

ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ

Μαριάνθη Σ. Αγγελή¹ και Ιωάννης Δ. Μαναριώτης²

*Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Πατρών, 265 04 Ρίο, Πάτρα, Ελλάδα*
E-mail: ¹civ6589@upnet.gr, ²idman@upatras.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι συνθετικές χρωστικές στα βιομηχανικά απόβλητα αποτελούν σημαντική πηγή ρύπανσης. Οι χρωστικές ενώσεις έχουν ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η βαφή υφασμάτων, η εκτύπωση χαρτιού και τα πλαστικά. Για την απομάκρυνση των δύσκολα διασπάσιμων χρωστικών έχει χρησιμοποιηθεί η προσρόφηση, η οζόνωση, η φωτοκατάλυση και οι υπέρηχοι, ενώ η βιολογική επεξεργασία δεν είναι αρκετά αποδοτική. Τα τελευταία χρόνια έχει αποδειχθεί ότι οι υπέρηχοι είναι μία υποσχόμενη διεργασία για τη διάσπαση δύσκολα αποδομούμενων οργανικών ρύπων. Αρκετοί ερευνητές έχουν εξετάσει τη διάσπαση των χρωστικών με υπέρηχους ή και σε συνδυασμό με άλλες διεργασίες οξείδωσης, όπως το αντιδραστήριο Fenton και η φωτόλυση.

Στην παρούσα μελέτη μελετήθηκε η διάσπαση του μπλε του μεθυλενίου (MB) με δύο συστήματα υψηλής συχνότητας υπέρηχων. Στο πρώτο σύστημα εξετάστηκαν τρεις συχνότητες 582, 862 και 1142 kHz με όγκο διαλύματος 500 mL. Στο δεύτερο σύστημα εξετάστηκαν συχνότητες 1630 και 2412 kHz και ο αντιδραστήρας λειτούργησε με όγκους δείγματος 50, 100 και 200 mL. Η ηχοβόλιση διήρκεσε 2 h και η αρχική συγκέντρωση MB κυμάνθηκε από 5 έως 20 mg/L. Επίσης, εξετάστηκε η προσθήκη ιόντων Fe^{+2} στο διάλυμα.

Η αφαίρεση του MB ήταν καλύτερη στη χαμηλότερη συχνότητα που εξετάστηκε με κάθε σύστημα. Η προσθήκη σιδήρου σε συγκεντρώσεις 4 και 8 mg Fe^{+2} /L οδήγησε σε καλύτερη απόδοση. Τέλος, εξετάστηκε η κινητική της αφαίρεσης MB εφαρμόζοντας μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης.

REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING HIGH FREQUENCY ULTRASOUND WAVES

Marianthi S. Angeli¹ and Ioannis D. Manariotis²

*Environmental Engineering Laboratory, Department of Civil Engineering,
University of Patras, 265 04, Patras, Greece*
E-mail: ¹civ6589@upnet.gr, ²idman@upatras.gr

ABSTRACT

Synthetic dyes find various industrial applications such as textile dyeing, paper printing and plastics, and constitute a significant water pollution source. Adsorption, ozonation, photo-catalysis and ultrasonic irradiation have been investigated for the removal of recalcitrant dyes. Conventional biological treatment is not so effective for the removal of dyes. In recent years, ultrasonic irradiation has been shown to be a promising process for the degradation of recalcitrant organic pollutants. Several researchers have examined the effect of ultrasound on the mineralization of dyes, occasionally combined with other oxidation processes such as Fenton or photolysis.

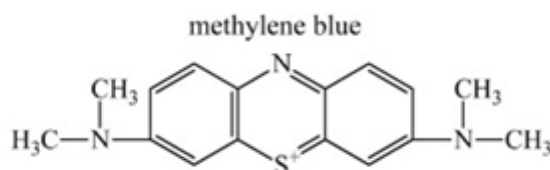
In the present study, the decolorization of methylene blue (MB) was investigated using two high frequency ultrasound irradiation systems. In the first system three frequencies were tested (582, 862 and 1142 kHz) with a liquid volume of 500 mL. The second system operated at frequencies of 1630 and 2412 kHz with liquid volume of 50, 100 and 200 mL. The samples were sonicated for 2 h and the initial concentration of MB ranged from 5 to 20 mg/L. Furthermore, the addition of Fe^{+2} in the solution was examined. MB removal was better at the lowest frequency tested in both systems. The addition of Fe^{+2} in the solution at concentrations of 4 and 8 mg Fe^{+2} /L resulted in better performance. The experimental results were analysed by first and second order kinetic models.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υγρά απόβλητα που παράγονται από τη βιομηχανία αποτελούν σημαντική πηγή ρύπανσης. Μπορούν μάλιστα να έχουν επιπτώσεις στην ποιότητα του πόσιμου νερού και να επιδεινώσουν την απώλεια της βιοποικιλότητας. Οι κυριότεροι ρύποι του νερού είναι τα φυτοφάρμακα όπως παρασιτοκτόνα, εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα, τα πετρελαιοειδή, τα βαρέα μέταλλα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι χρωστικές ουσίες. Στη σύγχρονη εποχή, οι συνθετικές χρωστικές ουσίες αποτελούν ένα βασικό ρύπο των υδάτων που προέρχονται από βιομηχανικές δραστηριότητες και καταλήγουν σε υδάτινους αποδέκτες. Οι χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνται για βαφή υφασμάτων, μεταλλικών επιφανειών, υφασμάτων και διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων (Ghodbane and Hamdaoui, 2009).

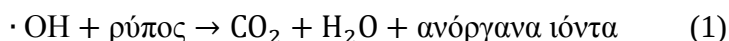
Η χρήση των υπερήχων για την αφαίρεση δύσκολα διασπάσιμων οργανικών ρύπων είναι μία τεχνική σε ανάπτυξη και είναι πολλά υποσχόμενη τα τελευταία χρόνια, καθώς μετατρέπει αποτελεσματικά τους οργανικούς ρύπους σε λιγότερο τοξικές ενώσεις (Matouq et al., 2014). Ρύποι όπως οι περισσότερες χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα, δεν διασπώνται αποτελεσματικά με συμβατικές μεθόδους, όπως η βιο-αποδόμηση ή άλλες διαδικασίες οξειδωσης. Οι συνθετικές χρωστικές συχνά είναι τοξικές και καρκινογόνες, ενώ η διάθεσή τους στους υδάτινους αποδέκτες έχει επιβλαβείς συνέπειες για τον άνθρωπο και το φυσικό περιβάλλον (Lan et al., 2013; Siddique et al., 2014).

Το μπλε του μεθυλενίου (MB) είναι μία κατιονική χρωστική με ποικίλες εφαρμογές, όπως ο χρωματισμός του χαρτιού, η βαφή μαλλιών, βαμβακερών και ξύλου. Επίσης, χρησιμοποιείται ως φάρμακο και για χρώση μικροοργανισμών στη βιολογία. Είναι μία ετεροκυκλική χημική ένωση με μοριακό τύπο $C_{16}H_{18}N_3SCl$ και συντακτικό τύπο που φαίνεται στο Σχήμα 1. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι μία στερεή άοσμη σκούρα πράσινη σκόνη η οποία διαλυόμενη στο νερό δίνει διάλυμα μπλε χρώματος. Παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1876 από το Γερμανό χημικό Heinrich Caro (1834-1910). Χρώματα όπως το μπλε του μεθυλενίου δεν διασπώνται αποτελεσματικά με τη συμβατική βιολογική επεξεργασία. Οι προχωρημένες μέθοδοι οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes ή AOPs) εφαρμόζονται για την αφαίρεση ρύπων που περιέχουν οργανικές ενώσεις που δεν είναι βιοδιασπώμενες. Συνήθεις προχωρημένες μέθοδοι οξειδωσης είναι το όζον, η οξείδωση με βάση το σίδηρο (Fenton) και οι υπέρηχοι. Οι AOPs ορίζονται ως οι διαδικασίες με τις οποίες παράγονται ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$) σε επαρκείς ποσότητες για να οξειδώσουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών χημικών στα λύματα. Οι ρίζες υδροξυλίου είναι ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες με υψηλό δυναμικό οξείδωσης ($E^0 = +2.80$ V), το οποίο είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό άλλων οξειδωτικών όπως το υπεροξείδιο υδρογόνου, τα υπερμαγγανικά ιόντα κ.ά. Στην οξείδωση με υπέρηχους οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται λόγω της σπηλαιώσης που συμβαίνει (Cai et al., 2015; Wu et al., 1999;



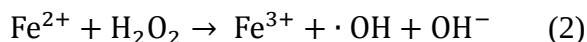
Σχήμα 1: Δομή του μπλε του μεθυλενίου (Yang et al., 2014)

Chakma et al., 2015). Η σπηλαιώση είναι ο σχηματισμός, η ανάπτυξη και η απότομη κατάρρευση φυσαλίδων αέρα μέσα στον όγκο του υγρού σε κλάσματα του δευτερολέπτου. Η διάσπαση της χρωστικής με υπερήχους λαμβάνει χώρα σε τρεις διαφορετικές περιοχές: (α) μέσα στις φυσαλίδες αέρα που καταρρέουν, (β) στη διεπιφάνεια ανάμεσα στις φυσαλίδες και το υγρό και (γ) στο κύριο σώμα του υγρού (Suslick, 1994; Manariotis et al., 2011; Kobayashi et al., 2014). Η αντίδραση των ριζών υδροξυλίου με τους οργανικούς ρύπους μπορεί να παρασταθεί με την ακόλουθη σχέση (Yang et al., 2014):

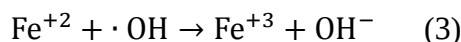


Σύμφωνα με τη μελέτη των Yang et al. (2014), όταν η συχνότητα του υπερήχου ήταν χαμηλή, το φαινόμενο της σπηλαιώσης (δημιουργία και κατάρρευση φυσαλίδων) και η μεταφορά μάζας ενισχύθηκαν με την αύξηση της συχνότητας. Ωστόσο, η περαιτέρω αύξηση μείωνε την ακτίνα δράσης των φυσαλίδων και αποδυνάμωνε την ένταση της σπηλαιώσης, οδηγώντας σε εξασθένηση του ρυθμού αφαίρεσης του οργανικού άνθρακα. Σε μεγάλες συχνότητες, οι κύκλοι σχηματισμού και κατάρρευσης φυσαλίδων είναι πολύ σύντομοι, δηλαδή ο χρόνος είναι πολύ μικρός για να μπορέσει μία φυσαλίδα να αναπτυχθεί μέχρι ένα επαρκές μέγεθος, ώστε να διασπάσει αποτελεσματικά το διάλυμα.

Η οξείδωση με βάση το σίδηρο, ή διεργασία Fenton, είναι μία προηγμένη μέθοδος οξείδωσης που εφαρμόζεται για τη διάσπαση του μπλε του μεθυλενίου ή άλλων χρωστικών. Η μέθοδος αυτή είναι αποτελεσματική καθώς παράγονται ρίζες υδροξυλίου σε μεγάλη ποσότητα. Χρησιμοποιείται συχνά συνδυαστικά με υπερήχους, όπως και στη συγκεκριμένη εργασία. Στη διεργασία Fenton λαμβάνει χώρα η αντίδραση (Chakma et al., 2015; Siddique et al., 2014):



Αξίζει να σημειωθεί ότι το H_2O_2 με το οποίο αντιδρούν τα ιόντα Fe^{2+} σχηματίζεται με την επανένωση ριζών $\cdot\text{OH}$ ή ριζών $\cdot\text{OOH}$ που έχουν προκύψει με την πυρόλυση των υδρατμών από τον υπερήχο μέσα στο διάλυμα (Lan et al., 2013; Ghodbane and Hamdaoui, 2009). Επίσης, ο ρυθμός της Fenton process μειώνεται όσο λιγοστεύουν τα ιόντα Fe^{2+} , διότι τα ιόντα Fe^{3+} μετατρέπονται αργά πάλι σε Fe^{2+} (Weng and Huang, 2015). Σε μία επεξεργασία χρωστικής με τη μέθοδο της οξείδωσης με σίδηρο, πρέπει να προστίθενται κατάλληλη ποσότητα ιόντων Fe^{2+} , γιατί πάνω από μία ορισμένη τιμή, τα επιπλέον ιόντα Fe^{2+} αντιδρούν με τα $\cdot\text{OH}$ που χρειάζονται για τη διάσπαση της χρωστικής. Έτσι ο ρυθμός διάσπασης του ρύπου μειώνεται (Siddique et al., 2014):



Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της χρήσης υπερήχων για την αφαίρεση της συνθετικής χρωστικής ουσίας μπλε του μεθυλενίου από υδατικά διαλύματα. Για καλύτερα αποτελέσματα αφαίρεσης της χρωστικής δοκιμάστηκε συμπληρωματικά η προσθήκη ιόντων σιδήρου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή υπερήχων Meinhardt για όγκο διαλύματος 500 mL και συχνότητες κυμάτων 582, 862 και 1142 kHz, και σε συσκευή υπερήχων HONDA σε συχνότητες 1630 και 2412 kHz, για όγκο διαλύματος 50, 100 και 200 mL. Δοκιμάστηκαν τρεις αρχικές συγκεντρώσεις MB στα υδατικά διαλύματα των 5, 10 και 20 mg/L.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Διάταξη υπερήχων Meinhardt Ultraschalltechnik

Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα υπερήχων (Meinhardt Ultraschalltechnik, Leipzig, Germany) που αποτελείται από ένα αισθητήρα τιτανίου διαμέτρου 75 mm που επιλέχθηκε να λειτουργεί σε συχνότητες 582, 862 και 1142 kHz, μία γεννήτρια συχνοτήτων και έναν ενισχυτή. Το σύστημα έχει δυνατότητα επιλογής της ισχύος και η μέγιστη ισχύς είναι 200 W. Η ένταση της ισχύος που επιλέχθηκε ήταν 133 και 167 W. Ο αισθητήρας τιτανίου είναι τοποθετημένος στη βάση ενός κυλινδρικού γυάλινου αντιδραστήρα όγκου 2 L με διπλά τοιχώματα που επιτρέπουν την κυκλοφορία του νερού για ψύξη. Ο ρόλος του νερού ψύξης είναι πολύ σημαντικός καθώς εμποδίζει την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος. Στον αντιδραστήρα τοποθετείται το υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου (MB) όγκου 500 mL. Στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα υπάρχει μία οπή δειγματοληψίας και το δείγμα λαμβάνεται με σύριγγα. Κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος, δείγμα όγκου 5 mL λαμβανόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα (0, 15, 30, 45, 60, 90 και 120 min). Η συγκέντρωση του MB στα δείγματα προσδιοριζόταν στο τέλος κάθε πειράματος.

2.2 Διάταξη υπερήχων Honda

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν αισθητήρες υπερήχων της εταιρείας Honda Electronics Co., Ltd., Japan, με συχνότητα 1630 kHz (HM-1630). Ο αισθητήρας HM-1630 προσαρμόστηκε σε βάση από Teflon και τοποθετήθηκε στο κάτω μέρος ενός κυλίνδρου από γυαλί με ύψος 32 cm, εσωτερική διάμετρο 3,8 cm και πάχος τοιχώματος 2 mm. Κατάλληλος όγκος (50, 100 ή 200 mL) διαλύματος MB μεταφερόταν στον κύλινδρο. Για την αποφυγή της ανάπτυξης υψηλών θερμοκρασιών από την ηχοβόλση του διαλύματος, τοποθετήθηκε περιμετρικά του κυλίνδρου πλαστικός σωλήνας διαμέτρου 5 mm από τη βάση του κυλίνδρου μέχρι λίγο πιο κάτω από τη μέση του ύψους του. Μέσα από αυτό το λεπτό σωλήνα διερχόταν νερό σταθερής θερμοκρασίας που προερχόταν από σύστημα ψύξης νερού (Recirculating cooler, Model F250, Julabo GmbH, Germany). Η θερμοκρασία του νερού ψύξης ρυθμίστηκε στους 10°C και το νερό ψύξης τροφοδοτούταν στους 2 κυλίνδρους που ήταν συνδεδεμένοι σε σειρά. Τα δείγματα λαμβάνονταν με σιφόνιο υάλου από το πάνω μέρος του κυλίνδρου, προσδιοριζόταν η απορρόφηση σε φασματοφωτόμετρο (Specord 210, Analytik jena, Γερμανία) στα 610 και 660 nm και μετά τη μέτρηση επιστρέφονταν στον κύλινδρο.

2.3 Προετοιμασία διαλυμάτων

Αρχικά παρασκευάστηκε ένα διάλυμα MB ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$) συγκέντρωσης 2000 mg/L της εταιρείας Alfa Aesar, GmbH & Co KG, Germany. Από το αρχικό αυτό διάλυμα παρασκευάστηκαν τα διαλύματα των 5, 10 και 20 mg/L που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα. Το διάλυμα $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ που χρησιμοποιήθηκε περιείχε 1 g Fe^{+2}/L .

2.5 Κινητική

Στην παρούσα εργασία, για την αφαίρεση του MB με υπερήχους τα πειραματικά αποτελέσματα αναλύθηκαν με κινητική πρώτης τάξης. Για κάθε πείραμα προσδιορίστηκε ο χρόνος ημίσειας συγκέντρωσης ($t_{1/2}$, min):

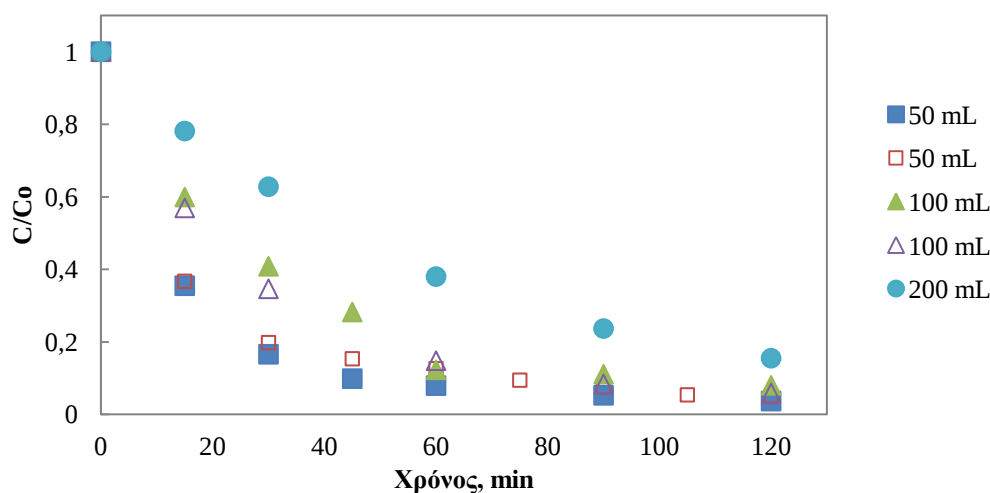
$$t_{(1/2)} = \frac{0,693}{k_1} \quad (4)$$

όπου k_1 η σταθερά διάσπασης πρώτης τάξης (min^{-1}).

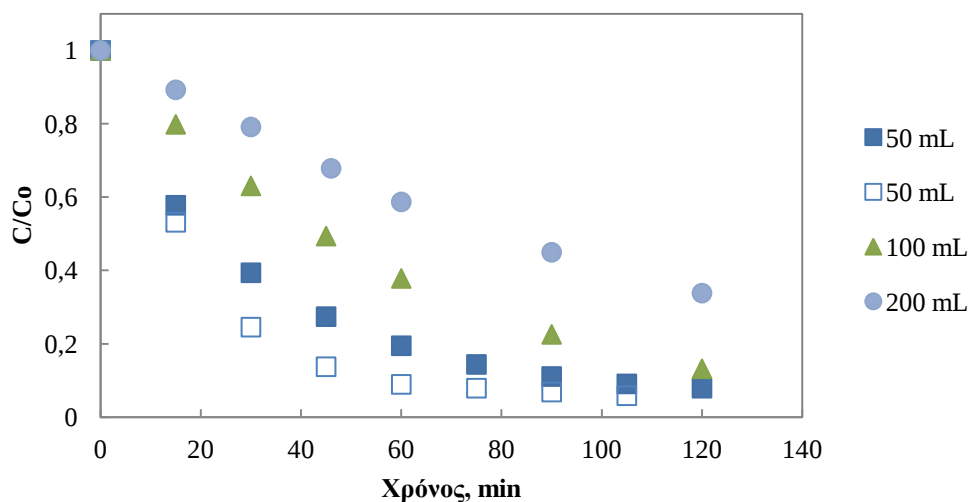
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 ΗΧΟΒΟΛΙΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟ HONDA HM-1630

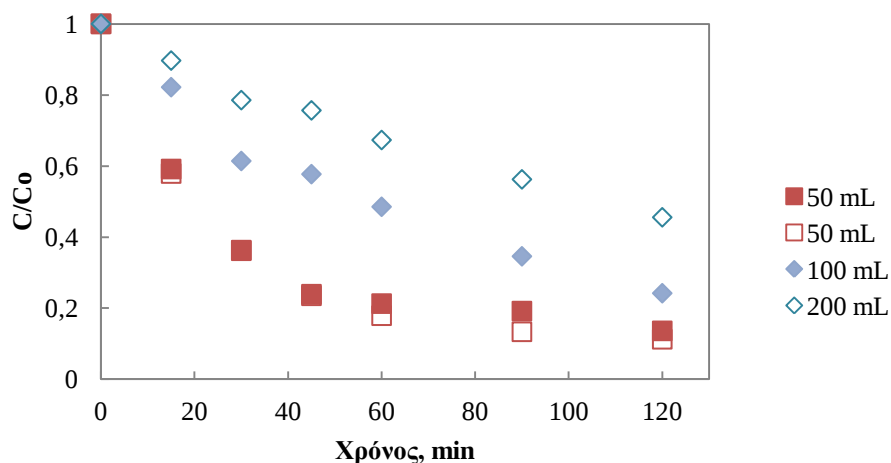
Η επίδραση του όγκου του διαλύματος για αρχική συγκέντρωση MB 5 mg/L και διαφορετικό όγκο διαλύματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Παρατηρούμε ότι όσο μικρότερος είναι ο όγκος ενός διαλύματος τόσο πιο μεγάλη είναι η αφαίρεση του MB. Η αφαίρεση MB ήταν 95 έως 96, 92 έως 94 και 85% για αρχικό όγκο διαλύματος 50, 100 και 200 mL, αντίστοιχα. Συνεπώς, η αύξηση του όγκου ενός διαλύματος ρύπου που πρόκειται να ηχοβολιστεί με υπέρηχο οδηγεί σε μικρότερη αφαίρεσή του. Η επίδραση του όγκου του διαλύματος για αρχική συγκέντρωση MB 10 mg/L παρουσιάζεται στο Σχήμα 3. Η αφαίρεση του MB είναι 90 έως 95, 87 και 66% για όγκο διαλύματος 50, 100 και 200 mL, αντίστοιχα. Η επίδραση του όγκου του διαλύματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 3. Η αφαίρεση του MB για αρχική συγκέντρωση 20 mg/L είναι 86 έως 89, 76 και 55% για όγκο διαλύματος 50, 100 και 200 mL, αντίστοιχα.



Σχήμα 2: Επίδραση του όγκου του διαλύματος στην αφαίρεση του MB με χρήση του υπερήχου HONDA HM-1630 για αρχική συγκέντρωση MB 5mg/L.



Σχήμα 3: Επίδραση του όγκου του διαλύματος στην αφαίρεση του MB με χρήση του υπερήχου HONDA HM-1630 για αρχική συγκέντρωση 10 mg/L.

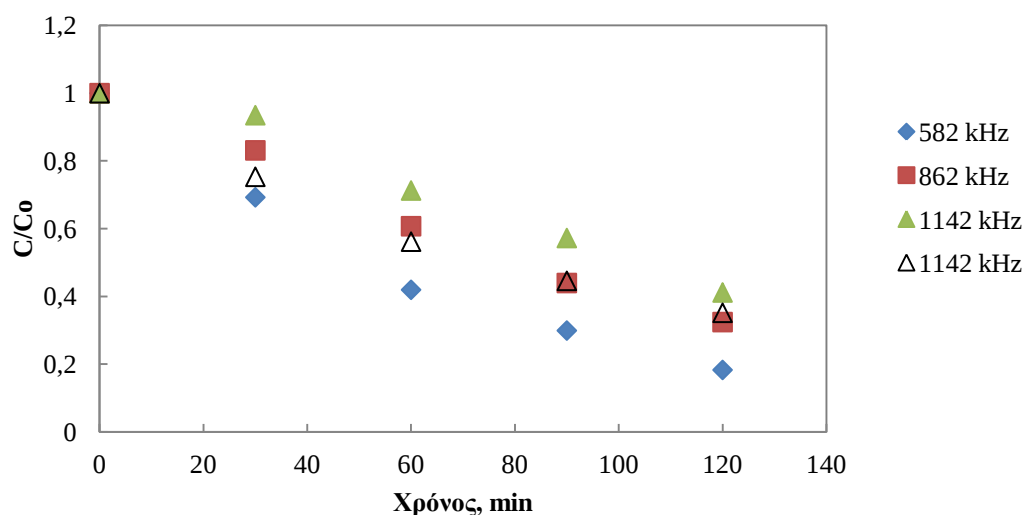


Σχήμα 4: Επίδραση του όγκου του διαλύματος στην αφαίρεση του MB με χρήση του υπερήχου HONDA HM-1630 για αρχική συγκέντρωση 20 mg/L.

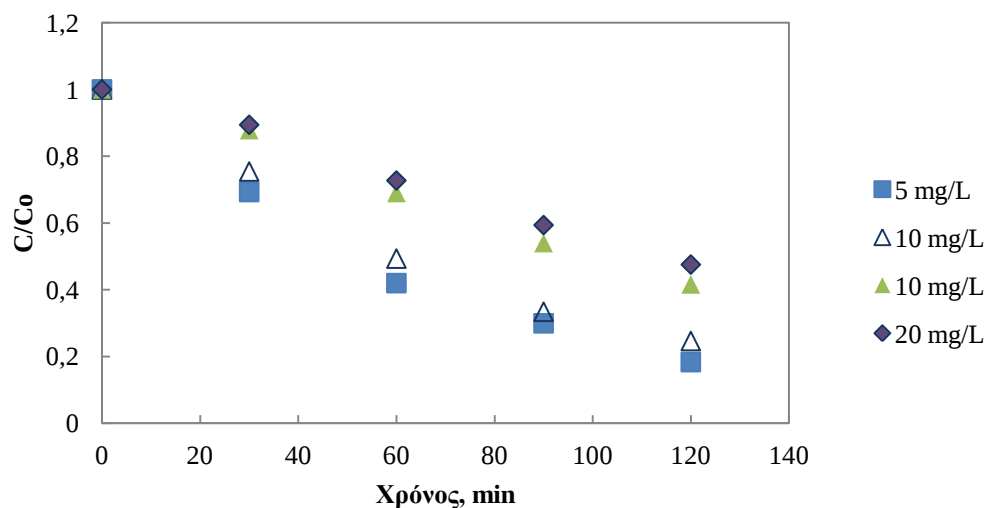
4.2 ΗΧΟΒΟΛΙΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟ ΜΕΙΝΗΑΡΔΤ

Η επίδραση της συχνότητας του υπερήχου στην αφαίρεση του MB για αρχική συγκέντρωση MB 5 mg/L και όγκο διαλύματος 500 mL παρουσιάζεται στο Σχήμα 5. Η συγκέντρωση του MB στα παραπάνω διαλύματα είναι 5 mg/L, ενώ η ένταση του υπερήχου Meinhardt είναι στα 133 W. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση μειώνεται πιο απότομα στη συχνότητα 582 kHz του υπερήχου, όπου το ποσοστό αφαίρεσης του MB είναι 82%, ενώ για συχνότητα 862 kHz το ποσοστό αφαίρεσης είναι 68%. Για συχνότητα 1142 kHz, το τελικό ποσοστό αφαίρεσης του MB είναι 59 έως 65%. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι οι μεγαλύτερες συχνότητες των 582 kHz που επιλέχθηκαν είχαν μικρότερη αποτελεσματικότητα σε σχέση με τα 582 kHz.

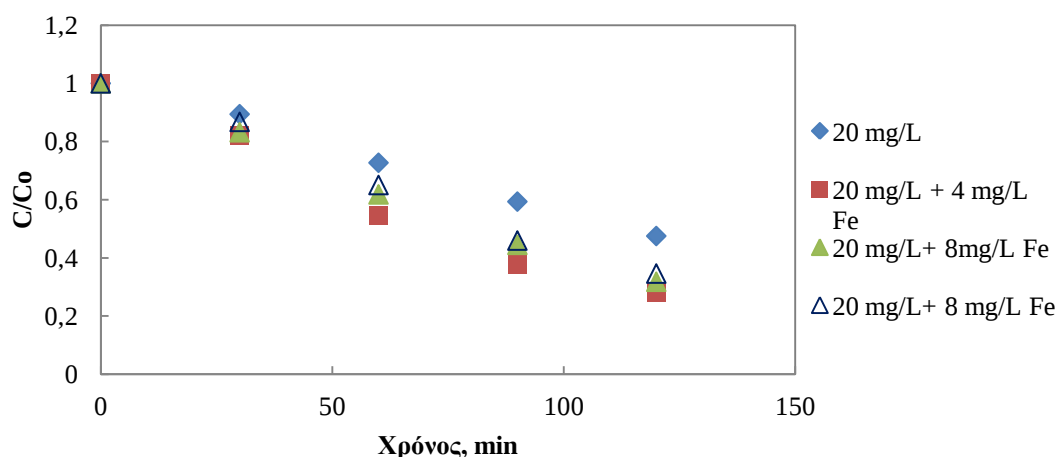
Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην αφαίρεση του MB σε συχνότητα υπερήχου 582 kHz παρουσιάζεται στο Σχήμα 6. Η μεταβολή της συγκέντρωσης επηρεάζει την αφαίρεση MB. Συνήθως η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των ρύπων ελαττώνει την αποδοτικότητα των υπερήχων. Στο πείραμα με τη μικρότερη συγκέντρωση MB (5 mg/L), παρουσιάζεται η μεγαλύτερη αφαίρεση της χρωστικής, σε ποσοστό 82% και ο ρυθμός αφαίρεσης είναι πιο απότομος. Για αρχική συγκέντρωση 10 και 20 mg/L η αφαίρεση MB ήταν 75 έως 59 και 52%, αντίστοιχα.



Σχήμα 5: Επίδραση της συχνότητας του υπερήχου Meinhardt στην αφαίρεση του MB για σταθερή ένταση 133 W, αρχική συγκέντρωση 5 mg/L και όγκο διαλύματος 500 mL.



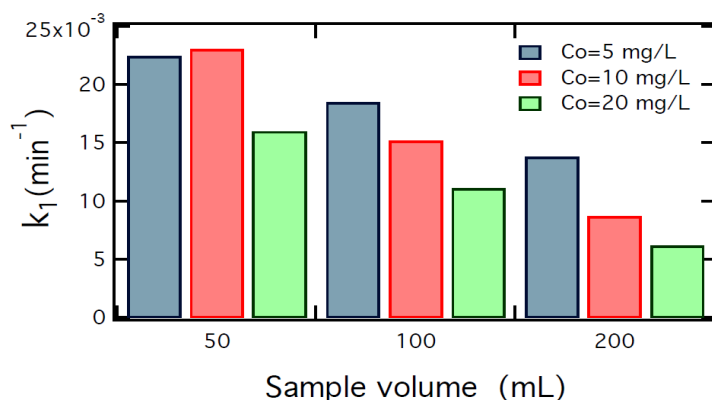
Σχήμα 6: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην αφαίρεση του MB σε συχνότητα υπερήχου 582 kHz και έντασης 133 W σε όγκο διαλύματος 500 mL.



Σχήμα 7: Επίδραση της προσθήκης ιόντων σιδήρου στην αφαίρεση του MB σε συχνότητα υπέρηχου 582 kHz, ένταση 133W, αρχική συγκέντρωση 20 mg/L και όγκο 500 mL.

Η επίδραση της προσθήκης ιόντων σιδήρου στην αφαίρεση του MB σε συχνότητα υπέρηχου 582 kHz για αρχική συγκέντρωση 20 mg/L παρουσιάζεται στο Σχήμα 7. Η προσθήκη του Fe^{+2} σε κατάλληλη συγκέντρωση στο διάλυμα βελτιώνει την αφαίρεση MB. Στο πείραμα χωρίς προσθήκη σιδήρου η αφαίρεση MB ήταν 52%. Στο πείραμα με προσθήκη 4 mg/L Fe^{+2} παρουσιάζονται τα καλύτερα αποτελέσματα με ποσοστό αφαίρεσης 72% και γρηγορότερο ρυθμό διάσπασης. Η αύξηση της συγκέντρωσης σιδήρου σε 8 mg/L Fe^{+2} δεν οδήγησε σε μεγαλύτερη αφαίρεση MB (65 έως 68%) και ήταν λιγότερο αποτελεσματική σε σχέση με τα 4 mg/L. Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η προσθήκη ιόντων Fe^{+2} πάνω από μία ορισμένη τιμή δεν ωφελεί στην αφαίρεση μίας χρωστικής, αντίθετα μειώνει το ρυθμό αφαίρεσής της, διότι τα ιόντα Fe^{+2} οξειδώνουν τις απαραίτητες για τη διάσπαση του ρύπου ρίζες $\cdot\text{OH}$ (βλέπε Εξ. 3).

Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται η επίδραση του όγκου και της συγκέντρωσης του διαλύματος MB στην σταθερά διάσπασης εφαρμόζοντας κινητική πρώτης τάξης. Η τιμή της σταθεράς διάσπασης μειώθηκε τόσο με την αύξηση της συγκέντρωσης με σταθερό όγκο όσο και με την αύξηση του όγκου με σταθερή συγκέντρωση. Η μεγαλύτερη τιμή παρατηρήθηκε για όγκο 50 mL και συγκέντρωση MB 10 mg/L ($0,0255 \text{ min}^{-1}$) και η μικρότερη για όγκο 200 mL και συγκέντρωση 20 mg/L ($0,0062 \text{ min}^{-1}$).



Σχήμα 8: Επίδραση του όγκου και της συγκέντρωσης του διαλύματος MB στην σταθερά διάσπασης πρώτης τάξης με υπέρηχο Honda και συχνότητα 1630 kHz.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Cai, M.Q., Wei, X.Q., Song, Z.J., Jin, M.C., 2015. Decolorization of azo dye Orange G by aluminum powder enhanced by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*,22,167-173.doi:10.1016/j.ultsonch.2014.06.023

Chakma, S., Das, L., Moholkar, V.S., 2015. Dye decolorization with hybrid advanced oxidation processes comprising sonolysis/Fenton-like/photo-ferrioxalate systems: A mechanism investigation. *Separation and Purification Technology*,156,596-607.doi:10.1016/j.seppur.2015.10.055

Ghodbane, H., Hamdaoui, O., 2009. Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16,593-598.doi:10.1016/j.ultsonch.2008.11.006

Kobayashi, D., Honma, C., Matsumoto, H., Takahashi, T., Kuroda, C., Otake, K., Shono, A., 2014. Kinetics analysis for development of a rate constant estimation model for ultrasonic degradation reaction of a methylene blue. *Ultrasonics Sonochemistry*,21,1489-1495. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.12.022

Lan, R.-J., Li, J.-T., Chen, B.-H., 2013. Ultrasonic Degradation of Fuchsin Basic in Aqueous Solution: Effects of Operating Parameters and Additives, *Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Photoenergy*, Volume 2013, Article ID 893131, 7 pages. doi:10.1155/2013/893131

Manariotis, I.D., Karapanagioti, H.K., Chrysikopoulos, C.V., 2011. Degradation of PAHs by high frequency ultrasound. *Water Research*, 45 (8), 2587-2594.

Matouq, M., Al-Anber, Z., Susumu, N., Tagawa, T., Karapanagioti, H., 2014. The kinetic of dyes degradation resulted from food industry in wastewater using high frequency of ultrasound, *Separation and Purification Technology*,135,42-47.doi:10.1016/j.seppur.2014.08.002

Siddique, M., Farooq, R., Price, G.J., 2014. Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19, *Ultrasonics Sonochemistry*,21,1206-1212.doi:10.1016/j.ultsonch.2013.12.016

Suslick, K.S., 1994. The chemistry of ultrasound, *The Yearbook of Science & the Future*, Encyclopaedia Britannica: Chicago, 1994, pp 138-155

Weng, C.-H., Huang V., 2015. Application of Fe^0 aggregate in ultrasound enhanced advanced Fenton process for decolorization of methylene blue, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 153-160. doi:10.1016/j.jiec.2015.02.010

Wu, K., Xie, Y., Zhao, J., Hidaka, H., 1999. Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 144, 77-84. PII:S1381-1169(98)00354-9

Yang, B., Zuo, J., Tang, X., Liu, F., Yu, X., Tang, X., Jiang, H., Gan, L., 2014. Effective ultrasound electrochemical degradation of methylene blue wastewater using a nanocoated electrode, *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1310-1317. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.01.008