστεί σε αέρα, πωματίζεται αεροστεγώς και αφήνεται, σε ανάδευση, μέσα σε θερμοστατικό δοχείο το οποίο διατηρείται στους 20°C, ενώ μετράται η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου πριν και μετά το πέρας του πειράματος. Η όλη διαδικασία γίνεται σε σκοτεινό μέρος για την αποφυγή ανάπτυξης άλγεων και άλλων φωτοσυνθετικών

μικροοργανισμών, οι οποίοι θα αλλοίωναν τα αποτελέσματα (συγκέντρωση οξυγόνου). Το **BOD<sub>5</sub>** του δείγματος άνευ εμβολιασμού ή αναμίξεως με άλλο υγρό απόβλητο, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{BOD}_5 = \frac{D_1 - D_2}{P}, (\text{mg/L})$$

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται εμβολιασμός με μικροοργανισμούς:

$$\text{BOD}_5 = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) f}{P}, (\text{mg/L})$$

Όπου  $D_1$  = συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (mg/L) αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος

$D_2$  = συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (mg/L) μετά τις 5 ημέρες του πειράματος (επώαση στους 20°C)

$P$  = δεκαδικό ογκομετρικό κλάσμα του δείγματος ( π.χ, για αραίωση 10%,  $P=0,1$ )

$B_1$  = συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (mg/L) του διαλύματος εμβολιασμού (διάλυμα ελέγχου) αμέσως μετά την προετοιμασία του δείγματος

$B_2$  = συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου (mg/L) του διαλύματος εμβολιασμού (διάλυμα ελέγχου) μετά από 5 ημέρες επώασης στους 20°C)

$f$  = κλάσμα του εμβολιασμού στο δείγμα προς τον εμβολιασμό στο διάλυμα ελέγχου (% μικροβιακή μάζα στο διάλυμα ελέγχου,  $B_1$ )

Τα παραπάνω μπορούν να αποδοθούν και απλούστερα ως εξής: έστω  $(BOD_5)_1$ , αυτό του δείγματος προς προσδιορισμό, το οποίο δεν περιέχει καθόλου μικροοργανισμούς (πχ. ένα βιομηχανικό απόβλητο), και  $(BOD_5)_2$  έτερου δείγματος, πλούσιου σε οργανικό φορτίο και μικροοργανισμούς (πχ. αστικό λύμα). Με την ανάμιξη των δυο παραπάνω υγρών αποβλήτων προκύπτει νέο υγρό απόβλητο, το οποίο χαρακτηρίζεται από  $(BOD_5)_M$ , το οποίο και προσδιορίζεται πειραματικά, όπως επίσης προσδιορίζεται και το  $(BOD_5)_2$ . Το  $BOD_5$  του δείγματος μας υπολογίζεται κατόπιν ως εξής:

$$(BOD_5)_1 = \frac{(BOD_5)_M - (BOD_5)_2 x_2}{x_1}$$

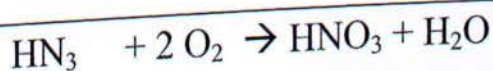
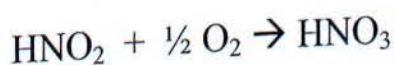
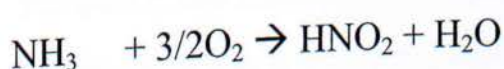
όπου  $x_1$  και  $x_2$  τα κλάσματα όγκου, του δείγματος προς προσδιορισμό και του πλούσιου σε μικροοργανισμούς υγρού αποβλήτου, αντίστοιχα ( $x_1 + x_2 = 1$ )



**ΠΙΝΑΚΑΣ 8.** Μέτρηση του **BOD<sub>5</sub>** με τις ανάλογες αραιώσεις

Χρησιμοποιώντας μίγματα επί τοις εκατό (%)		Τοποθετώντας συγκεκριμένο όγκο δείγματος σε φιάλη 300 mL	
% μίγμα	Εύρος BOD	mL	Εύρος BOD
0,01	20,000-70,000	0,02	30,000-105,000
0,02	10,000-35,000	0,05	12,000-42,000
0,05	4,000-14,000	0,10	6,000-21,000
0,1	2,000-7,000	0,20	3,000-10,500
0,2	1,000-3,500	0,50	1,200-4,200
0,5	400-1,400	1	600-2,100
1	200-700	2	300-1,050
2	100-350	5	120-420
5	40-140	10	60-210
10	20-70	20	30-105
20	10-35	50	12-42
50	4-14	100	6-21
100	0-7	300	0-7

Κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης των διάφορων οργανικών ενώσεων από τους αερόβιους μικροοργανισμούς, παράγονται και μη οργανικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα, η αμμωνία (NH<sub>3</sub>) από την υδρόλυση των πρωτεϊνών. Ειδική κατηγορία αυτότροφων μικροοργανισμών (βακτηρίων) οξειδώνει την αμμωνία προς νιτρώδη ανιόντα (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) και κατόπιν, άλλη κατηγορία αυτότροφων βακτηρίων, αναλαμβάνει την οξείδωση των νιτρώδων προς νιτρικά (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ανιόντα, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Το αποτέλεσμα των παραπάνω βιομηχανικών αντιδράσεων είναι η κατανάλωση διαλυμένου οξυγόνου και ως συνέπεια, η λανθασμένη εκτίμηση για τη μέτρηση BOD όσο αφορά τη συσχέτιση της με το οργανικό φορτίο του λύματος. Συνήθως, οι μικροοργανισμοί στους οποίους οφείλονται οι παραπάνω αντιδράσεις (νιτροποιητικά βακτήρια), έχουν αρκετά αργό ρυθμό ανάπτυξης, με αποτέλεσμα να αρχίζουν να εμφανίζονται σε σημαντικό αριθμό και να επηρεάζουν τη μέτρηση, μόνο μετά από 6-10 ημέρες επώασης. Ουσιαστικά δηλαδή δεν επηρεάζουν τη μέτρηση, των 5 ημερών (BOD<sub>5</sub>). Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο βέβαια, όταν οι μικροοργανισμοί αυτοί ήδη υπάρχουν στο υγρό απόβλητο σε μεγάλο πληθυσμό από την αρχή της επώασης.

Για την αποφυγή του παραπάνω προβλήματος, θα μπορούσε, είτε το δείγμα του υγρού αποβλήτου, πρώτα να αποστειρωθεί (με παστερίωση, χλωρίωση, επίδραση με οξύ) και μετά να γίνει μέτρηση με τους κατάλληλους μικροοργανισμούς, είτε να χρησιμοποιηθούν ειδικές χημικές ενώσεις οι οποίες παρεμποδίζουν τη νιτροποίηση. Τέτοιες ενώσεις είναι, το μπλε του μεθυλενίου, η θειουρία, η 2-χλωρο-6 (τριχλωρομεθύλ) πυριδίνη, και άλλες. Το BOD δηλαδή του ανθρακούχου (οργανικού) μέρους του υγρού αποβλήτου, το οποίο μάλιστα τείνει να γίνει ο κανόνας στις μετρήσεις του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου, ειδικά όπου υπάρχει η περίπτωση της νιτροποίησης.

Αντί της μέτρησης του διαλυμένου οξυγόνου, πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι αυτή της μέτρησης της ολικής πίεσης μέσα στη φιάλη του πειράματος. Η μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου συνεπάγεται και μείωση της πίεσης. Βέβαια πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) που παράγεται από τον αερόβιο μεταβολισμό, το οποίο αντικαθιστά το οξυγόνο στη φιάλη και προσθέτει στην πίεση. Για το λόγο αυτό, στην κορυφή της φιάλης (πώμα),

προστίθεται ποσότητα καυστικού καλίου ή νατρίου, που δεσμεύει το διοξείδιο του άνθρακα. Η μέτρηση του BOD πραγματοποιείται σήμερα εύκολα με τη βοήθεια ειδικών μανομετρικών συσκευών οι οποίες αποτελούνται από μια σκουρόχρωμη φιάλη όγκου 510 ml, μια κεφαλή με ηλεκτρονικό πιεζομετρικό αισθητήριο και ελαστικό πώμα στο οποίο τοποθετούνται οι κρύσταλλοι KOH ή NaOH για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα.

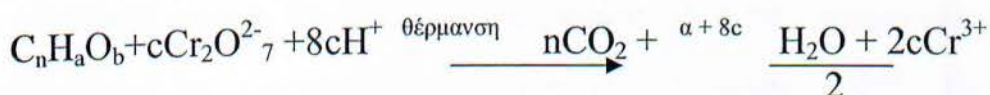
Η μέτρηση του BOD<sub>5</sub>, είναι σημαντική για ορισμένα μόνο απόβλητα, ενώ υπάρχουν οι παρακάτω περιορισμοί: α) απαιτείται ικανή συγκέντρωση ενεργών αερόβιων μικροοργανισμών, οι οποίοι μάλιστα, ίσως να απαιτούν τον εγκληματισμό τους στο περιβάλλον του συγκεκριμένου υγρού αποβλήτου β) στην περίπτωση όπου υπάρχουν τοξικές χημικές ενώσεις, απαιτείται η προεπεξεργασία του δείγματος, γ) αξιόπιστα αποτελέσματα, ενώ δεν είναι πάντα σίγουρο ότι οι 5 ημέρες επώασης είναι επαρκείς για αντιπροσωπευτική μέτρηση.

#### 4.2.16 Χημικός Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Το **COD** παριστάνει την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την **χημική οξείδωση** του οργανικού ρυπαντικού φορτίου ενός υγρού αποβλήτου. Για τον προσδιορισμό αυτό, χρησιμοποιείται το ισχυρά οξειδωτικό μίγμα, του διχρωμικού καλίου ( $K_2Cr_2O_7$ ) με θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ). Το δείγμα βράζει σε υδατικό διάλυμα με περίσσεια  $K_2Cr_2O_7$ , σε όξινο περιβάλλον ( $H_2SO_4$ ) και παρουσία καταλύτη θειικού αργύρου ( $Ag_2SO_4$ ). Κάτω από τις συνθήκες αυτές, λαμβάνει χώρα, σχεδόν πλήρης οξείδωση των οργανικών ενώσεων του δείγματος σε  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_3PO_4$ ,  $SO_4^{2-}$  κτλ. Υπάρχουν όμως και οργανικές ενώσεις (πχ. αλειφατικά, καρβοξυλικά οξέα ευθείας αλυσίδας, πολύπλοκες

αρωματικές ενώσεις, πτητικές οργανικές ενώσεις κτλ) οι οποίες αθίστανται της οξείδωσης.

Η στοιχειομετρία της αντίδρασης οξειδωαναγωγής είναι η εξής:



$$\text{Όπου } c = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

Κατά την οξείδωση των οργανικών ενώσεων, το εξασθενές χρώμιο ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) ανάγεται σε τρισθενές ( $Cr^{3+}$ ).



Όμως και τα χλωριούχα ανιόντα ( $Cl^-$ ) που τυχόν υπάρχουν στο δείγμα οξειδώνονται σε  $Cl_2$ :



Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται θεικός υδράργυρος ( $HgSO_4$ ), ο οποίος δεσμεύει τα χλωριόντα ( $Cl^-$ ) και σχηματίζει με αυτά τα ευδιάλυτα σύμπλοκα ( $HgCl_4^{2-}$  και  $HgCl_2^0$ ). Η συγκέντρωση των χλωριόντων θα πρέπει να μην υπερβαίνει τα 2 g/L.

Μετά την οξείδωση του δείγματος με το διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$ ), προσδιορίζεται η συγκέντρωση του εναπομείναντος  $K_2Cr_2O_7$ , με ογκομέτρηση με δισθενή σίδηρο  $Fe^{2+}$  (χρησιμοποιείται συνήθως ο ενναμώνιος θεικός σίδηρος (FAS),



Το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης προσδιορίζεται χρωματομετρικά με το δείκτη φερροΐνη, η οποία σχηματίζει ένα ερυθρό σύμπλοκο με το  $\text{Fe}^{2+}$ . Το ισοδύναμο σημείο, αφού όλη η ποσότητα των διχρωμικών ανιόντων ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) (χρώματος πορτοκαλί) έχει αναχθεί σε τρισθενές χρώμιο ( $\text{Cr}^{3+}$ ) (χρώματος πράσινο), ο  $\text{Fe}^{2+}$  σχηματίζει το σύμπλοκο με τη φερροΐνη και το χρώμα του διαλύματος γίνεται ερυθροκαστανό. Επειδή ενδέχεται να υπάρχουν κάποιες οργανικές προσμείξεις στα αντιδραστήρια, εκτελείται επίσης λευκός προσδιορισμός (blank), στον οποίον ως δείγμα χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό.

Ο υπολογισμός του COD δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{COD} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{V_s} \quad (\text{mg O}_2/\text{L})$$

Όπου, A= όγκος του διαλύματος FAS (σε mL) για την τιτλοδότηση του λευκού (blank)

B= όγκος διαλύματος FAS (σε mL) για την τιτλοδότηση του δείγματος

$V_s$ = όγκος δείγματος (σε mL)

M= Molarity του FAS (σε mol/mL)

Τελευταία, η μέθοδος έχει απλοποιηθεί με τη χρήση έτοιμων πακέτων (<<kit>>) αντιδραστηρίων, που αναμιγνύονται με τα προς ανάλυση δείγματα. Η περίσσεια των διχρωμικών ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ή του τρισθενούς χρωμίου ( $\text{Cr}^{3+}$ ) μετά την οξείδωση του δείγματος,

προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά και μεταφράζεται αυτόματα σε τιμή **COD** (mg/L).

#### 4.2.17 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας εκφράζει το σύνολο του οργανικού φορτίου ενός υγρού αποβλήτου, εκφρασμένο σε mg/L, C. Η μέτρηση αυτή πραγματοποιείται με έγχυση μικρού δείγματος του υγρού αποβλήτου σε φούρνο υψηλής θερμοκρασίας (680°C), παρουσίας ειδικού καταλύτη. Κάτω από τις συνθήκες αυτές οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται πλήρως (καίγονται), και όλος ο άνθρακας μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), η συγκέντρωση του οποίου προσδιορίζεται με τη χρήση υπέρυθρου αναλύτη. Πιο συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό της συγκεντρώσεως του **TOC**, απαιτείται η παραγωγή μιας καμπύλης αναφοράς πριν την ανάλυση του αγνώστου δείγματος. Η καμπύλη αναφοράς είναι γραφική παράσταση του μεγέθους του σήματος που παρασκευάζουμε πριν την ανάλυση.

Για την απομάκρυνση ανόργανων χημικών ενώσεων, οι οποίες θα αλλοίωναν το αποτέλεσμα, όπως τα ανθρακικά ή όξινα ανθρακικά ανιόντα (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), απαιτείται, πριν τη μέτρηση, η οξίνιση (πχ. με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος), και ο αερισμός του δείγματος (εκφύσηση), έτσι ώστε να φύγει πρώτα, όλος ο ανόργανος άνθρακας (σε μορφή CO<sub>2</sub> φυσικά και πάλι). Εάν όμως υπάρχουν πτητικές οργανικές ενώσεις (**Volatile organic compounds VOC**), τότε ο αερισμός αποφεύγεται, όχι όμως και η οξίνιση.

Το κλάσμα του **TOC** που οφείλεται σε διαλυμένες οργανικές ουσίες καλείται Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας (Dissolved Organic Carbon ή **DOC**), ενώ το κλάσμα που οφείλεται σε οργανικές ενώσεις που ευρίσκονται σε αιωρούμενη μορφή καλείται Μη

Διαλυμένος ή Αιωρούμενος Οργανικός Άνθρακας (Non-Dissolved Organic Carbon ή **NDOC** ή Particulate Organic Carbon). Το κλάσμα του **TOC** που οφείλεται σε μη πτητικές οργανικές ενώσεις καλείται Μη Πτητικός Οργανικός Άνθρακας (Non-Purgeable Organic Carbon ή **NPOC**), ενώ το πτητικό κλάσμα καλείται Πτητικός Οργανικός Άνθρακας (Purgeable Organic Carbon ή **POC**). Ο **NPOC** προσδιορίζεται, αφού προηγουμένως απομακρυνθεί ο **POC** με εκφύσηση του δείγματος με αέρα. Τέλος παρά τις πολύ έντονες οξειδωτικές συνθήκες, υπάρχουν κάποιες οργανικές ενώσεις οι οποίες δεν οξειδώνονται πλήρως. Έτσι, το πραγματικό TOC ενός υγρού αποβλήτου, ενδεχομένως να είναι ελάχιστα υψηλότερο σε σχέση με αυτό που μετράται από το όργανο.

#### 4.2.18 Θεωρητικώς Απαιτούμενο Οξυγόνο (ThOD)

Η μέτρηση αυτή έχει περιορισμένη αξία διότι μπορεί να υπολογιστεί, μόνο όταν είναι ακριβώς γνωστή η σύσταση του οργανικού φορτίου ενός αποβλήτου. Το Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο αντιστοιχεί στη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου για την πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων.

Για παράδειγμα ας υποθέσουμε ότι το υγρό μας απόβλητο περιέχει μόνο οξικό οξύ, σε συγκέντρωση 5g/L. Από τη στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης με οξυγόνο έχουμε:

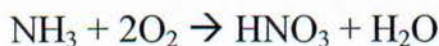


Στα 60 g οξικού οξέος αντιστοιχούν 64 g οξυγόνου (2 x 32). Κατά αναλογία λοιπόν, στα 5 g/L οξικού οξέος αντιστοιχούν 5,33 g/L οξυγόνου, που είναι και το Θεωρητικά Απαιτούμενο Οξυγόνο του υγρού αποβλήτου.

Στο δεύτερο παράδειγμα, θα υπολογίσουμε την ίδια μέτρηση σε υγρό απόβλητο που περιέχει 7,5 g/L γλυκίνη (CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)COOH). Σε πρώτο στάδιο έχουμε:



Ενώ στο δεύτερο στάδιο ακολουθεί η πλήρης οξείδωση της αμμωνίας:



Έτσι λοιπόν συνολικά: ThOD = 3,5 mol O<sub>2</sub>/ mol γλυκίνης (Μοριακό Βάρος = 75). Άρα για το υγρό απόβλητο (0,1 mol/L γλυκίνης), ThOD = 11,2 g/L.

Καμία από τις προηγούμενες μεθόδους μετρήσεων (BOD, COD) δεν δίνει το 100% του θεωρητικά απαιτούμενου οξυγόνου. Ο παρακάτω πίνακας, δίνει τις μέσες τιμές παραμέτρων οξυγόνου σε απόβλητα σαν ποσοστό ThOD.

ThOD	100
COD (μέθοδος 8 ωρών)	83
COD (μέθοδος 2 ωρών)	78
BOD <sub>20</sub> (χωρίς νιτροποίηση)	55
BOD <sub>20</sub> (με νιτροποίηση)	65
BOD <sub>5</sub> (χωρίς νιτροποίηση)	52
BOD <sub>5</sub> (με νιτροποίηση)	58

**ΠΙΝΑΚΑΣ 9. Μέσες τιμές παραμέτρων οξυγόνου σαν ποσοστό(%) του ThOD**



### 4.3 Βιολογικές παράμετροι

Ένα πλήθος διαφορετικών ειδών μικροοργανισμών συναντώνται συνήθως στα υγρά απόβλητα. Η γνώση αυτών και των ιδιοτήτων τους είναι τεράστια για τον μηχανικό περιβάλλοντος, καθώς, α) μικροοργανισμοί φέρουν εις πέρας τη βιολογική αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων, β) κάποιοι άλλοι είναι υπεύθυνοι για τη μετάδοση ασθενειών (παθογόνοι) και γ) η παρουσία τους αποτελεί ένδειξη ρύπανσης αλλά και τοξικότητας ενός υγρού αποβλήτου.

Με βάση τη δομή και την λειτουργία των κυττάρων τους, οι μικροοργανισμοί χωρίζονται στους ευκαρυωτικούς και τους προκαρυωτικούς. Οι προκαρυωτικοί μικροοργανισμοί (βακτήρια και αρχαιοβακτήρια) έχουν την μεγαλύτερη σημασία όσο αναφορά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, ενώ το παρόν δίνουν και ευκαρυωτικοί μικροοργανισμοί οι οποίοι χωρίζονται σε τρεις ομάδες: 1) τους μύκητες, 2) τα πρωτόζωα και τα τροχόζωα και 3) τα άλγη.

Ανάλογα με την προέλευση του χρησιμοποιούμενου άνθρακα, για τη σύνθεση νέων κυττάρων, οι μικροοργανισμοί χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες. Στους ετερότροφους μικροοργανισμούς, όταν η πηγή άνθρακα είναι οργανικές ενώσεις, και στους αυτότροφους, οι οποίοι χρησιμοποιούν το διοξείδιο του άνθρακα.

Η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία νέων κυττάρων προέρχεται είτε από το ηλιακό φως είτε από την χημική οξείδωση οργανικών ή ανόργανων ενώσεων. Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια, καλούνται φωτότροφοι, ενώ οι υπόλοιποι χημειότροφοι. Οι φωτότροφοι και οι χημειότροφοι μικροοργανισμοί διακρίνονται σε αυτότροφους (φωτοαυτότροφους ή

χημειο-αυτότροφους) και σε ετερότροφους (φωτοετεροτρόφους ή χημειο-ετεροτρόφους) σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό.

Οι χημειοετερότροφοι αποτελούν το σημαντικότερο είδος μικροοργανισμών στην περίπτωση που ενδιαφέρει η επεξεργασία υγρών αποβλήτων με σκοπό τη μείωση οργανικών ενώσεων. Σε άλλη περίπτωση όμως όταν πχ. ενδιαφέρει η μετατροπή της αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) σε νιτρικά ανιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ), τα χημειοαυτότροφα νιτροποιητικά βακτήρια αποκτούν τη μεγαλύτερη σημασία.

Όλοι οι μικροοργανισμοί οι οποίοι παράγουν ενέργεια μέσω ενζυμικών αντιδράσεων κατά τις οποίες μεταφέρονται ηλεκτρόνια από κάποιο εξωτερικό δότη (οργανική ή ανόργανη ένωση) σε εξωτερικό δέκτη ανήκουν στο είδος εκείνο το οποίο υπόκειται σε αναπνευστικό μεταβολισμό. Οι αερόβιοι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν το μοριακό οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ) ως τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων (αερόβια αναπνοή) και συνήθως ανήκουν στο είδος των υποχρεωτικά αερόβιων καθώς δεν μπορούν όμως να επιζήσουν χωρίς την παρουσία οξυγόνου. Ως ηλεκτρονιακοί δέκτες μπορούν όμως να δράσουν και οξειδωμένες ανόργανες ενώσεις όπως τα νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ ) ή τα νιτρώδη ανιόντα ( $\text{NO}_2^-$ ) (ανοξικός μεταβολισμός και ανοξικοί μικροοργανισμοί).

### 4.3.1 Βακτήρια

Τα βακτήρια είναι μονοκύτταροι προκαρυωτικοί μικροοργανισμοί οι οποίοι πολλαπλασιάζονται συνήθως με διαίρεση του κυττάρου τους. Υπάρχουν χιλιάδες είδη βακτηρίων τα οποία χωρίζονται σε τέσσερις γενικές κατηγορίες ανάλογα με το σχήμα τους: α) τα σφαιρικά, γνωστά και ως κόκκοι β) τα κυλινδρικά πχ. οι γνωστοί βάκιλοι γ) τα ελικοειδή και δ) τα νηματοειδή. Το μέγεθος τους ποικίλει, και συνήθως τα σφαιρικά έχουν διάμετρο ίση με 1-3  $\mu\text{m}$ , τα κυλινδρικά πλάτος ίσο με

0,3-1,5  $\mu\text{m}$  και μήκος 1-10 $\mu\text{m}$ , τα ελικοειδή πλάτος 0,5-5  $\mu\text{m}$  και μήκος 2-50  $\mu\text{m}$ , ενώ τα νηματοειδή μπορούν να φτάσουν και τα 100  $\mu\text{m}$  σε μήκος. Γενικά η δομή του κυττάρου δεν παρουσιάζει μεγάλες διαφορές για διαφορετικά είδη βακτηρίων. Το εσωτερικό του κυττάρου αποτελείται από το κυτόπλασμα, ένα κολοειδές αιώρημα πρωτεϊνών, υδατανθράκων καθώς και άλλων πολύπλοκων οργανικών ενώσεων (προστατεύεται από την κυτταρική μεμβράνη) και τον πυρήνα. Στο κυτόπλασμα περιέχεται το ριβονουκλεϊκό οξύ (RNA), το οποίο παίζει βασικό ρόλο στη σύνθεση των πρωτεϊνών ενώ ο πυρήνας διαθέτει το δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ (DNA) στο οποίο περιέχονται όλες οι πληροφορίες για την αναπαραγωγή του κυττάρου.

Τα βακτήρια χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες όσο αναφορά τη θερμοκρασία στην οποία επιζούν και λειτουργούν. Τα ψυχρόφιλα, τα μεσόφιλα και τα θερμόφιλα όπως παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα. Το pH παίζει επίσης καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη των βακτηρίων και το πιο συνήθες εύρος στο οποίο αναπτύσσονται είναι μεταξύ 4 και 9,5 αν και η άριστη περιοχή είναι μεταξύ 6.5 και 7.5

Τύπος	Εύρος	Θερμοκρασία (C°)
		Άριστη περιοχή
Ψυχρόφιλα	-10-30	12-18
Μεσόφιλα	20-50	25-40
Θερμόφιλα	35-75	55-65

**ΠΙΝΑΚΑΣ 10.** Τυπικό εύρος θερμοκρασιών για διαφορετικά βακτήρια

### 4.3.2 Μύκητες-Πρωτόζωα-Άλγη

Οι μύκητες είναι πολυκύτταροι, χημειοετερότροφοι, ευκαρυωτικοί μικροοργανισμοί και συνήθως, υποχρεωτικά αερόβιοι. Μπορούν και αναπτύσσονται κάτω από χαμηλές συγκεντρώσεις υγρασίας όπως επίσης και σε χαμηλές τιμές pH (2-9) ενώ ακόμη έχουν χαμηλή απαίτηση για άζωτο (μισό από ότι χρειάζονται τα βακτήρια). Μαζί με τα βακτήρια, είναι οι κύριοι μικροοργανισμοί οι οποίοι φέρουν εις πέρας την αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων στη φύση. Οι ιδιότητές τους αυτές καθώς και η ικανότητα τους να διασπών την κυτταρίνη, τα κάνουν ιδιαίτερα σημαντικά στην επεξεργασία ορισμένων βιομηχανικών αποβλήτων.

Τα πρωτόζωα είναι συνήθως μονοκύτταροι, κινητικοί μικροοργανισμοί και στην πλειοψηφία τους αερόβια ετερότροφα. Παίζουν σημαντικό ρόλο στην αερόβια βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων καθώς καταναλώνουν βακτήρια και οργανικά σωματίδια. Τα τροχοειδή είναι πολυκύτταρα, αερόβια και ετερότροφα μικροσκοπικά ζώδια, τα οποία επίσης καταναλώνουν βακτήρια και μικρά σωματίδια οργανικής ύλης. Η παρουσία τους στο υγρό απόβλητο είναι ένδειξη πολύ αποδοτικής αερόβιας επεξεργασίας.

Τα άλγη είναι μονοκύτταροι ή πολυκύτταροι αυτότροφοι και φωτοσυνθετικοί μικροοργανισμοί, πολύ σπουδαίοι λόγω της ικανότητάς τους να παράγουν οξυγόνο (μέσω φωτοσύνθεσης) το οποίο φυσικά είναι απαραίτητο για τους υπόλοιπους μικροοργανισμούς (αερόβια βακτήρια). Η ανάπτυξη τους επηρεάζεται καθοριστικά από τη συγκέντρωση αζώτου και φωσφόρου στο υγρό απόβλητο ή τα επιφανειακά νερά (συνθήκες ευτροφισμού).

### 4.3.3 Ιοί

Εκτός των παραπάνω μονο-κυτταρικών ή πολύ-κυτταρικών μικροοργανισμών, τεράστια σημασία κυρίως για λόγους υγιεινής και ασφάλειας, έχουν οι ιοί. Οι μικροοργανισμοί αυτοί, αν και πολύ απλούστεροι σε δομή από ένα απλό κύτταρο, αποτελούνται από το απλούστερο γενετικό υλικό, δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ (DNA) ή ριβονουκλεϊκό οξύ (RNA), προστατευμένο από ένα πρωτεϊνικό κάλυμμα-είναι πολύ επικίνδυνοι. Ενώ δεν μπορούν να αναπαραχθούν από μόνοι τους, χρησιμοποιούν ξένα κύτταρα για την αναπαραγωγή τους, με αποτέλεσμα την καταστροφή των κυττάρων αυτών. Μάλιστα, όταν ένα κύτταρο πεθαίνει, ελευθερώνεται ένας μεγάλος αριθμός νέων ιών, οι οποίοι μολύνουν μετά άλλα κύτταρα.

Πολύ επικίνδυνοι μπορεί να αποδειχθούν ιοί που βρίσκονται στις ανθρώπινες εκκρίσεις. Παράδειγμα τέτοιο αποτελεί ο ιός της ηπατίτιδας. Σε μόλις ένα γραμμάριο κοπράνων ενός μολυσμένου ανθρώπου, μπορεί να υπάρχουν από 10.000 έως και 100.000 τέτοιοι ιοί. Μερικοί ιοί μάλιστα, μπορούν να επιζήσουν για 40 ημέρες σε υγρό απόβλητο στους 20°C και 6 ημέρες σε κανονικό ποτάμι. Έτσι γίνεται κατανοητός ο κίνδυνος που ελλοχεύει για ξέσπασμα επιδημίας.

Εκτός των ιών, παθογόνοι μικροοργανισμοί υπάρχουν και στην κατηγορία των βακτηρίων και των πρωτόζωων, όπως δείχνει και ο παρακάτω πίνακας. Πολύ επικίνδυνες αρρώστιες όπως ο τύφος, η δυσεντερία και η χολέρα, οφείλονται σε παθογόνα βακτήρια.

Μικροοργανισμός	Ασθένεια
<b>Βακτήρια</b>	
Escherichia coli	Γαστρεντερίτιδα
Legionella pneumophila	Λεγιωνέλωση (αναπνευστική)
Leptospira	Λεπτοσπίρωση
Salmonella	Σαλμονέλωση
Salmonella typhi	Τυφοειδής πυρετός
Shigella	Σιγκέλωση
Vibrio Cholerae	Χολέρα
<b>Ιοί</b>	
Adenovirus (31 τύποι)	Αναπνευστική ασθένεια
Enterovirus (67 τύποι)	Γαστρεντερίτιδα, Μηνιγγίτιδα
Polymyelitis (3 τύποι)	Πολυομελίτις
Hepatitis A	Μεταδοτική Ηπατίτιδα
Reovirus	Γαστρεντερίτιδα
Rotavirus	Γαστρεντερίτιδα
<b>Πρωτόζωα</b>	
Balantidium coli	Βαλαντιδίαση (Δυσεντέρια)
Cryptosporidium	Κρυπτοσποροδίαση(Διάρροια)
Entamoeba histolytica	Αμοιβάδωση (Δυσεντέρια)
Giardia lamblia	Γιαρυτίαση (Εντερίτιδα)

#### **ΠΙΝΑΚΑΣ 11. Παθογόνοι μικροοργανισμοί και ασθένειες που προκαλούν[12]**

#### **4.4 Διαδικασία**

Χρησιμοποιούμε 8,5% και 7% χρώμα από το WNN και από το CN αντίστοιχα , τα οποία τα διαλύσαμε σε διάλυμα 1‰ και έτσι δημιουργήσαμε δύο διαλύματα των αντίστοιχων χρωμάτων. Στη συνέχεια κόψαμε κλωστοϋφαντουργικό ύφασμα που ζυγίζει βάρους 5gr σε αναλογία λουτρού 1:30 οπότε από εκεί προκύπτει ότι το λουτρό μας θα είναι 150 ml. Κατά τη πειραματική διαδικασία του προσθέτουμε 13,5 gr NaCl αλάτι σε δυο δόσεις μετά τους 25<sup>0</sup>C ανά 5 min και το αφήνουμε να φτάσει στους 60<sup>0</sup>C . Στη πορεία μετά από 5 min προσθέτουμε την πρώτη δόση του ανθρακικού νατρίου με πολύ καλή ανάδευση και ύστερα από

10 min τη δεύτερη δόση. Όταν έφτασε στους 60 °C ύστερα από διάστημα των 2,5 min παίρνουμε υγρό δείγμα αποβλήτων και το αποθηκεύουμε σε γυάλινα δοχεία αεροστεγώς κλεισμένα. Αφού έχουμε επαναλάβει αυτή τη δειγματοληψία 9 φορές προβαίνουμε στην υπερχειλίση και καλή πλύση των δειγμάτων. Αντίστοιχα επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία και για το CN. Για την εξέταση των δειγμάτων χρησιμοποιήσαμε 1 ml διαλυμένου χρώματος από κάθε μπουκαλάκι σε διάλυμα 20 ml ογκομετρικής φιάλης νερού. Ύστερα ετοιμάσαμε το τυφλό και τις κυψέλες του φασματοφωτόμετρου για να προκύψουν τα αποτελέσματα. Τα δείγματα τα οποία προέκυψαν από την παραπάνω διαδικασία τα εξετάσαμε φασματοφωτομετρικά παίρνοντας έξι από τα εννιά ενδεικτικά αποτελέσματα που αναρτιούνται παρακάτω.

Parameters

Title

Operator

File name

C:\Documents and Settings\All Users\Documents\Analytik Jena\WinASP  
Data\black\_TEI\blackWNN1.dat

Designation:

SPECORD 210 - 222K157

Titel

vasozann

Date/Time

04/05/2009 11:40

Display

Absorbance

Correction

Reference

Slit

1 nm

Lamp change at

370 nm

Meas. mode

Scan Mode

Range [nm]

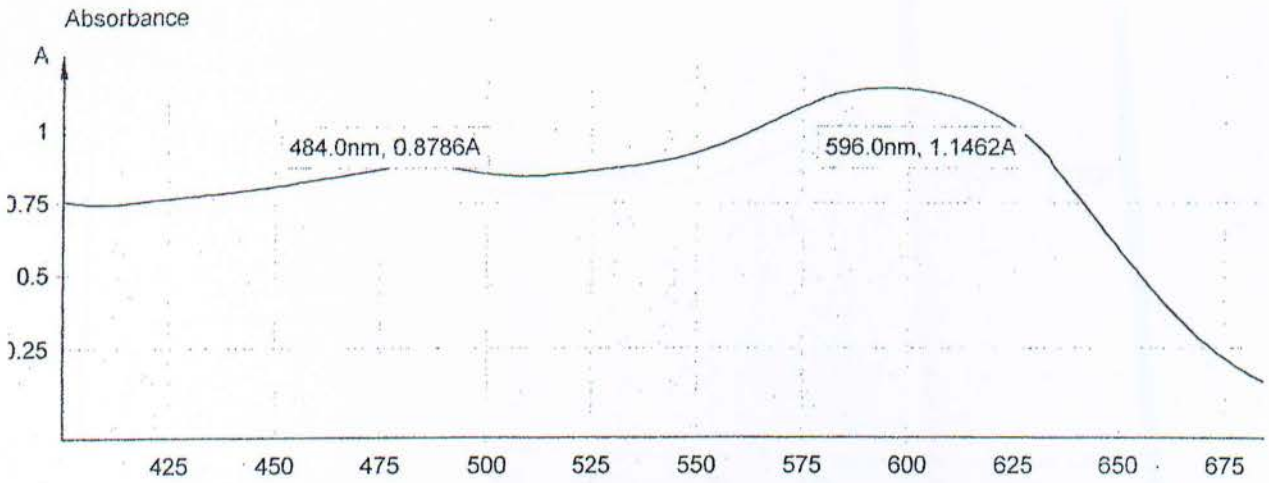
400 - 700

Delta lambda [nm]

1

Speed [nm/s]

10



Peaklist

Sample 1

Min/Max

Maximum

X [nm]

484.0

Y [A]

0.8786

Min/Max

Maximum

X [nm]

596.0

Y [A]

1.1462



Parameters

Title

Operator

File name

C:\Documents and Settings\All Users\Documents\Analytik Jena\WinData\black\_TEI\blackWNN2.dat

Designation:

SPECORD 210 - 222K157

Titel

vasozann

Date/Time

04/05/2009 15:43

Display

Absorbance

Correction

Reference

Slit

1 nm

Lamp change at

370 nm

Meas. mode

Scan Mode

Range [nm]

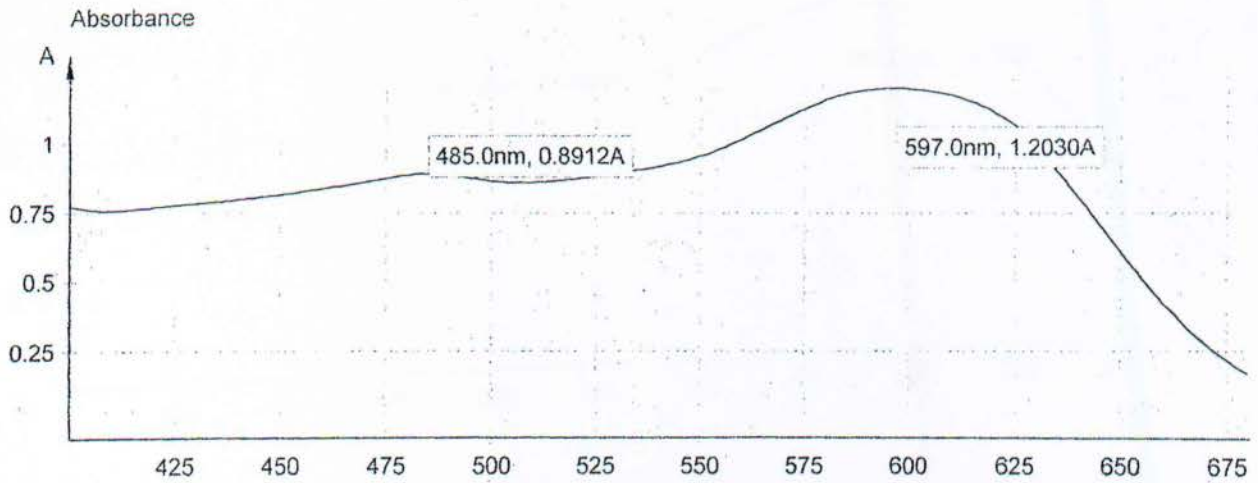
400 - 700

Delta lambda [nm]

1

Speed [nm/s]

10



Peaklist

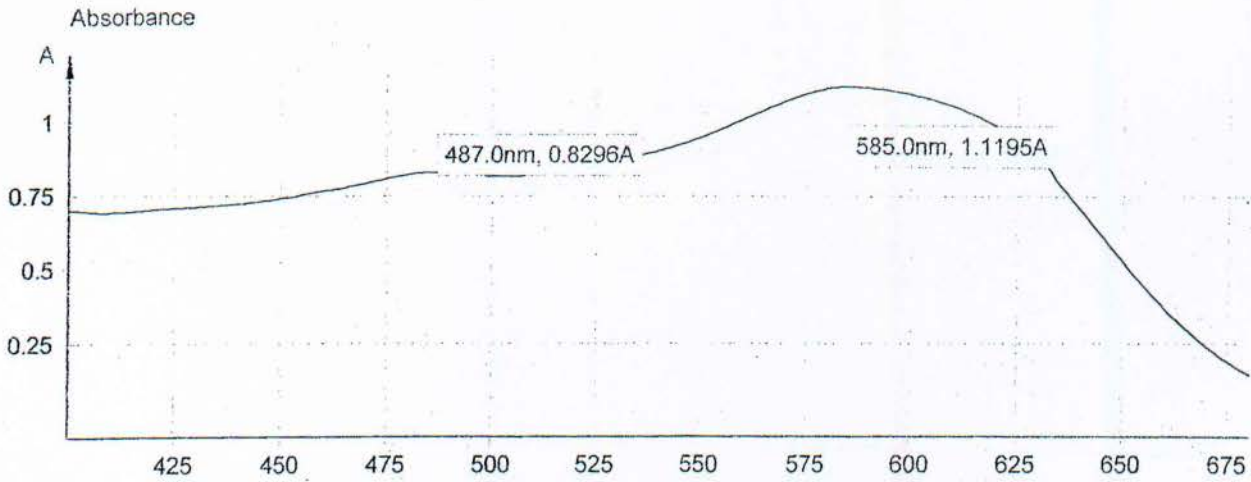
Sample 1	X [nm]	Y [A]	Min/Max	X [nm]	Y [A]
Min/Max	485.0	0.8912	Maximum		
Maximum					

Title  
Operator  
File name

C:\Documents and Settings\All Users\Documents\Analytik Jena\WinASP  
Data\black\_TEI\blackWNN3.dat

Designation: SPECORD 210 - 222K157  
Titel vasozann  
Date/Time 04/05/2009 11:52  
Display Absorbance  
Correction Reference  
Slit 1 nm  
Lamp change at 370 nm

Meas. mode Scan Mode  
Range [nm] 400 - 700  
Delta lambda [nm] 1  
Speed [nm/s] 10



Peaklist

Sample 1	X [nm]	Y [A]	Min/Max	X [nm]	Y [A]
Min/Max					
Maximum	487.0	0.8296	Maximum	585.0	1.1195

Title  
Operator  
File name

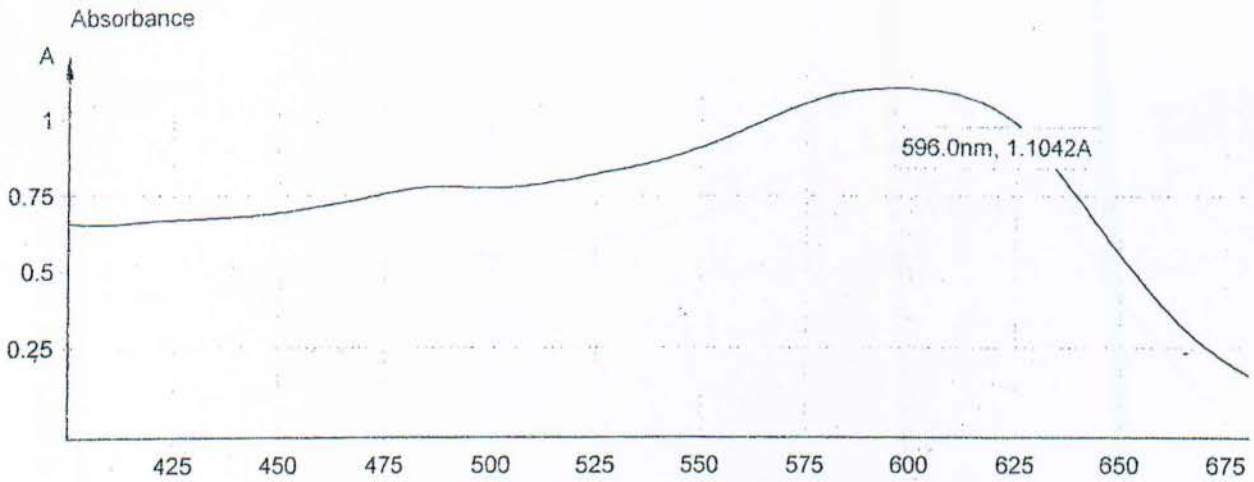
C:\Documents and Settings\All Users\Documents\Analytik Jena\WinAS  
Data\black\_TE\blackWNN4.dat

Designation:  
Titel  
Date/Time  
Display  
Correction  
Slit  
Lamp change at

SPECORD 210 - 222K157  
vasozann  
04/05/2009 11:58  
Absorbance  
Reference  
1 nm  
370 nm

Meas. mode  
Range [nm]  
Delta lambda [nm]  
Speed [nm/s]

Scan Mode  
400 - 700  
1  
10



Peaklist

Sample 1	X [nm]	Y [A]
Min/Max		
Maximum	596.0	1.1042

Title  
Operator  
File name

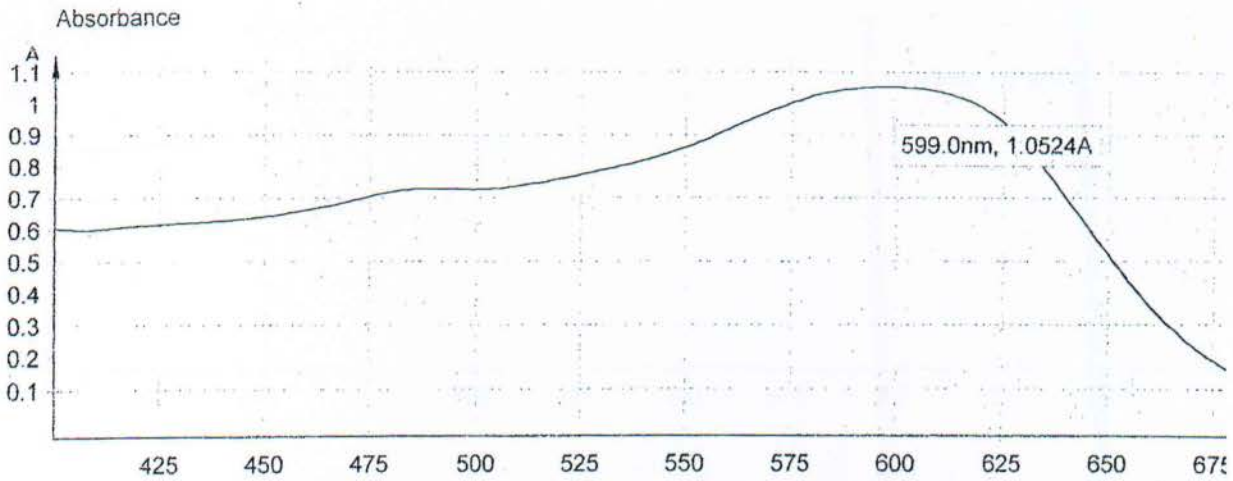
C:\Documents and Settings\All Users\Documents\Analytik Jena\WinAS  
Data\black\_TEI\blackWNN6.dat

Designation:  
Titel  
Date/Time  
Display  
Correction  
Slit  
Lamp change at

SPECORD 210 - 222K157  
vasozann  
04/05/2009 15:46  
Absorbance  
Reference  
1 nm  
370 nm

Meas. mode  
Range [nm]  
Delta lambda [nm]  
Speed [nm/s]

Scan Mode  
400 - 700  
1  
10



Peaklist

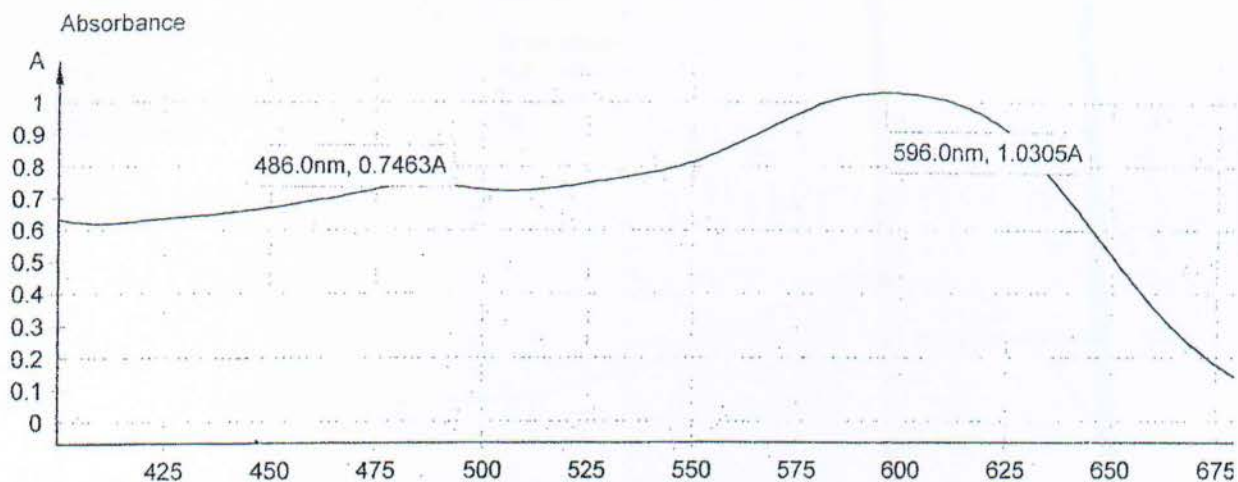
Sample 1	X [nm]	Y [A]
Min/Max		
Maximum	599.0	1.0524

Title  
Operator  
File name

C:\Documents and Settings\All Users\Documents\Analytik Jena\WinAS  
Data\black\_TEI\blackCM1.dat

Designation: SPECORD 210 - 222K157  
Titel: vasozann  
Date/Time: 04/05/2009 11:07  
Display: Absorbance  
Correction: Reference  
Slit: 1 nm  
Lamp change at: 370 nm

Meas. mode: Scan Mode  
Range [nm]: 400 - 700  
Delta lambda [nm]: 1  
Speed [nm/s]: 10



#### Peaklist

Sample 1	X [nm]	Y [A]	Min/Max	X [nm]	Y [A]
Min/Max	486.0	0.7463	Maximum	596.0	1.0305

Parameters

Title

Operator

File name

C:\Documents and Settings\All Users\Documents\Analytik Jena\WinASP  
Data\black\_TEI\blackCN2.dat

Designation:

SPECORD 210 - 222K157

Titel

vasozann

Date/Time

04/05/2009 15:38

Display

Absorbance

Correction

Reference

Slit

1 nm

Lamp change at

370 nm

Meas. mode

Scan Mode

Range [nm]

400 - 700

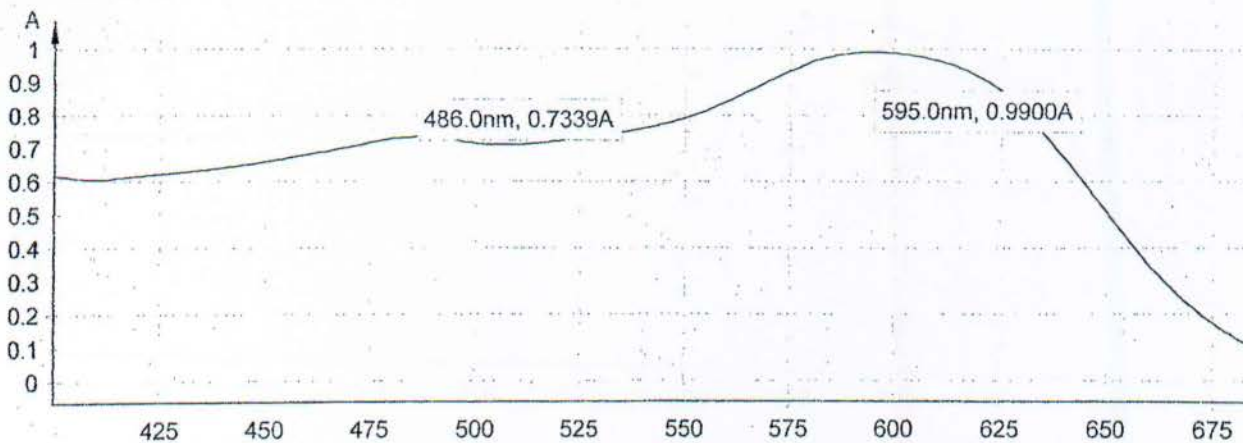
Delta lambda [nm]

1

Speed [nm/s]

10

Absorbance



Peaklist

Sample 1

Min/Max

Maximum

X [nm]

486.0

Y [A]

0.7339

Min/Max

Maximum

X [nm]

595.0

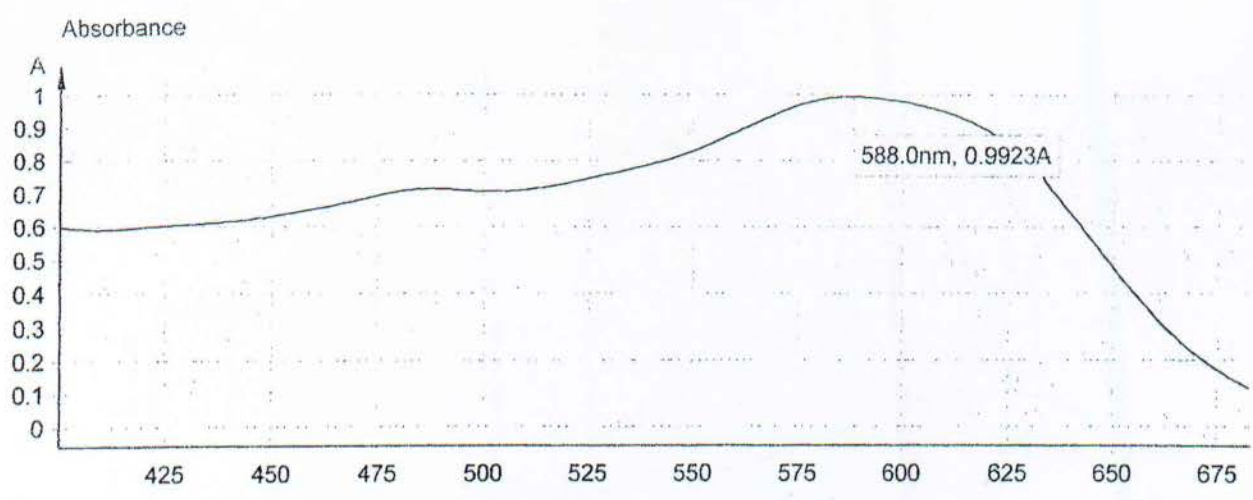
Y [A]

0.9900

Title  
Operator  
File name C:\Documents and Settings\All Users\Documents\Analytik Jena\WinAS  
Data\black\_TE\blackCN3.dat

Designation: SPECORD 210 - 222K157  
Titel vasozann  
Date/Time 04/05/2009 11:25  
Display Absorbance  
Correction Reference  
Slit 1 nm  
Lamp change at 370 nm

Meas. mode Scan Mode  
Range [nm] 400 - 700  
Delta lambda [nm] 1  
Speed [nm/s] 10



Peaklist

Sample 1	X [nm]	Y [A]
Min/Max	588.0	0.9923
Maximum		

Parameters

Title

Operator

File name

C:\Documents and Settings\All Users\Documents\Analytik Jer  
Data\black\_TE\blackCN4.dat

Designation:

SPECORD 210 - 222K157

Titel

vasozann

Date/Time

04/05/2009 11:30

Display

Absorbance

Correction

Reference

Slit

1 nm

Lamp change at

370 nm

Meas. mode

Scan Mode

Range [nm]

400 - 700

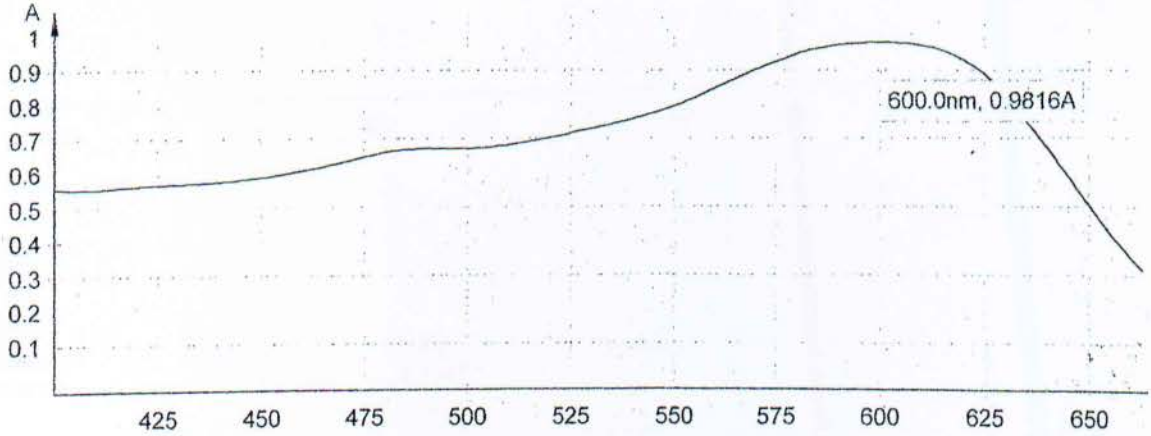
Delta lambda [nm]

1

Speed [nm/s]

10

Absorbance



Peaklist

Sample 1

Min/Max

Maximum

X [nm]

600.0

Y [A]

0.9816



Title  
Operator  
File name

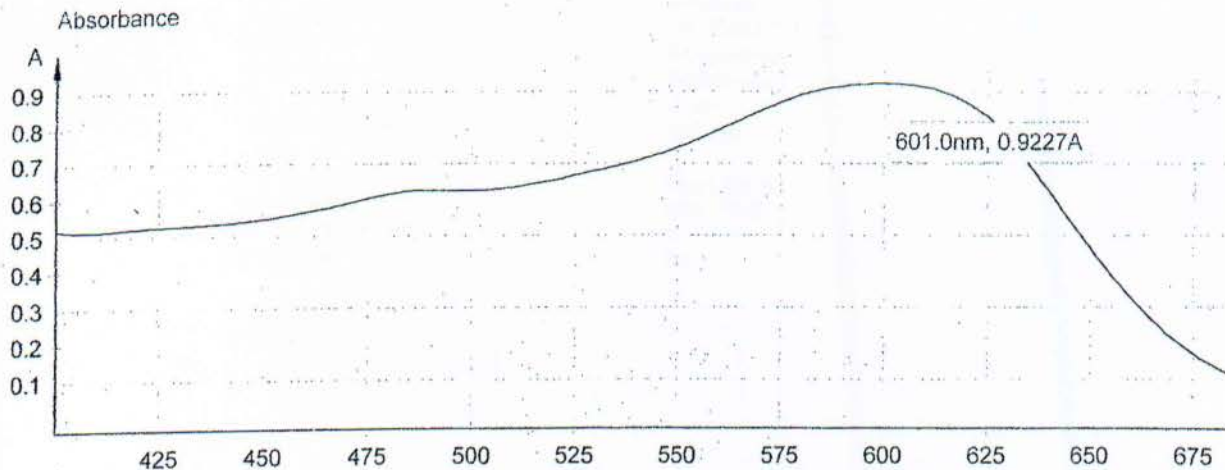
C:\Documents and Settings\All Users\Documents\Analytik Jena\WinASF  
Data\black\_TEI\blackCN6.dat

Designation:  
Titel  
Date/Time  
Display  
Correction  
Slit  
Lamp change at

SPECORD 210 - 222K157  
vasozann  
04/05/2009 15:40  
Absorbance  
Reference  
1 nm  
370 nm

Meas. mode  
Range [nm]  
Delta lambda [nm]  
Speed [nm/s]

Scan Mode  
400 - 700  
1  
10



Peaklist

Sample 1	X [nm]	Y [A]
Min/Max		
Maximum	601.0	0.9227

Parameters

Title  
Operator  
File name

C:\Documents and Settings\All Users\Documents\Anal  
Data\black\_TEI\blackCN9.dat

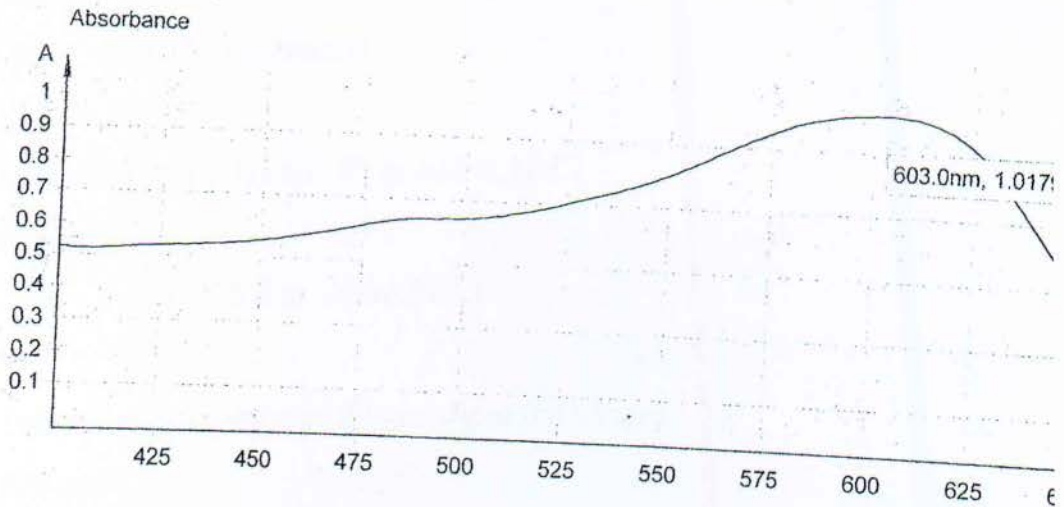
Designation:

Titel  
Date/Time  
Display  
Correction  
Slit  
Lamp change at

SPECORD 210 - 222K157  
vasozann  
04/05/2009 11:35  
Absorbance  
Reference  
1 nm  
370 nm

Meas. mode  
Range [nm]  
Delta lambda [nm]  
Speed [nm/s]

Scan Mode  
400 - 700  
1  
10



Peaklist

Sample 1	X [nm]	Y [A]
Min/Max		
Maximum	603.0	1.0179

## 4.5 Υπολογισμοί-Διαγράμματα

### ΣΥΝΤΑΓΗ

90g<sup>l</sup><sup>-1</sup> αλάτι

20g<sup>l</sup><sup>-1</sup> ανθρακικό νάτριο

8,5% χρώμα WNN

Λουτρό 1:30

Βάρος δείγματος 5gr

### ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Για 1 gr κ/λ προϊόντος απαιτούνται 30 ml λουτρού

Για 5 gr  $x=?$

$$x=150 \text{ ml λουτρό}$$

Στα 1000 ml λουτρό έχουμε 90 gr αλάτι NaCl

Στα 150 ml  $x_1=?$

$$x_1=13,5 \text{ gr αλάτι NaCl}$$

Στα 1000 ml λουτρό έχουμε 20 gr ανθρακικό νάτριο

Στα 150 ml  $x_2=?$

$$x_2=3 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3$$

Στα 100 gr κ/λ προϊόντος χρειάζονται 8,5 gr χρώμα

Στα 5gr  $x_3=?$

$$x_3=0,42 \text{ gr χρώματος WNN}$$

Άρα 6,75 gr NaCl η κάθε δόση και

1,5 gr Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> η κάθε δόση

Χρώμα διάλυμα 2‰ 5gr δείγμα

Στα 1000 ml διαλύματος έχω 2 gr χρώμα

$$x_4 \qquad \qquad \qquad 0,42 \text{ gr}$$

$$X_4=210 \text{ ml διαλύματος}$$

## ΣΥΝΤΑΓΗ

90 g l<sup>-1</sup> NaCl αλάτι

20 g l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ανθρακικό

7% χρώμα CN

Αναλογία λουτρού : 1:30

Βάρος υφάσματος : 5 gr

## ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Για 1 gr κλ. προϊόντος απαιτούνται 30 ml λουτρό

$$5 \text{ gr} \qquad \qquad \qquad x_1$$

$$X_1=150 \text{ ml λουτρό}$$

Στα 1000 ml λουτρό έχουμε 90 gr αλάτι NaCl

$$150 \text{ ml} \qquad \qquad \qquad x_2$$

$$X_2=13,5 \text{ gr αλάτι NaCl}$$

Στα 1000 ml λουτρό έχουμε 20 gr ανθρακικό νάτριο Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

$$150 \text{ ml} \qquad \qquad \qquad x_3$$

$$X_3=3 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3$$

Στα 100 gr υφάσματος χρειάζονται 7 gr χρώμα CN

Στα 5gr

$x_4$

$$X_4 = 0,35 \text{ gr χρώμα CN}$$

Άρα 6,75 gr NaCl η κάθε δόση και

1,5 gr  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  η κάθε δόση

Χρώμα διάλυμα 2‰ στα 5gr δείγμα

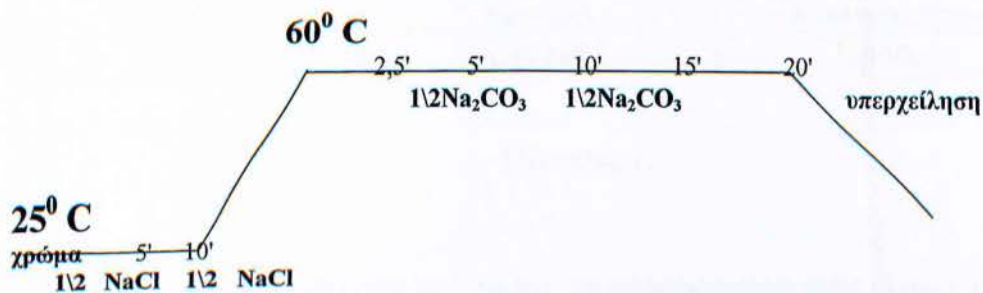
Στα 1000 ml διαλύματος έχω 2 gr χρώμα CN

$x_5$

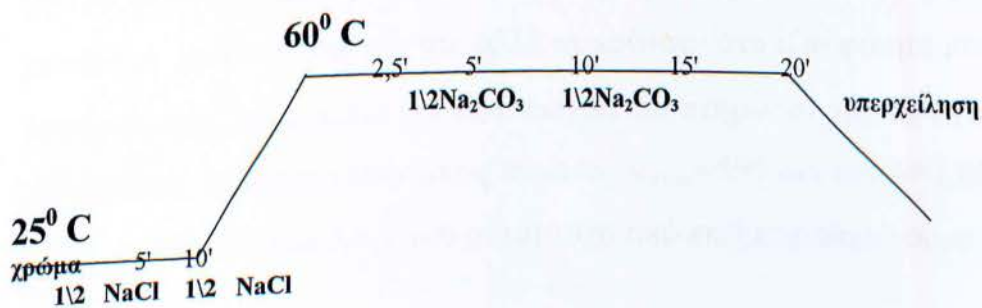
0,35 gr

$$X_5 = 175 \text{ ml διαλύματος}$$

### ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ WNN



### ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ CN



## 4.6 Συμπεράσματα

Στο πρώτο δείγμα από το χρώμα WNN παρατηρούμε δύο πικ με μέγιστο μήκος κύματος  $\lambda_{\max}=484,0$  nm και απορρόφηση  $A=0,878$  και το δεύτερο  $\lambda_{\max}=596$  nm και απορρόφηση  $A=1,146$ . Σύμφωνα με τον πίνακα 12.

Απορροφούμενο φως		Εκπεμπόμενο χρώμα
$\lambda$ nm	Αντίστοιχο χρώμα	
200-400	Υπεριώδες	Ουδέν
400	Ιώδες	Κιτρινοπράσινο
425	Κυανό	Κίτρινο
450	Μπλε	Πορτοκαλί
490	Κυανοπράσινο	Ερυθρό
510	Πράσινο	Πορφυρό
530	Κιτρινοπράσινο	Ιώδες
550	Κίτρινο	Κυανό
590	Πορτοκαλί	Μπλε
640	Ερυθρό	Κυανοπράσινο
730	Πορφυρό	Πράσινο

Πίνακας 12

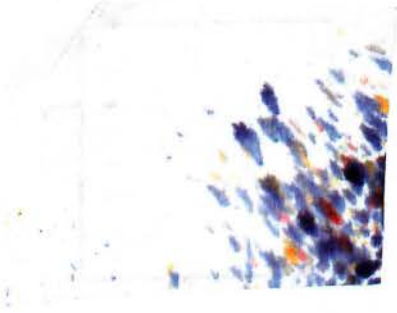
καταλήγουμε ότι στο πρώτο πικ απορροφούμενο φως είναι το κυανοπράσινο και το εκπεμπόμενο το μπλέ. Στο δεύτερο πικ το απορροφούμενο φως είναι το πορτοκαλί και το εκπεμπόμενο το μπλέ. Στο δεύτερο δείγμα παρατηρούμε πάλι δύο πικ με  $\lambda_{\max}=485$  nm και  $A=0,8912$  και το δεύτερο  $\lambda_{\max}=597$  nm και  $A=1,203$ . Οπότε στο δείγμα αυτό πάλι το εκπεμπόμενο χρώμα και το απορροφούμενο φως είναι τα ίδια με το πρώτο. Στο τρίτο και τέταρτο δείγμα σημειώνεται μικρή μεταβολή μετατόπισης των πικ αλλά κυμαίνεται στο ίδιο φάσμα με τα προηγούμενα. Στο πέμπτο και έκτο δείγμα παρατηρείται μια αισθητή μετατόπιση αύξησης του μήκους κύματος  $\lambda_{\max}=599$  nm και  $A=1,052$  και  $\lambda_{\max}=601$  nm και  $A=1,146$  αντίστοιχα από εκεί συμπαιρένουμε ότι

από πορτοκαλί που είναι το απορροφούμενο φώς κυμαίνεται στο ερυθρό και εκπέμπει κυανοπράσινο. Επίσης παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το μήκος κύματος τόσο αυξάνεται η απορρόφηση και κατ' επέκταση μειώνεται η διαπερατότητα αφού αυτές οι δύο έννοιες είναι αντιστρόφως ανάλογες.

Αντίστοιχα για το χρώμα CN έχουμε λάβει τα παρακάτω αποτελέσματα. Στο πρώτο δείγμα εμφανίζονται πάλι δύο πικ με  $\lambda_{\max} = 486$  και  $A = 0,7463$  και  $\lambda_{\max} = 596$  με  $A = 1,0305$  από όπου προκύπτει ότι στο πρώτο το απορροφούμενο φώς είναι κυανοπράσινο και το εκπεμπόμενο χρώμα ερυθρό και στο δεύτερο το απορροφούμενο φώς είναι πορτοκαλί και το εκπεμπόμενο χρώμα μπλέ. Καθώς η διαδικασία της μελέτης συνεχίζεται παρουσιάζεται ότι και τα άλλα τρία δείγματα κυμαίνονται στο ίδιο φάσμα με μικρή μεταβολή αύξησης του  $\lambda_{\max}$ . Για το CN δεν μειώνεται η απορρόφηση κατά την πάροδο του χρόνου σύμφωνα με τις μετρήσεις στο φασματοφωτόμετρο και αυτό μας δείχνει ότι το χρώμα απορροφήθηκε από το ύφασμα και το υπόλοιπο δεν μεταβάλλεται ή λόγω της παρόδου του χρόνου έχει το χρώμα υδρολυθεί λόγω των συστατικών που περιέχει μέσα.

Αναλύοντας τα αποτελέσματα τα οποία λάβαμε και από τα δύο χρώματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι διαφορές μεταξύ τους είναι πολύ μικρές ενώ έχουν αρκετές ομοιότητες όπως ότι παρουσιάζονται στα δύο πικ ίδιου μήκους κύματος  $\lambda_{\max}$  και κυμαίνονται στο ίδιο φάσμα απορροφούμενου φώς και εκπεμπόμενου χρώματος. Παρατηρούμε ότι όσο εξετάζουμε τα χρώματα καταλύγουμε στο συμπέρασμα ότι το  $\lambda_{\max}$  έχει μια αυξόμενη μεταβολή και στα δύο.

**Δείγμα Reactive Black WNN**



**Δείγμα Reactive Black CN**





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

### 5. ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΒΑΜΜΕΝΟΥ

### ΚΛΩΣΤΟΥΨΑΝΤΟΥΡΓΙΚΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΣΤΟ ΠΛΥΣΙΜΟ

#### 5.1.1 Εισαγωγή

Με τον όρο αντοχή χρωματισμού εννοείται η αντίσταση του χρωματισμού των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων σε διάφορες συνθήκες στις οποίες εκτίθενται τα προϊόντα αυτά κατά την κατασκευή και την χρησιμοποίησή των. Η αλλαγή χρωματισμού των προϊόντων και το λέκιασμα των μαρτύρων εκτιμώνται με τη βοήθεια κλιμάκων αντοχής. Άλλες εμφανείς μεταβολές του προϊόντος που εξετάζεται, π.χ επιφανειακές αλλοιώσεις, μεταβολή στην στιλπνότητα ή στις διαστάσεις, πρέπει να εξετάζονται χωριστά και να αναφέρονται. Πριν εκτιμηθεί το λέκιασμα πρέπει να απομακρύνονται από τους μάρτυρες ελεύθερες ίνες του δοκιμίου που προσκόλλησαν στους μάρτυρες.

Οι μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν όχι μόνο για την εκτίμηση της αντοχής των χρωματισμών των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων αλλά και για την εκτίμηση αντοχής των χρωμάτων. Όταν μια μέθοδος χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό, το κλωστοϋφαντουργικό προϊόν βάφεται με καθορισμένες διαδικασίες σε ορισμένα βάθη αποχρώσεων και εξετάζεται με τον συνηθισμένο τρόπο. Οι συνθήκες των δοκιμασιών έχουν επιλεγεί έτσι που να ανταποκρίνονται με μεγάλη προσέγγιση στις κατεργασίες που εφαρμόζονται συνήθως κατά την κατασκευή και την συνηθισμένη χρήση.

Παράλληλα οι συνθήκες των δοκιμασιών διατηρούνται όσο γίνεται απλές και αναπαραγωγήσιμες. Επειδή κατά τις δοκιμασίες δεν μπορούν να ερμηνεύονται ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες. Παρέχουν πάντως

μια κοινή βάση για τον έλεγχο της χρωματικής αντοχής και έκφρασης των αποτελεσμάτων.

### 5.1.2 Αντικείμενο και πεδίο εφαρμογής

Δίνονται οι λεπτομέρειες των κυριότερων φυσικών ή τεχνικών ινών που μπορούν να υποβληθούν σε κάθε δοκιμασία. Οποιαδήποτε παράληψη αναφοράς στο κατάλογο αυτό δεν αποκλείει τη χρησιμοποίηση της μεθόδου. Οποιοδήποτε βαμμένο ή τυπωμένο ύφασμα αυτ'η είναι απαραίτητο να επαληθεύεται και να σημειώνεται το κατά πόσο η μέθοδος είναι πιθανό να προκαλέσει κάποια μεταβολή στην εξεταζόμενη ίνα. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα στις τεχνικές ίνες που εξελίσσονται συνεχώς και οποιοσδήποτε κατάλογος των ινών αυτής της κατηγορίας είναι πολύ πιθανό να είναι ατελής.

### 5.1.3 Εξοπλισμός-Αντιδραστήρια

Με τον όρο **μάρτυρας** εννοείται ένα μικρό κομμάτι άβαφου υφάσματος που αποτελείται από ένα ή περισσότερα είδη ινών. Ο μάρτηρας χρησιμεύει για την εκτίμηση του λεκιάσματος κατά την δοκιμασία.

**Απλός μάρτυρας** από ένα είδος ινών , εάν δεν καθορίζεται διαφορετικά , πρέπει να είναι ύφασμα απλής υφάνσεως , μέσης μάζας για κάθε μονάδα επιφάνειας και ελεύθερος από χημικά , κατεστραμμένες ίνες , φινιριστικά υλικά , υπολλείματα αντιδραστηρίων , χρώματα ή υπερλευκαντικά. Η τιμή ρευστότητας βαμβακερού μάρτυρα δεν πρέπει να ξαναπερνάει τη τιμή 5 rbes όταν μετρηθεί με την μέθοδο CuEn.

**Σύνθετος μάρτυρας** κατασκευάζεται από νήματα των βασικών κατηγοριών ινών. Κάθε βασική κατηγορία ινών σχηματίζει λωρίδα πλάτους τουλάχιστον 1,5cm. Λαμβάνεται πρόνοια ώστε ο μάρτυρας να έχει ομοιόμορφο πάχος.

**Οι ιδιότητες λεκιάσματος** κάθε βασικής κατηγορίας ινών που χρησιμοποιούνται στον απλό και στο σύνθετο μάρτυρα πρέπει να είναι ταυτόσημες.

Με τον όρο "**Πρότυπο ξεθωριάσματος**" εννοείται ένα βαμμένο ύφασμα παρόμοιας εμφάνισης με το δοκίμιο ελέγχου που δείχνει το χρώμα στο οποίο θα ξεθωριάσει το δοκίμιο ελέγχου κατά τη διάρκεια της δοκιμασίας.

#### **5.1.4 Επιλογή και χρήση μαρτύρων**

Υπάρχουν δύο εναλλακτικές διαδικασίες επιλογής μαρτύρων. Λεπτομέρειες του τύπου του μάρτυρα που χρησιμοποιείται περιλαμβανομένων και των διαστάσεων δίνονται στο κεφάλαιο "έκφραση αποτελεσμάτων".

#### **5.1.5 Τύποι μαρτύρων**

Ο **πρώτος μάρτυρας** πρέπει να είναι κατασκευασμένος από την ίδια κατηγορία ινών με το εξεταζόμενο υλικό ή από την κατηγορία ινών στην περίπτωση συμμίκτων.

Ο **δεύτερος μάρτυρας** πρέπει να είναι κατασκευασμένος από ίνες που υποδεικνύεται στην υπ' όψη δοκιμασία ή όπως αλλιώς καθορίζεται.

Ένας **σύνθετος μάρτυρας** . Στην περίπτωση αυτή δεν πρέπει να υπάρχει άλλος μάρτυρας , επειδή η παρουσία του μπορεί να επηρεάσει το βαθμό λεκιάσματος του σύνθετου μάρτυρα.

**Διαστάσεις και χρήση μαρτύρων.** Όταν χρησιμοποιούνται πολλοί μάρτυρες πρέπει να έχουν τις ίδιες διαστάσεις με το εξεταζόμενο δοκίμιο. Σαν γενική αρχή κάθε επιφάνεια του δοκιμίου θα πρέπει να καλύπτεται τελείως από τους δύο μάρτυρες.

Όταν χρησιμοποιείται σύνθετος μάρτυρας πρέπει να έχει τις ίδιες διαστάσεις με το εξεταζόμενο δοκίμιο. Σαν γενική αρχή πρέπει ο μάρτυρας να καλύπτει μόνο την όψη του δοκιμίου.

### 5.1.6 Δοκίμιο

Με τον όρο **δοκίμιο** εννοείται ένα μικρό κομμάτι υλικού που πρόκειται να υποβληθεί στην δοκιμασία. Συνήθως λαμβάνεται από μεγαλύτερο δείγμα που αντιπροσωπεύει μεγάλη ποσότητα βαμμένου ή τυπωμένου κλωστοϋφαντουργικού προϊόντος.

Με τον όρο **σύνθετο δοκίμιο** εννοείται το δοκίμιο μαζί με ένα ή επιλεγμένους μάρτυρες που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση λεκιάσματος.

Με τον όρο **δοκίμιο ελέγχου** εννοείται με γνωστή μεταβολή χρωματισμού ή λεκιάσματος κατά την δοκιμασία , το οποίο χρησιμοποιείται για να επιβεβαιώνει την ορθή εκτέλεση της δοκιμασίας.

### **5.1.7 Υφάσματα**

Δοκίμια ορισμένων διαστάσεων κόβονται από υφαντά ή πλεκτά υφάσματα , τσόχα και άλλους τύπους υφασμάτων . Τα υφάσματα να μην είναι ζαρωμένα , ώστε η κατεργασία την οποία θα υποστούν να έχει ομοιόμορφη επίδραση σε όλη την επιφάνεια.

### **5.1.8 Νήματα**

Τα νήματα που θα εξεταστούν μπορεί να πλεκτούν σε ύφασμα , από το οποίο λαμβάνεται το δοκίμιο. Μπορούν επίσης να τυλιχθούν παράλληλα, για παράδειγμα σε ένα συρμάτινο σχήματος U.

Για στεγνή κατεργασία συνιστάται ένα πυκνό τύλιγμα πάνω σε χαρτόνι. Για ορισμένες υγρές κατεργασίες χωρίς την παρουσία άβαφων μαρτύρων μπορούν να χρησιμοποιηθούν τσιλέδες νήματος δεμένοι και στα δύο άκρα.

### **5.1.9 Ίνες σε ελεύθερη μορφή**

Ίνες σε μορφή χύμα υποβάλλονται σε δοκιμασία αφού χτενίσουν και συμπιεστούν σε βάττα.

### **5.1.10 Σύνθετα δοκίμια με χρήση 2 απλών μαρτύρων**

Αν το δοκίμιο είναι ύφασμα τοποθετείται μεταξύ των δυο μαρτύρων, ράβονται κατά μήκος μιας μικρότερης πλευράς , εκτός στην

περίπτωση κατά την οποία η δοκιμασία περιλαμβάνει μηχανική δράση οπότε το σύνθετο δοκίμιο ράβεται και από τις τέσσερις πλευρές.

#### **5.1.11 Σύνθετα δοκίμια χρησιμοποιώντας σύνθετο μάρτυρα**

Εάν το δοκίμιο είναι ύφασμα τοποθετείται με την όψη του σ' επαφή με το σύνθετο μάρτυρα και ράβεται κατά μήκος μίας μικρής πλευράς εκτός από την περίπτωση που ορισμένες μέθοδοι δοκιμασιών περιλαμβάνουν μηχανική δράση οπότε το σύνθετο δοκίμιο ράβεται κατά μήκος και των τεσσάρων πλευρών.

#### **5.1.12 Εγκλιματισμός**

Ιδιαίτερος εγκλιματισμός των δοκιμίων και των μαρτύρων που χρησιμοποιούνται μαζί με τα δοκίμια δεν είναι συνήθως αναγκαίος , αλλά δεν πρέπει να είναι ούτε υγρά ούτε πολύ ξηρά.

Για δοκιμασίες όπου διαφορές στη περιεχόμενη υγρασία των δοκιμίων ή των μαρτύρων μπορεί να επιρεάσουν τα αποτελέσματα , πρέπει τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα να βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες εγκλιματισμού δηλαδή σε ισορροπία υγρασίας με αέρα που έχει θερμοκρασία  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  και σχετική υγρασία  $65 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

### **5.2 Διαδικασία**

#### ΔΙΑΒΡΟΧΗ:

Κατά την διαβροχή των δοκιμίων λαμβάνεται ιδιαίτερη φροντίδα για την εξασφάλιση ομοιόμορφου κορεσμού.

Ιδιαίτερα όταν διαβρέχονται μάλλινα υφάσματα ή μαλλί , είναι αναγκαίο να βυθιστούν τα δοκίμια σε μαλακό απεσταγμένο ή

απιονισμένο νερό και είτε να πλαστούν με επιμέλεια με το χέρι ή με κάποιο μηχανικό μέσο , π.χ το πεπλατισμένο άκρο γυάλινης ράβδου , ή να τοποθετούν σε κάποιο κατάλληλο δοχείο , όπου θα εφαρμοστεί κενό με τη χρήση υδραεραντλίας ή παρόμοιας συσκευής.

Χρησιμοποιούμε 1) Διάλυμα σαπουνιού που περιέχει 5 gr σαπουνιού και 2 gr άνυδρου ανθρακικού νατρίου ανά λίτρο 2) δύο μάρτυρες ο καθένας διαστάσεων 10cm \*4cm . Ο πρώτος μάρτυρας πρέπει να είναι από το ίδιο είδος ινών , με το υλικό που εξετάζεται ή με τις ίνες που επικρατούν , αν πρόκειται για σύμμικτο υλικό. Ο δεύτερος μάρτυρας πρέπει να είναι κατασκευασμένος από τις ίνες που περιέχονται δεύτερες σε αναλογία. 3) Κλίμακες των γκρι για εκτίμηση της μεταβολής του χρωματισμού και του λεκιάσματος των μαρτύρων. 4) Δοκίμια σε μορφή υφάσματος τα οποία τοποθετούμε στους αντίστοιχους μάρτυρες και τα ράβουμε γύρω γύρω όλα μαζί οπότε σχηματίζεται ένα σύνθετο δοκίμιο.

Το σύνθετο δοκίμιο το τοποθετούμε σε ποτήρι ζέσης μαζί με διάλυμα σαπουνιού σε αναλογία 1:50 . Το πλένουμε για 30 min στους 60<sup>0</sup> βαθμούς και στη συνέχεια το ξεπλένουμε με άφθονο νερό και αφού ξηλώσουμε τις τρεις πλευρές του σύνθετου δοκιμίου το στεγνώνουμε. Τέλος βαθμολογούμε τα δοκίμια με τη βοήθεια της κλίμακας των γκρι.

### ΕΠΙΣΤΑΣΗ:

Για δοκιμασίες κατά τις οποίες τοποθετούνται στο υλικό σταγόνες νερού ή αντιδραστηρίου και η επιφάνεια τρίβεται με μια γυάλινη ράβδο για να εξασφαλιστεί η διείσδυση , πρέπει να λαμβάνονται φροντίδα να μη ανυψώνονται οι ίνες της επιφάνειας του υλικού , διότι διαφορετικά παρατηρείται μεταβολή στην ανάκλαση του φωτός και κατά συνέπεια στην εμφάνιση.

### ΔΙΑΒΡΟΧΗ ΜΕ ΑΥΞΗΣΗ ΜΑΖΑΣ 100% :

Όταν το υλικό πρόκειται να διαβρεχτεί για να συγκρατήσει μάζα λουτρού ίση με την δική του , μπορεί να διαβρεχτεί μέχρι πλήρους διαβροχής και ύστερα να πιεστεί μεταξύ δύο ελαστικών κυλίνδρων ή με ένα ελαστικό κύλινδρο πάνω σε γυάλινη πλάκα ή να φυγοκεντριθεί. Το στύψιμο με το χέρι δεν δίνει ομοιόμορφη διαβροχή.

Οι θερμοκρασίες δίνονται συνήθως σε βαθμούς κελσίου ( $^{\circ}\text{C}$ ) με όρια ανοχής  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  . Για αξιόπιστα αποτελέσματα είναι αναγκαίος ο συνεχής έλεγχος της θερμοκρασίας.

### **5.3 Αντοχή Χρωμάτων**

Επειδή η αντοχή του χρώματος εξαρτάται από το βάθος της απόχρωσης είναι απαραίτητο να καθιστούν πρότυπα βάθου αποχρώσεων , που χρησιμοποιούνται από τους κατασκευαστές των χρωμάτων. Βασική σειρά πρότυπων βάθους , αναφερόμενη ως 1/1 βάθος προσδιορισμού συνιστάται σε 10 αποχρώσεις και πρέπει να χρησιμοποιούνται όταν είναι δυνατόν.

### **5.4 Εκτίμηση της αντοχής χρωματισμού**

Η αντοχή του χρωματισμού εκτιμάται χωριστά για την αλλαγή χρωματισμού του δοκιμίου κατά την διαδικασία και χωριστά για το λέκιασμα του μάρτυρα. Τα δοκίμια και οι μάρτυρες ψύχονται μετά το στέγνωμα και πρέπει να αποκτήσουν την κανονική υγρασία πριν την



εκτίμηση , εκτός αν καθορίζονται διαφορετικά. Για την εκτίμηση αντοχής του χρωματισμού υπάρχουν οι ακόλουθες κατηγορίες :

*ΑΝΤΟΧΗ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΕ ΣΥΣΧΕΤΗΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΑΛΛΑΓΗ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ.*

*ΑΝΤΟΧΗ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΕ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟ ΜΕ ΤΟ ΛΕΚΙΑΣΜΑ.*

*ΑΠΛΟΙ ΕΛΕΓΧΟΙ ΧΡΩΜΑΤΙΚΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ.*

## **5.5 Συνθήκες παρατηρήσεως και φωτισμού για την εκτίμηση της αντοχής χρωματισμού**

Για την εκτίμηση της αντοχής χρωματισμού τοποθετούνται στο ίδιο επίπεδο και προσανατολίζονται κατά την ίδια κατεύθυνση ένα κομμάτι από το αρχικό υλικό και ένα κομμάτι δοκιμίου που έχει υποστεί τη διαδικασία ή ο αρχικός άβαφος μάρτυρας ο λεκιασμένος μάρτυρας.

Η κατάλληλη κλίμακα των γκρι , τοποθετείται δίπλα στο ίδιο επίπεδο. Για μεγαλύτερη ακρίβεια οι επιφάνειες που συγκρίνονται πρέπει να έχουν περίπου ίδιο μέγεθος και σχήμα . Οι επιφάνειες που πρόκειται να συγκριθούν φωτίζονται με βόρειο ηλιακό φως στο βόρειο ημισφαίριο και νότιο ηλιακό φως στο νότιο ημισφαίριο. Το φώς προσίπτει στις επιφάνειες με γωνία περίπου  $45^{\circ}$  και κατεύθυνση παρατηρήσεως περίπου κάθετη στο επίπεδο επιφανειών.

Βαθμίδα αντοχής	Διάφορα CIELAB	Ανοχή
5	0	$\pm 0,2$
(4-5)	0,8	$\pm 0,2$
4	1,7	$\pm 0,3$
(3-4)	2,5	$\pm 0,35$
3	3,4	$\pm 0,4$
(2-3)	4,8	$\pm 0,5$
2	6,8	$\pm 0,6$
(1-2)	9,6	$\pm 0,7$
1	13,6	$\pm 1$

### ΠΙΝΑΚΑΣ 13. Κλίμακα των γκρι και εκτίμηση της αλλαγής χρωματισμού

( Οι τιμές στην παρένθεση αντιστοιχούν στην κλίμακα των 9 βαθμίδων )

#### 5.6 Χρήση της κλίμακας

Τοποθετούνται ένα κομμάτι του αρχικού υφάσματος και το δοκίμιο που υπέστη τη δοκιμασία , στο ίδιο επίπεδο και κατά την ίδια κατεύθυνση. Τοποθετείται η κλίμακα των γκρι κοντά στο ίδιο επίπεδο. Το πεδίο γύρω από τα δοκίμια πρέπει να έχει ουδέτερο γκρι χρώμα ενδιάμεσο περίπου εκείνου που απεικονίζει τη βαθμίδα 1 και τη βαθμίδα 2 της κλίμακας των γκρι.

Οι επιφάνειες φωτίζονται με βόρειο φώς στο βόρειο ημισφαίριο και με νότιο φώς στο νότιο ημισφαίριο. Συγκρίνονται οι ορατές διαφορές μεταξύ του αρχικού υφάσματος και του υφάσματος που υπέστη τη δοκιμασία σε σχέση με τους διάφορους βαθμούς της κλίμακας των γκρι.

Εάν χρησιμοποιείται η κλίμακα των 5 βαθμίδων , ο βαθμός της αντοχής του δοκιμίου αντιστοιχεί με εκείνο τον αριθμό της κλίμακας των γκρι που έχει ίση χρωματική διαφορά σε μέγεθος προς τη χρωματική διαφορά μεταξύ του αρχικού υφάσματος και των δοκιμίων που υπέστησαν τη δοκιμασία. Εάν η τελευταία χρωματική διαφορά εκτιμάται ότι βρίσκεται πλησιέστερα προς την υποθετική αντίθεση που βρίσκεται στο ενδιάμεσο μεταξύ δύο ζευγών παρά προς το καθένα από τα δύο , δίνεται η ενδιάμεση τιμή π.χ. 4-5 ή 2-3. Βαθμός 5 δίνεται μόνο όταν δεν υπάρχει καμία διαφορά μεταξύ του δοκιμίου που υπέστη τη δοκιμασία και του αρχικού υφάσματος. Εάν χρησιμοποιείται η κλίμακα των 9 βαθμίδων , ο βαθμός αντοχής του δοκιμίου αντιστοιχεί με το βαθμό εκείνο της κλίμακας των γκρι που έχει χρωματική διαφορά μεταξύ του αρχικού υφάσματος και του δοκιμίου που υπέστη τη δοκιμασία . Βαθμός 5 δίνεται μόνο όταν δεν υπάρχει καμία διαφορά μεταξύ του αρχικού υφάσματος του δοκιμίου που υπέστη τη δοκιμασία.

<b>ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΤΙΜΗ</b>	<b>ΣΗΜΑΣΙΑ</b>	
Αντίθεση αντιχούσα στις παρακάτω βαθμίδες της κλίμακας των γκρι	Χαρακτήρας της μεταβολής	
3	Βαθμός 3	Απώλεια στο βάθος του χρώματος μόνο
3 προς κόκκινο	Βαθμός 3	Ασήμαντη απώλεια βάθους αλλά το χρώμα έγινε πιο κόκκινο
3 πιο αδύνατο προς κίτρινο	Βαθμός 3	Απώλεια στο βάθος και μεταβολή του τόνου
3 πιο αδύνατο προς μπλέ	Βαθμός 3	Απώλεια στο βάθος και μεταβολή του τόνου και της λαμπρότητας
4-5 προς κόκκινο	Ενδιάμεσο μεταξύ 4-5	Ασήμαντη απώλεια βάθους το χρώμα γίνεται ελαφρώς πιο κόκκινο

**Πίνακας 14. Περιγραφή των αλλαγών χρωματισμού κατά τις δοκιμασίες αντοχής χρώματος**

Βαθμίδα αντοχής	Διαφορά CIELAB	Ανοχή
5	0	$\pm 0,2$
(4-5)	2,3	$\pm 0,3$
4	4,5	$\pm 0,3$
(3-4)	6,8	$\pm 0,4$
3	9	$\pm 0,5$
(2-3)	12,8	$\pm 0,7$
2	18,1	$\pm 1$
(1-2)	25,6	$\pm 1,5$
1	36,2	$\pm 2$

### Πίνακας 15. Κλίμακα των γκρι και εκτίμηση λεκιάσματος

(Οι τιμές των παρανθέσεων αντιστοιχούν στην κλίμακα των 9 βαθμίδων)

#### 5.7 Αντοχή χρωματισμών στο πλύσιμο

##### APXH :

Ένα δοκίμιο από το υλικό που εξετάζεται , σε επαφή με δυο μάρτυρες , αναδεύεται μηχανικά μέσα σε διάλυμα σαπουνιού για καθορισμένο χρόνο και σε καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας. Στη συνέχεια ξεπλένεται και στεγνώνεται.

Η μεταβολή του χρωματισμού του δοκιμίου και το λέκιασμα των ματρώρων εκτιμάται με τη βοήθεια της πρότυπης κλίμακας των γκρι.

## 5.8 Συμπεράσματα

Τα δείγματα προέρχονται από 5 πειράματα τα οποία πραγματοποιήσαμε με σκοπό τον υπολογισμό της αντοχής της κλίμακας του γκρι των δοκιμίων και των ματρήρων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας παρατήθονται στον παρακάτω πίνακα :

Βαθμολόγηση των Δειγμάτων με τον πίνακα των Γκρι :

Δοκίμιο μικρό	1ος μάρτυρας	2ος μάρτυρας
Βαμβάκι Reactive Black CN	3 4	4 5
Βαμβάκι Reactive Black WNN	2 3	4

Αποδεκτές τιμές αντοχής χρώματος θεωρούνται αυτές οι οποίες , στην κλίμακα του γκρι βαθμολογούνται από τα 3 και πάνω.

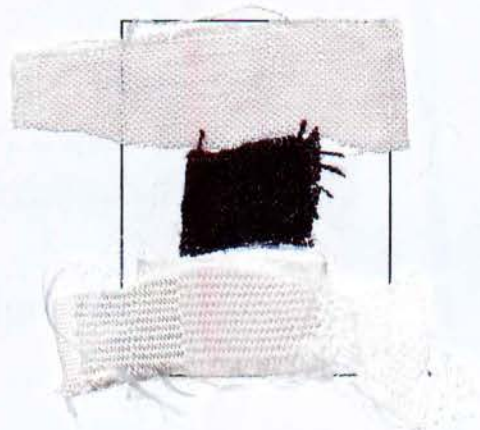
### ΔΕΙΓΜΑΤΑ

WNN



[12]

CN



## Βιβλιογραφία

- [1] Σημειώσεις Θεωρίας <<Χημείας Χρωμάτων>>, Ι.Γ. Καράλη, Αθήνα 2000, ΤΕΙ Πειραιά, Τμήμα Κλωστοϋφαντουργίας
- [2] Βιβλίο Colour Index Τεύχη 1-9, Ευγενίδιος Βιβλιοθήκη
- [3] [www.sigmaaldrich.com/ProductDetaildo?/G133GR89696.fumaratesaltsolid](http://www.sigmaaldrich.com/ProductDetaildo?/G133GR89696.fumaratesaltsolid)
- [4] [www.sigmaaldrich.com/ProductDetaildo?/ReactiveYellow2/3G-P](http://www.sigmaaldrich.com/ProductDetaildo?/ReactiveYellow2/3G-P)
- [5] [www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetaildo?/306452/ReactiveBlack5Dyecontent55%](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetaildo?/306452/ReactiveBlack5Dyecontent55%)
- [6] <http://www.chinachemqd.com/e-cp-reactive1.htm>
- [7] [www.jinjidy.com/eproduct1.asp/taixingJINJIDyestuffCo.Ltd](http://www.jinjidy.com/eproduct1.asp/taixingJINJIDyestuffCo.Ltd)
- [8,9] [www.ChinasuperChem.com/product\\_detail.asp?id=226](http://www.ChinasuperChem.com/product_detail.asp?id=226)
- [10] <<Στοιχεία Γενικής Θεωρίας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του κλωστοϋφαντουργικού αζωχρώματος Reactive Black 5 παρουσία οξειδίων ημιαγωγών>>, Πτυχιακή εργασία Δ. Χατζή, Εισηγητές Dr. Χ. Μπούσιας, Γ. Τόσκας
- [11] Σημειώσεις εργαστηρίου Βαφικής Εξευγενισμού & Φινιρίσματος, Αθηνά Εφεντάκη
- [12] Σημειώσεις Θεωρίας Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων Κλωστοϋφαντουργίας>>, Δημήτριος Γεωργίου, ΤΕΙ Πειραιά, τμήμα Κλωστοϋφαντουργίας, Αθήνα 2008
- [13] Εργαστηριακή έρευνα στα Χρωματογραφία Τριπόλεως