

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σφυρής Δημήτρης

**«Επεξεργασία διαλυμάτων αζωχρωμάτων
με αντιδράσεις Fenton και τύπου Fenton»**

Εξεταστική Επιτροπή:
Ματσαβίνος Διονύσιος (επιβλέπων)
Καλογεράκης Νικόλαος
Γιδαράκος Ευάγγελος

Χανιά, Ιούλιος 2005

Περιεχόμενα

| | σελ. |
|---|------|
| Περίληψη | 4 |
| 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 6 |
| 1.1. Εισαγωγή | 7 |
| 1.2. Υπεροξειδίο του Υδρογόνου H ₂ O ₂ | 8 |
| 1.2.1. Χαρακτηριστικά και χημικές ιδιότητες του H ₂ O ₂ | 8 |
| 1.2.2. Ποσοτικός Προσδιορισμός του H ₂ O ₂ | 9 |
| 1.3. COD (Χημική Απαίτηση Οξυγόνου) – Προσδιορισμός και Παρεμβολές | 10 |
| 1.3.1. Γενικά για το COD | 10 |
| 1.3.2. Διχρωμική Μέθοδος Προσδιορισμού του COD | 11 |
| 1.3.3. Παρεμβολή του H ₂ O ₂ στη Διχρωμική Μέθοδο Προσδιορισμού του COD | 12 |
| 1.4. Αντιδραστήριο Fenton | 13 |
| 1.4.1 Γενικά | 13 |
| 1.4.2. Μηχανισμός και αντιδράσεις | 14 |
| 1.4.3. Εφαρμογές του αντιδραστηρίου Fenton | 15 |
| 1.4.5. Αντιδραστήρια τύπου Fenton | 16 |
| 1.5. Αζωχρώματα | 16 |
| 1.5.1. Χημική δομή των αζωχρωμάτων | 16 |
| 1.5.2. Αζωχρώματα και βιομηχανία | 17 |
| 1.5.3. Μέθοδοι επεξεργασίας αζωχρωμάτων | 17 |
| 1.5.4. Η χρωστική ουσία Orange II | 18 |
| 1.5.5. Επεξεργασία του Orange II με το αντιδραστήριο Fenton | 19 |

| | |
|--|----|
| 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 23 |
| 2.A. ΥΛΙΚΑ | 24 |
| 2.A.1. Αντιδραστήρια – Χημικές Ουσίες | 24 |
| 2.A.2. Συσκευές – Όργανα | 25 |
| 2.B. ΜΕΘΟΔΟΙ | 26 |
| 2.B.1. Ποσοτικός Προσδιορισμός H_2O_2 | 26 |
| 2.B.2. Ποσοτικός Προσδιορισμός Orange II | 27 |
| 2.B.3. Προσδιορισμός COD | 29 |
| 2.B.4. Αντιδραστήριο Fenton | 30 |
| | |
| 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ | 31 |
| A' Μέρος | 32 |
| 3.A.1. Παρεμπόδιση του Orange II στην ανάλυση του H_2O_2 | 32 |
| 3.A.2. Προσδιορισμός COD σε διαλύματα που περιέχουν και H_2O_2 | 34 |
| 3.A.2.1. Διαλύματα μόνο με H_2O_2 ή μόνο με Orange II | 34 |
| 3.A.2.2. Διαλύματα με συνδυασμό H_2O_2 και Orange II | 36 |
| B' Μέρος | 38 |
| 3.B.1. Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 και του Fe^{2+} στην αποδόμηση του Orange II και στον αποχρωματισμό του διαλύματος (Αντιδραστήριο Fenton) | 40 |
| 3.B.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 και του Cu^{2+} στην αποδόμηση του Orange II και στον αποχρωματισμό του διαλύματος (Αντιδραστήριο $Cu^{2+} + H_2O_2$) | 41 |
| 3.B.3. Σύγκριση ανάμεσα στους δυο καταλύτες Fe^{2+} και Cu^{2+} | 43 |
| 3.B.4. Θεωρητική προσέγγιση της τιμής του COD | 45 |
| | |
| 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 49 |
| 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 51 |

Περίληψη

Τα αζωχρώματα είναι από τις ουσίες που συναντώνται τακτικά στα βιομηχανικά απόβλητα από βαφεία και υφαντουργεία. Διάφοροι τρόποι επεξεργασίας αυτού του είδους των αποβλήτων βρίσκονται υπό μελέτη. Ένας από τους συνήθεις τρόπους πάντως είναι με το αντιδραστήριο Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{+2}$). Κατά την ανάλυση όμως των επεξεργασμένων αποβλήτων δημιουργείται πρόβλημα στη μέτρηση του COD διότι το H_2O_2 που περιέχεται στο αντιδραστήριο Fenton δημιουργεί παρεμβολή στη μέτρηση.

Το COD είναι ένας ευρέως διαδεδομένος δείκτης αναγνώρισης της συγκέντρωσης των οργανικών ουσιών των απόβλητων. Η τυπική μέθοδος μέτρησής του, που χρησιμοποιείται παγκοσμίως, επηρεάζεται από διάφορα ανόργανα συστατικά όπως νιτρικά, χλωριούχα κ.α. Όλα αυτά αναφέρονται στις "Τυπικές Μεθόδους εξέτασης νερού και αποβλήτων" καθώς επίσης και μέθοδοι για να ξεπερνιούνται τα προβλήματα. Παρόλα αυτά όμως δεν υπάρχει καμία αναφορά για το Υπεροξειδίο του Υδρογόνου (H_2O_2) το οποίο επίσης δημιουργεί παρεμβολή στη μέτρηση του COD.

Στο Πρώτο Πειραματικό Μέρος της εργασίας αυτής σκοπός ήταν να δειχθεί πώς το H_2O_2 δημιουργεί παρεμβολή στην ανάλυση του COD διαλυμάτων που περιέχουν οργανική ουσία Orange II και πως μπορούμε να την αναγνωρίζουμε. Έτσι χρησιμοποιήσαμε πρότυπα υδατικά διαλύματα H_2O_2 , Orange II και συνδυασμό των δύο. Τα διαλύματα μόνο με H_2O_2 είχαν διάφορες τιμές COD παρόλο που δεν περιείχαν καθόλου οργανικά συστατικά. Από την σύγκριση διαλυμάτων Orange II σε διάφορες συγκεντρώσεις με διαλύματα συνδυασμού Orange II και H_2O_2 προέκυψε ότι τα διαλύματα που είχαν και H_2O_2 εμφάνιζαν μεγαλύτερη τιμή COD από αυτά που είχαν μόνο Orange II. Επίσης βρέθηκε μία σχέση ώστε να υπολογίζεται αυτή η παρεμβολή.

Στο Δεύτερο Πειραματικό Μέρος της εργασίας έγινε εφαρμογή των εξισώσεων που προέκυψαν από το Πρώτο Μέρος πάνω σε νέα διαλύματα Orange II κατά την επεξεργασία τους με δύο αντιδραστήρια επεξεργασίας αποβλήτων, το ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^{+2}$) και το Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{+2}$) με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση που έχει η συγκέντρωση του H_2O_2 , του Fe^{+2} και του Cu^{+2} στην επεξεργασία των διαλυμάτων. Τα αντιδραστήρια αυτά χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία αποβλήτων και

επειδή περιέχουν H_2O_2 δεν είναι δυνατός ο άμεσος προσδιορισμός του COD σύμφωνα με την τυπική μέθοδο. Χρησιμοποιώντας όμως τις εξισώσεις από το Πρώτο Πειραματικό Μέρος καταφέραμε να προσδιορίσουμε την πραγματική τιμή του COD των διαλυμάτων.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Εισαγωγή

Η δοκιμή COD είναι μία ευρέως διαδεδομένη παράμετρος για τον ποσοτικό προσδιορισμό του οργανικού φορτίου των αποβλήτων. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα που έχει έναντι των άλλων δεικτών όπως π.χ. το BOD είναι και ότι χρειάζεται πολύ λίγος χρόνος για την ολοκλήρωση της ανάλυσης. Για τον προσδιορισμό του COD χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) διότι είναι ένα από τα ισχυρότερα οξειδωτικά που βρίσκει εφαρμογή σε ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων.

Δυστυχώς όμως κάποια ανόργανα συστατικά που έχουν αναγωγική ικανότητα ανάγουν το $K_2Cr_2O_7$ που είναι οξειδωτικό και έτσι παρεμποδίζουν την ανάλυση του COD. Για πολλές από αυτές τις αναγωγικές ουσίες είναι γνωστός ο τρόπος ώστε να ξεπερνιέται το πρόβλημα. Στην καθιερωμένη όμως έκδοση “Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition” καμία αναφορά δεν αφορά την αναγωγική επίδραση του H_2O_2 στο $K_2Cr_2O_7$ και επίσης αναφέρεται ανεπαρκώς στα σχετικά έντυπα. Τα τελευταία χρόνια οι Talinli και Anderson (1992) [1] καθώς και οι Yun Whan Kang, Min-Jung Cho και Kyung-Yup Hwang (1998) [2] έχουν ασχοληθεί με το θέμα αυτό. Και οι δύο εργασίες καταλήγουν σε μια μαθηματική σχέση για τον υπολογισμό του COD.

Αυτή η διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε για να βοηθήσει στην εύρεση ενός γενικού τρόπου αντιμετώπισης της παρεμβολής του H_2O_2 στο COD κατά την ανάλυση επεξεργασμένων διαλυμάτων αζωχρωμάτων. Εστίασαμε αποκλειστικά σε διαλύματα της οργανικής χρωστικής ουσίας Orange II (που συναντάται στα απόβλητα από βαφεία - αζωχρώματα) και στην επεξεργασία τους με το αντιδραστήριο Fenton που αποτελείται από δισθενή σίδηρο $Fe(II)$ και υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 . Επίσης δοκιμάσαμε και την επεξεργασία με το αντιδραστήριο που δημιουργείται από τον συνδυασμό δισθενούς χαλκού $Cu(II)$ και υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 . Έτσι αφού βρήκαμε μία εμπειρική εξίσωση με την οποία διορθώνεται η μετρούμενη τιμή COD μπορέσαμε να διερευνήσουμε την επίδραση των διάφορων συντελεστών στην επεξεργασία των διαλυμάτων.

1.2. Υπεροξειδίο του Υδρογόνου H₂O₂

1.2.1. Χαρακτηριστικά και χημικές ιδιότητες του H₂O₂

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου H₂O₂ παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1818 από τον J.L. Thenard με οξίνιση υπεροξειδίου του βαρίου. Μέχρι σήμερα όμως αναπτύχθηκαν διάφορες μέθοδοι παρασκευής του και μία από τις πιο σύγχρονες είναι αυτή της αυτοοξειδωσης της αλκυλο ανθρακινόλης. Το H₂O₂ είναι ένα οξύ, ένα ισχυρά οξειδωτικό μέσο και μία ισχυρή πηγή ελεύθερων ριζών. Οι διάφορες εφαρμογές που βρίσκει το H₂O₂ βασίζονται σε αυτές τις ιδιότητες του [3].

Έχει χρησιμοποιηθεί εκτενέστατα σε διάφορες διαδικασίες στην βιομηχανία όπως τη λεύκανση των υφασμάτων και του χαρτοπολτού, σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές καθώς και στην παραγωγή πολλών οργανικών και ανόργανων χημικών. Είναι ένα οικολογικά αποδεκτό μέσο ελέγχου της ρύπανσης αφού παράγει μόνο νερό και οξυγόνο κατά την αποσύνθεσή του. Γι' αυτό και χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες για περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως επεξεργασία αποβλήτων, υγρών και αερίων εκροών.

Στο εμπόριο υπάρχει σε υδατικά διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων. Πολλές φορές στα διαλύματα αυτά προστίθεται μικρή ποσότητα φωσφορικών για να ελαττώνεται η ταχύτητα διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε νερό και οξυγόνο κατά την αντίδραση που φαίνεται παρακάτω [4].

Παρόλο που έχει ισχυρές οξειδωτικές ικανότητες, δρα και ως αναγωγικό όταν αντιδρά με ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα όπως το υπερμαγγανικό κάλιο ή το διχρωμικό κάλιο. Η αντίδρασή του με το διχρωμικό κάλιο θα μας απασχολήσει ιδιαίτερα σε αυτήν την εργασία. Περισσότερη ανάλυση για αυτό το θέμα γίνεται στην παράγραφο 1.6.

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου μπορεί να αντιδρά κατευθείαν ή αφού έχει ιονιστεί πρώτα ή διασπαστεί σε ελεύθερες ρίζες. Οι αντιδράσεις που σχετίζονται με το H₂O₂ μπορούν να συνοψιστούν σε 5 βασικές αντιδράσεις (Snell and Ettore, 1971) :

| | |
|----------------|---|
| Διάσπαση | $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ |
| Μοριακή αύξηση | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{X} \rightarrow \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ |
| Αντικατάσταση | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{RX} \rightarrow \text{ROOH} + \text{HX}$ |
| ή | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{RX} \rightarrow \text{ROOR} + 2\text{HX}$ |
| Αναγωγή | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{X} \rightarrow \text{XO} + \text{H}_2\text{O}$ |
| Οξειδωση | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{X} \rightarrow \text{XH}_2 + \text{O}_2$ |

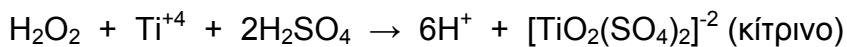
Ο μηχανισμός αυτών των αντιδράσεων είναι πολύ πολύπλοκος και μπορεί να επηρεάζεται από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η αντίδραση και από τον τύπο του καταλύτη. Οι ιδιότητες αυτές που έχει το H_2O_2 έχουν ως αποτέλεσμα να προκαλεί παρεμβολές σε κάποιες από τις συνηθισμένες αναλυτικές μεθόδους όπως την ανάλυση του BOD και του COD. Για αυτό το θέμα θα ασχοληθούμε περισσότερο στην παράγραφο 1.6.

1.2.2. Ποσοτικός Προσδιορισμός του H_2O_2

Οι περισσότερες από τις μεθόδους που περιγράφονται στις σχετικές δημοσιεύσεις και άρθρα για τον ποσοτικό προσδιορισμό του H_2O_2 βασίζονται σε αυτές τις οξειδοαναγωγικές του ιδιότητες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες αναλυτικές μέθοδοι για τον ποσοτικό προσδιορισμό του H_2O_2 . Κάποιες από τις μεθόδους αυτές είναι η μέθοδος με το υπερμαγγανικό κάλιο ή διχρωμικό κάλιο [4]. Αυτές οι μέθοδοι όμως παρεμποδίζονται από την παρουσία οργανικών ενώσεων. Μία άλλη είναι η μέθοδος ιωδιομετρικής τιτλοδότησης [5]. Η μέθοδος όμως που θεωρείται πλέον η πιο ακριβής και με λιγότερους κινδύνους παρεμπόδισης από άλλες ουσίες είναι η μέθοδος θειικού τιτανίου, μία φασματοφωτομετρική μέθοδος. Αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία.

Η μέθοδος θειικού τιτανίου βασίζεται στο κίτρινο σύμπλεγμα θειικού υπεροξειδίου του τιτανίου $[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]^{-2}$ που δημιουργείται από την αντίδραση του

υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 με το θειικό τιτάνιο $TiSO_4$ υπό ισχυρά όξινο υδατικό διάλυμα (χρησιμοποιείται θειικό οξύ H_2SO_4) [6]



Οι απορροφήσεις του κίτρινου χρώματος που προκύπτει μπορούν να μετριοούνται φασματοφωτομετρικά με ειδικό όργανο και αποδίδουν μία ευθεία γραμμή ως καμπύλη αναφοράς των συγκεντρώσεων του υπεροξειδίου του υδρογόνου [7]. Έχει βρεθεί πειραματικά ότι η μέγιστη απορρόφηση είναι γύρω στα 410nm. Αναλυτικότερα η μέθοδος αυτή περιγράφεται στο πειραματικό μέρος, στην παράγραφο 2.B.1.

1.3. COD (Χημική Απαίτηση Οξυγόνου) – Προσδιορισμός και Παρεμβολές

1.3.1. Γενικά για το COD

Γενικά ή απαίτηση σε οξυγόνο είναι μία σημαντική παράμετρος για τον καθορισμό της ποσότητας της οργανικής ρύπανσης στα νερά. Η δοκιμή απαίτησης οξυγόνου έχει την πιο ευρεία εφαρμογή της σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων και κατά την αποτίμηση της αποτελεσματικότητας των διεργασιών επεξεργασίας. Η απαίτηση οξυγόνου δεν καθορίζει την συγκέντρωση συγκεκριμένων συστατικών αλλά μετρά την επίδραση ενός συνδυασμού συστατικών και συνθηκών.

Υπάρχουν τρεις ευρέως διαδεδομένοι μέθοδοι μέτρησης της χημικής απαίτησης: Η βιολογική απαίτηση οξυγόνου (BOD), η χημική απαίτηση οξυγόνου (COD) και ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC). Η δοκιμή για το COD έχει πολλά πλεονεκτήματα, ιδιαίτερα όταν υπάρχει παρεμβολή στο BOD. Είναι απλή, μπορεί να συσχετισθεί εμπειρικά με την μέτρηση BOD και έχει πολύ μικρό χρόνο ανάλυσης (2-2,5 ώρες).

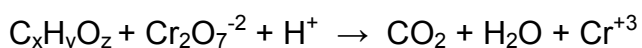
Εξ ορισμού το COD είναι “η ποσότητα του ισοδύναμου οξυγόνου που απαιτείται για την οξειδωση της οργανικής ύλης ενός δείγματος που οξειδώνεται από ισχυρό οξειδωτικό μέσο κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες” [8]. Η απαίτηση σε

οξυγόνο καθορίζεται μετρώντας την ποσότητα του οξειδωτικού που καταναλώθηκε χρησιμοποιώντας τιτλοδοτομετρικές ή φωτομετρικές μεθόδους.

Σαν οξειδωτικό μέσο οι ερευνητές έχουν δοκιμάσει διάφορες οξειδωτικές ουσίες αλλά οι περισσότερες παρουσιάζουν πολλές δυσκολίες στην ετοιμασία και στη μέτρηση. Κάποιες από αυτές όμως ξεπέρασαν τις δυσκολίες που υπήρχαν. Να σημειωθεί ότι σήμερα γίνεται προσπάθεια για την ανάπτυξη μίας καινούργιας μεθόδου με θειικό μαγγάνιο η οποία υποτίθεται ότι θα είναι πιο οικονομική και περισσότερο φιλική προς το περιβάλλον αλλά ακόμα βρίσκεται υπό ανάπτυξη και δεν είναι αρκετά διαδεδομένη [9]. Η πλέον καθιερωμένη μέθοδος είναι με χρήση του διχρωμικού καλίου $K_2Cr_2O_7$ που χρησιμοποιείται για την οξείδωση της οργανικής ύλης για περισσότερα από 70 χρόνια. Για την παρεμβολή του H_2O_2 σε αυτή την μέθοδο αναφέρεται η παρούσα εργασία. Ας δούμε λοιπόν αναλυτικότερα τη μέθοδο αυτή.

1.3.2. Διχρωμική Μέθοδος Προσδιορισμού του COD

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την πλήρη οξείδωση των οργανικών ενός δείγματος με διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$ σε ισχυρά όξινο διάλυμα (50% θειικό οξύ). Συνήθως στα αντιδραστήρια εκτός από το $K_2Cr_2O_7$ προστίθενται και κάποια άλλα, όπως θειικός υδράργυρος, για να διευκολύνεται η οξείδωση και να ξεπερνιούνται κάποια προβλήματα. Τα αποτελέσματα της αντίδρασης είναι η μετατροπή του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, του υδρογόνου σε νερό και το χρωμικό ιόν σε διάφορες καταστάσεις [10]. Ένα παράδειγμα αυτής της αντίδρασης είναι το εξής:



Τα διχρωμικά ιόντα $Cr_2O_7^{-2}$ σχηματίζουν πορτοκαλί διαλύματα. Όταν το διχρωμικό ανάγεται σε χρωμικό ιόν Cr^{+3} το διάλυμα γίνεται πράσινο. Ενδιάμεσα σθένη μπορεί επίσης να εμφανιστούν. Έτσι αφού ολοκληρωθεί η οξείδωση από την αλλαγή του χρώματος μετρούμενη είτε με τιτλοδότηση είτε φασματοφωτομετρικά μπορούμε να καθορίσουμε την ποσότητα του $Cr_2O_7^{-2}$ που καταναλώθηκε η οποία ισοδυναμεί με την αρχική ποσότητα των οργανικών. Αναλυτικότερες πληροφορίες για την διεξαγωγή της οξείδωσης αυτής αναφέρονται στο πειραματικό μέρος, παράγραφος 2.Β.3.

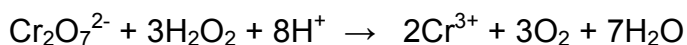
Η μέθοδος αυτή λοιπόν είναι αρκετά εύχρηστη. Παρόλα αυτά ανόργανες ενώσεις που έχουν αναγωγική ικανότητα είναι ικανές να ανάγουν το διχρωμικό κάλιο και έτσι να παρεμποδίζουν την ανάλυση του COD. Για κάποια από αυτά όπως π.χ. τα σιδηρούχα ιόντα ή οι θειούχες ενώσεις αρκεί να χρησιμοποιηθεί η στοιχειομετρική οξειδωση ισοδύναμη της γνωστής αρχικής συγκέντρωσης ώστε να διορθώσουμε θεωρητικά την μετρούμενη τιμή του COD. Η παρεμβολή που δημιουργούν τα νιτρικά και τα χλωριούχα [11] επίσης ξεπερνιέται με την προσθήκη θειικού οξέος και θειικού υδράργυρου αντίστοιχα. Υπάρχουν δηλαδή καθιερωμένοι τρόποι για να εμποδίζονται οι παρεμποδίσεις αυτές και αναφέρονται στα σχετικά έντυπα [8,10]. Στα τυποποιημένα δοκίμια για την αντίδραση του COD που κυκλοφορούν στο εμπόριο περιέχονται τα απαραίτητα αντιδραστήρια (όπως θειικός υδράργυρος) για τον σκοπό αυτό. Το H_2O_2 , όπως είδαμε στην παράγραφο 1.2.1, δρα ως αναγωγικό όταν αντιδρά με το $K_2Cr_2O_7$ που είναι αρκετά πιο ισχυρό οξειδωτικό. Σε αυτή την παρεμβολή υπάρχουν ήδη κάποιες αναφορές [1,2] αλλά γενικότερα υπάρχει ανεπάρκεια για αυτό το θέμα στα σχετικά έντυπα. Στην επόμενη παράγραφο βλέπουμε αναλυτικότερα την επίδραση του H_2O_2 στη διχρωμική μέθοδο προσδιορισμού του COD.

1.3.3. Παρεμβολή του H_2O_2 στη Διχρωμική Μέθοδο Προσδιορισμού του COD

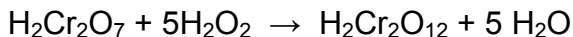
Η παρεμβολή του H_2O_2 στη διχρωμική μέθοδο προσδιορισμού του COD οφείλεται στην επίδραση του H_2O_2 στο $K_2Cr_2O_7$. Είναι γνωστό από παλαιότερα ότι είναι πολύ χαρακτηριστική η αντίδραση των διχρωμικών με το H_2O_2 σε όξινο περιβάλλον που δίνει σκούρο μπλε χρώμα [4]. Γι' αυτό και χρησιμοποιείται για την ανίχνευση των διχρωμικών ή του υπεροξειδίου του υδρογόνου [1]. Το μπλε χρώμα οφείλεται στα ιόντα Cr^{3+} που σχηματίζονται από την αναγωγή του διχρωμικού καλίου. Επειδή το χρώμα που σχηματίζεται δεν είναι σταθερό, μπορούμε να το σταθεροποιήσουμε προσθέτοντας αιθέρα στο διάλυμα. Αυτή η αντίδραση του H_2O_2 με το $K_2Cr_2O_7$ εκφράζεται ως εξής (Feigl 1958, Snell και Ettore 1971):



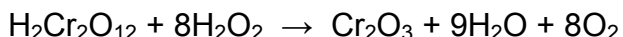
ή



Σύμφωνα με αυτή την εξήγηση τα διχρωμικά ιόντα αντιδρούν με το H₂O₂ και σε όξινο διάλυμα και σχηματίζουν υπεροξειδιχρωμικό οξύ (H₂Cr₂O₁₂) που είναι επίσης μπλε. Είναι μία αντίδραση μοριακής αύξησης (Mayer και Pietsch, 1963):



Η ένωση αυτή δεν είναι καθόλου σταθερή και ανάγεται αμέσως σε άλατα τρισθενή χρωμίου Cr(III):



Σύμφωνα λοιπόν με τις παραπάνω αντιδράσεις εάν ένα δείγμα αποβλήτων περιέχει H₂O₂ τότε δημιουργείται παρεμβολή στην ανάλυση του COD. Πιο συγκεκριμένα μπορούμε να πούμε ότι αν περιέχεται υπολογίσιμη συγκέντρωση H₂O₂ η παρεμβολή στη δοκιμή του COD οφείλεται στην αύξηση της κατανάλωσης του K₂Cr₂O₇ αφού σε αυτή την κατανάλωση βασίζεται η μέτρηση του COD (βλέπε παρ.1.3.2.).

1.4. Αντιδραστήριο Fenton

1.4.1 Γενικά

Ανάμεσα σε όλα τα οξειδωτικά οι ρίζες του υδροξυλίου (OH[·]) έχουν το δεύτερο υψηλότερο δυναμικό οξειδωσης (2.330 Volt) μετά το φθόριο (2.866 Volt). Μπορούν εύκολα να οξειδώνουν πολλές οργανικές ενώσεις όπως αρωματικές, αλειφατικές και επίσης κάποιες ανόργανες κάτω από όξινες συνθήκες. Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να παραχθούν από διάφορες πηγές με διάφορες ηλεκτροχημικές μεθόδους. Μία από τις συνηθέστερες μεθόδους είναι με το αντιδραστήριο Fenton.

Ως αντιδραστήριο Fenton ονομάζεται η αντίδραση οξειδωσης ανάμεσα στο υπεροξειδίο του υδρογόνου και οργανικών ουσιών παρουσία ιόντων δισθενούς σιδήρου Fe²⁺. Ο σίδηρος δρα ως καταλύτης για την διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) προς τον σχηματισμό εξαιρετικά αντιδραστικών ελεύθερων ριζών

(υδροξυλίου) που όπως είπαμε είναι ικανές να οξειδώνουν πολλούς οργανικούς ρύπους σε χαμηλότερου μοριακού βάρους ενώσεις και τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

1.4.2. Μηχανισμός και αντιδράσεις

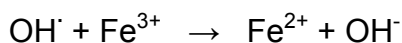
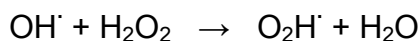
Η αντιδραστικότητα του συστήματος αυτού παρατηρήθηκε αρχικά το 1984 από τον εφευρέτη του, τον H.J.H Fenton, αλλά η χρησιμότητά του δεν είχε αναγνωριστεί μέχρι τα 1930, όταν εξακριβώθηκε ο μηχανισμός των αντιδράσεών του. Αυτός ο μηχανισμός των αντιδράσεων Fenton αναφέρεται αναλυτικά στα σχετικά έντυπα. Παρουσία ιόντων δισθενή σιδήρου το υπεροξείδιο του υδρογόνου διασπάται σε ρίζα υδροξυλίου (OH^\cdot) και ιόντα υδροξυλίου (OH^-) όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση [12,13]:



Τα ιόντα τρισθενή σιδήρου που σχηματίζονται επίσης οδηγούν στον σχηματισμό ιόντων υδρογόνου (H^+) και ρίζες υδρουπεροξυλίου (O_2H^\cdot):



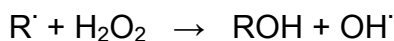
Ο ρυθμός της αντίδρασης με το αντιδραστήριο Fenton ως επί το πλείστον περιορίζεται από τον ρυθμό παραγωγής του OH^\cdot και λιγότερο από το είδος των αποβλήτων που επεξεργάζονται. Το αντιδραστήριο Fenton είναι περισσότερο αποτελεσματικό για την προεπεξεργασία, όπου το COD έχει τιμές μεγαλύτερες των 500 mg/l. Αυτό οφείλεται στην απώλεια της επιλεκτικότητας καθώς τα επίπεδα των ρύπων μειώνονται:



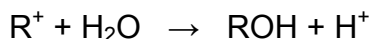
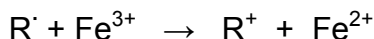
Οι συνθήκες της αντίδρασης με τις οργανικές ουσίες (π.χ. RH) ρυθμίζονται έτσι ώστε να υπερισχύουν η αφαίρεση υδρογόνου και η προσθήκη οξυγόνου σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Επίσης η ρίζα R^\cdot σε συνδυασμό με το H_2O_2 δίνει την παρακάτω αντίδραση και έτσι η ρίζα OH^\cdot ξαναεμφανίζεται:



Και επίσης η ρίζα R^\cdot αντιδρά με το Fe^{3+} και δίνουν την οξειδοαναγωγική αντίδραση:



Έτσι οι αντιδράσεις μετατρέπονται σε μία κυκλική αντίδραση και ελάχιστη ποσότητα δισθενή σιδήρου μπορεί να οδηγήσει στην οξείδωση μεγάλης ποσότητας οργανικού υλικού. Παράλληλα με την οξείδωση πραγματοποιείται και χημική πήξη και καθίζηση των οργανικών μορίων που οδηγεί επίσης σε μείωση του COD.

Η παρουσία πάντως του H_2O_2 του αντιδραστήριου Fenton είναι που δημιουργεί πρόβλημα στην ανάλυση του COD των υπό επεξεργασία αποβλήτων (βλέπε παρ. 1.3.3).

1.4.3. Εφαρμογές του αντιδραστήριου Fenton

Τα τελευταία 15 χρόνια το αντιδραστήριο Fenton άρχισε να χρησιμοποιείται αυξανόμενα για την επεξεργασία διαφόρων βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν τοξικές οργανικές ενώσεις (φαινόλες, φορμαλδεΰδη, BTEX και πολυσύνθετα απόβλητα παραγόμενα από χρωστικές ουσίες, φυτοφάρμακα, συντηρητικά ξύλου, προσθετικά πλαστικών και καουτσούκ). Η διεργασία μπορεί να εφαρμοστεί σε υγρά απόβλητα, λασπώδη απόβλητα και μολυσμένα χρώματα καταστρέφοντας τον οργανικό ρύπο, μειώνοντας την τοξικότητα, βελτιώνοντας τη βιοαποικοδομησιμότητα και φυσικά εξαλείφοντας το BOD, COD, οσμές και χρώμα.

Εμείς θα ασχοληθούμε ιδιαίτερα για την εφαρμογή που βρίσκει το αντιδραστήριο Fenton στην επεξεργασία των αζωχρωμάτων και ειδικότερα του Orange II (παρ.1.5).

1.4.5. Αντιδραστήρια τύπου Fenton

Σχετικά με το αντιδραστήριο Fenton θα πρέπει να αναφέρουμε ότι τα ιόντα σιδήρου αποτελούν ένα μειονέκτημα διότι η αφαίρεσή τους στο τέλος της επεξεργασίας με κατακρήμνιση και επαναποσύνθεση είναι μία δαπανηρή διαδικασία. Έτσι γίνεται κάποια προσπάθεια για εύρεση εναλλακτικών τρόπων κατάλυσης [14,15].

Επίσης έχει δοκιμαστεί πειραματικά η χρήση ιόντων δισθενούς χαλκού Cu^{2+} αντί για ιόντα σιδήρου ως καταλύτη στο αντιδραστήριο Fenton και παρατηρήθηκε ότι κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ο χαλκός ήταν πιο αποτελεσματικός από τον σίδηρο [16,17]. Γενικότερα όμως υπάρχει έλλειψη πληροφοριών σχετικά με τη χρήση άλλων μεταβατικών μετάλλων σε συνδυασμό με το υπεροξειδίο του υδρογόνου για την επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν οργανικό υλικό. Στην εργασία αυτή στο στάδιο της επεξεργασίας της χρωστικής ουσίας Orange II δοκιμάστηκε εκτός από το Fenton και το αντιδραστήριο που δημιουργείται από τον συνδυασμό Cu^{2+} και H_2O_2 (βλέπε αποτελέσματα - β' μέρος) με σκοπό να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα αυτού του αντιδραστηρίου.

1.5. Αζωχρώματα

1.5.1. Χημική δομή των αζωχρωμάτων

Τα αζωχρώματα είναι μία από τις πολλές οικογένειες χρωστικών ουσιών με ευρεία χρήση στη βιομηχανία (κυρίως υφαντουργίας και δέρματος). Η ευρεία χρήση τους οφείλεται στο έντονό τους χρώμα. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ του δεσμού $-\text{N}=\text{N}-$ (χρωμοφόρος ομάδα) με έναν ή συνηθέστερα δύο αρωματικούς δακτυλίους. Τα άτομα αζώτου σχηματίζουν δεσμούς με άτομα άνθρακα από τα οποία το ένα τουλάχιστον ανήκει σε αρωματικό δακτύλιο. Παράδειγμα μίας τέτοιας ένωσης είναι το Orange II που φαίνεται στο σχήμα της παραγράφου 1.5.4.

1.5.2. Αζωχρώματα και βιομηχανία

Χρωστικές όπως το κόκκινο, το πορτοκαλί, το κίτρινο και το μπλε ανήκουν στην ομάδα των αζωχρωμάτων και έτσι το 60-70% των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι αζωχρώματα. Αποτελούν λοιπόν τη μεγαλύτερη χημική ομάδα χρωστικών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Στο περιβάλλον εισέρχονται κυρίως από τη χρήση τους σε βιομηχανίες υφαντουργίας, χαρτιού, δέρματος, πλαστικών, παραγωγή μπιγιάς και βερνικιών, τροφίμων και φαρμάκων. Εξαιτίας της μεγάλης τους διαλυτότητας στο νερό μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από ρέματα ή ποτάμια. Τα απόβλητα αρκετών βιομηχανιών λοιπόν περιέχουν κατάλοιπα από βαφές επηρεάζοντας έτσι την ποιότητα του νερού λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων COD που προκαλούν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται φαινόμενο ευτροφισμού και επίσης αποτελεί σημαντική απειλή για διάφορες μορφές ζωής και τη δημόσια υγεία. Είναι γνωστό ότι τα περισσότερα αζωχρώματα είναι τοξικά και όταν βρίσκονται στα υγρά απόβλητα μπορεί να σχηματίσουν καρκινογόνα προϊόντα, όπως αρωματικές αμίνες. Δυστυχώς πολλές φορές τέτοια απόβλητα οδηγούνται στους φυσικούς αποδέκτες χωρίς καμία επεξεργασία.

1.5.3. Μέθοδοι επεξεργασίας αζωχρωμάτων

Γενικότερα η επεξεργασία των αποβλήτων που περιέχουν αζωχρώματα δεν είναι εύκολη και οι βιομηχανίες με τέτοια απόβλητα συνήθως συναντούν πρόβλημα στο να φτάσουν τα επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης ρύπων. Σήμερα γίνονται πειραματικές μελέτες πάνω σε διάφορες μεθόδους επεξεργασίας τέτοιου είδους αποβλήτων ώστε να βρεθεί ένας αποτελεσματικός τρόπος για την επεξεργασία τους.

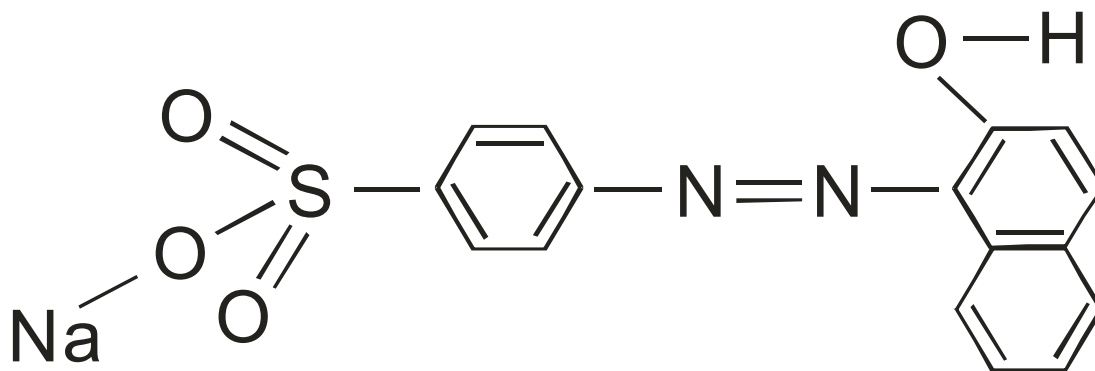
Στις περιπτώσεις που το COD ξεπερνά την τιμή των 1200 mg/l τότε οι συμβατικές μέθοδοι καθίστανται ανεπαρκείς. Γι' αυτό και έχει προταθεί ότι θα πρέπει να γίνεται συνδυασμός χημικής επεξεργασίας με βιολογική. Τεχνικές χημικής επεξεργασίας που προτάθηκαν παλαιότερα είναι η ηλεκτροχημική επεξεργασία και ο οζονισμός [18]. Εξαιτίας τη δυσκολίας πολλών χρωστικών ουσιών να αποδομηθούν πρόσφατα προτάθηκε η επαναχρησιμοποίηση αυτών των αποβλήτων μετά από ηλεκτροχημική οξειδωση και διήθηση μεμβράνης [19].

Αρκετά αποτελεσματικό για την επεξεργασία των αζωχρωμάτων πάντως είναι και το αντιδραστήριο Fenton το οποίο μας απασχολεί σε αυτήν την εργασία. Η πρώτη προσπάθεια για να εφαρμοστεί αυτό το αντιδραστήριο σε απόβλητα με χρωστικές έγινε από τον Κυο [20]. Ο Κυο βρήκε ότι η αποτελεσματική δόση H_2O_2 και Fe^{2+} επηρεάζεται από τους διάφορους τύπους χρωστικών και αυτό πρέπει να οφείλεται στις διαφορές ανάμεσα στη μοριακή δομή των ουσιών αυτών. Στην εργασία αυτή προσπαθήσαμε να βρούμε την επίδραση των δόσεων H_2O_2 και Fe^{2+} ή Cu^{2+} στην επεξεργασία της χρωστικής Orange II.

1.5.4. Η χρωστική ουσία Orange II

Σε αυτή την εργασία λοιπόν επιλέχθηκε ένα συνθετικό αζώχρωμα, το Orange II, που είναι ένα αντιπροσωπευτικό μοντέλο αρκετών αζωχρωμάτων που βρίσκεται στα απόβλητα διάφορων βιομηχανιών (κυρίως υφαντουργείων). Είναι μία ένωση που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία υφαντουργίας εξαιτίας των χρωστικών ιδιοτήτων της και της θερμικής, φυσικής και χημικής σταθερότητάς της.

Το πλήρες όνομά της είναι 4-(2-υδροξυ-1-ναφθυλαζω) βενζολοσουλφονικό οξύ, άλας του νατρίου (4-2-hydroxy-1-naphthylazo benzenesulfoni acid, sodium salt) αλλά επίσης έχει και τις ονομασίες Τροπαεολίνη ΟΟΟ Νο.2 (Tropaeolin ΟΟΟ Νο.2) και Πορτοκαλί Οξύ 7 (Acid Orange 7). Ο μοριακός της τύπος είναι $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ με μοριακό βάρος 350.32 g/gmol. Σε ανοιγμένη μορφή ο μοριακός της τύπος είναι $HOC_{10}H_6N=NC_6H_4SO_3Na$. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το μόριο της ένωσης αυτής:



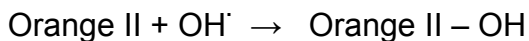
Σχήμα 1. Το μόριο της ένωσης Orange II

Βρίσκει πάμπολλες εφαρμογές σε βιομηχανίες που επεξεργάζονται βαμβάκι, νάιλον, μετάξι, χαρτί, μελάνι, αλουμίνιο, απορρυπαντικά, ξύλο, γούνες, καλλυντικά και βιολογικά χρώματα. Είναι μία αντιπροσωπευτική ένωση πολλών αζωχρωμάτων και έχει μελετηθεί αρκετά η αποδόμησή της κάτω από διάφορες συνθήκες [14,15,21]. Γενικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλες οι τεχνικές που αναφέραμε παραπάνω για την επεξεργασία των αζωχρωμάτων.

1.5.5. Επεξεργασία του Orange II με το αντιδραστήριο Fenton

Επειδή το Orange II και γενικά τα αζωχρώματα είναι ανθεκτικά σε βιολογική επεξεργασία και επίσης είναι αρκετά τοξικά σε ζωντανούς οργανισμούς, ένα από τα πιο κατάλληλα χημικά μέσα για την επεξεργασία του είναι το αντιδραστήριο Fenton. Ο γενικός μηχανισμός του αντιδραστήριου Fenton αναφέρεται στην παράγραφο 1.4.

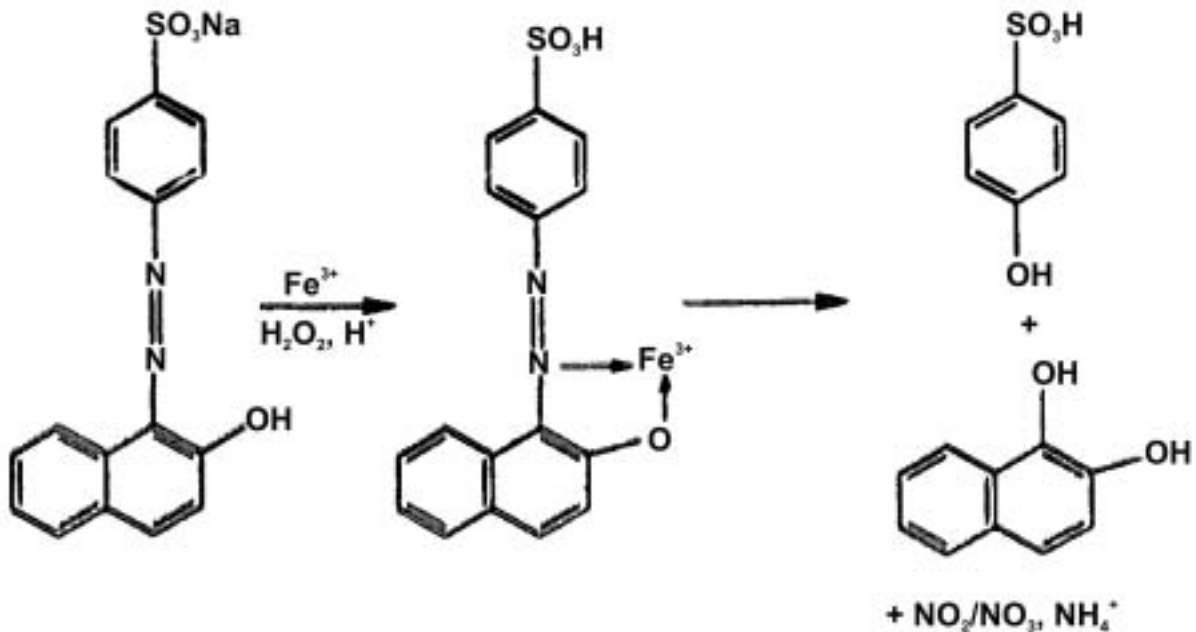
Σύμφωνα με τη γενική μορφή που έχουν οι αντιδράσεις του Fenton, όταν το Orange II έρθει σε επαφή με το Fenton οι ρίζες OH προκαλούν την εξής αντίδραση:



Αυτό βέβαια είναι το αρχικό βήμα της αποδόμησης του Orange II. Σε σχετικό έντυπο αναφέρεται ότι η συνολική στοιχειομετρική εξίσωση αποδόμησης, αν θεωρήσουμε ότι μόνο το H₂O₂ χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό, είναι η εξής [15]:

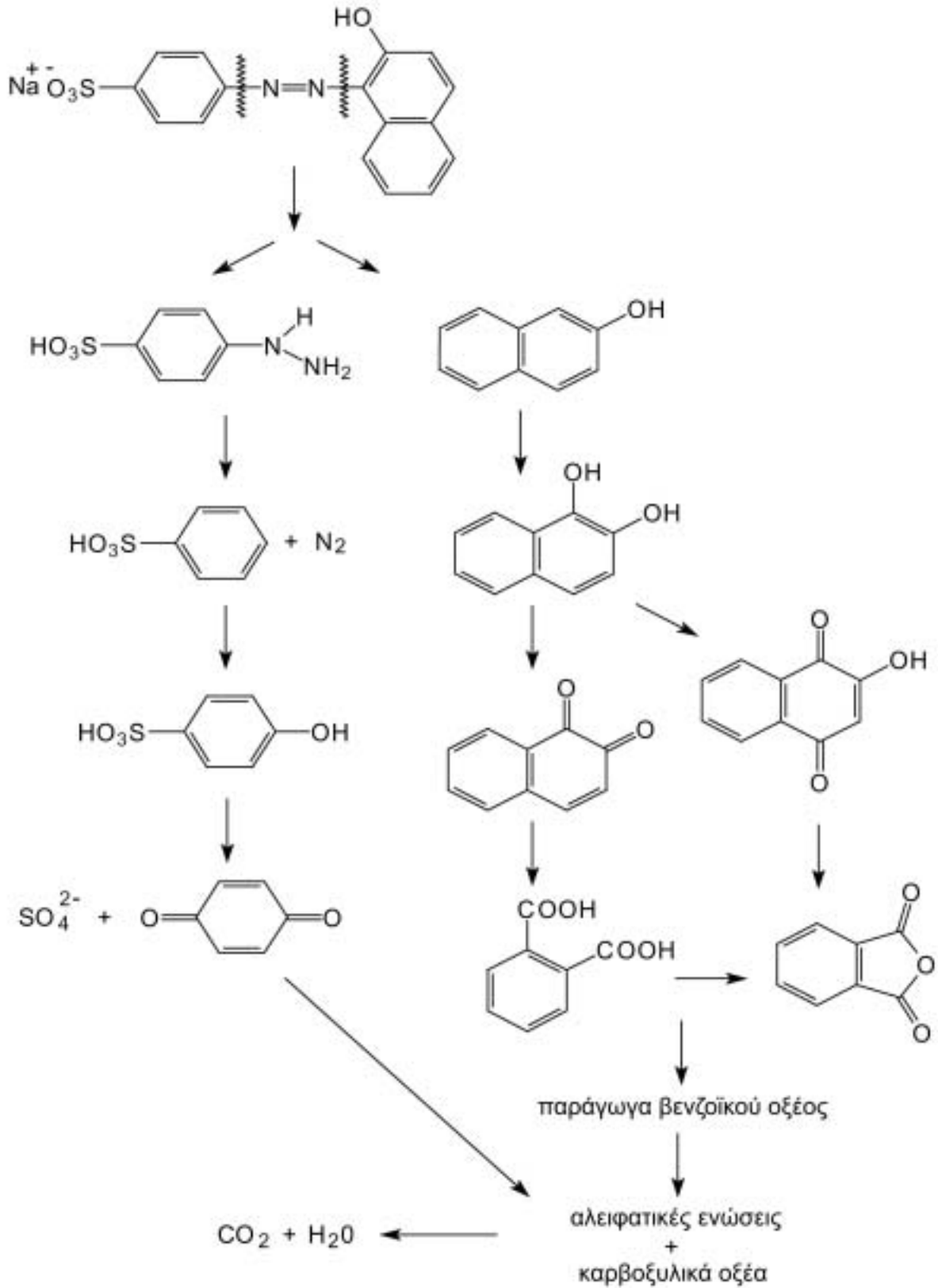


Στην πραγματικότητα η αντίδραση αυτή είναι αρκετά πολύπλοκη και πραγματοποιείται σε πολλά στάδια οξειδωτικών και αναγωγικών αντιδράσεων. Ένα παράδειγμα του πως γίνεται η χημική διάσπαση του μορίου της χρωστικής Orange II φαίνεται στο παρακάτω σχήμα [22]:



Σχήμα 2. Διάσπαση του δεσμού $-N=N-$

Μετά από τη διάσπαση του δεσμού $-N=N-$ ακολουθούν πολλά στάδια μετατροπής των παράγωγων ενώσεων σε απλούστερες μορφές ώσπου τελικά να μετατραπούν σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Σε άρθρο σχετικό με τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των αζωχρωμάτων περιγράφεται η βασική διαδρομή που ακολουθούν αυτές οι ενώσεις έτσι όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα που προέκυψε από μελέτες που έχουν γίνει για την αναγνώριση των παραπροϊόντων κατά την αποδόμηση του Orange II [23]:



Σχήμα 3. Παραπροϊόντα κατά την αποδόμηση του Orange II

Στο πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας διερευνούμε την επίδραση των συγκεντρώσεων του H_2O_2 και των ιόντων μετάλλου στην αποδόμηση του Orange II. Σαν ένδειξη του βαθμού αποδόμησης χρησιμοποιήσαμε τον δείκτη COD. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει το H_2O_2 του Fenton που υπάρχει στο διάλυμα εμποδίζει την ανάλυση του COD και έτσι πρώτα έπρεπε να κάνουμε μία διόρθωση στη μετρούμενη τιμή του COD ώστε να βρεθεί η πραγματική. Περισσότερα για τη μέθοδο που ακολουθήσαμε στην παράγραφο 3.A.1.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.A. ΥΛΙΚΑ

2.A.1. Αντιδραστήρια – Χημικές Ουσίες

Χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω χημικές ουσίες:

- Διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 της εταιρίας Fluka με περιεκτικότητα 35% v/v.
- Orange II “Tropaeolin 000 No.2” $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ (σε σκόνη) της εταιρίας Fluka με $MB=350.33$ g/gmol
- Ένυδρος θειικός σίδηρος(II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) της εταιρίας Lancaster Synthesis με βαθμό καθαρότητας 97% και $MB=278,02$ g/gmol
- Ένυδρος θειικός χαλκός(II) ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) της εταιρίας Lancaster Synthesis με βαθμό καθαρότητας 99% και $MB=249,68$ g/gmol
- Δοκίμια COD με διάλυμα χώνευσης για μετρήσεις του COD από 0-1500 mg/l της εταιρίας HACH τα οποία εκτός από διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$ περιέχουν και 86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξειδιο του χρωμίου
- Διάλυμα $Ti(SO_4)_2$ το οποίο παρασκευάστηκε από τη μείξη:
 - α) 100ml H_2SO_4 της εταιρίας Fluka με βαθμό καθαρότητας 98% w/v
 - β) 3ml θειικό τιτάνιο(IV) $Ti(SO_4)_2$ της εταιρίας Fisher Chemicals με βαθμό καθαρότητας 15% w/v

Όλες οι παραπάνω ουσίες χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

Όλα τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν με απιονισμένο νερό από το σύστημα καθαρισμού EASYpureRF της εταιρίας Barnstead/Thermolyne.

2.A.2. Συσκευές - Όργανα

Τα παρακάτω όργανα και συσκευές χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων:

- Φασματοφωτόμετρο Helios UNICAM (Spectrophotometer U.V.)
- Φασματοφωτόμετρο HACH DR/2010 Portable Datalogging Spectrophotometer για τη μέτρηση του COD
- Συσκευή θέρμανσης των δοκιμίων COD, "HACH COD Reactor"
- Jartest

2.B. ΜΕΘΟΔΟΙ

2.B.1. Ποσοτικός Προσδιορισμός H₂O₂

Σε κάθε ανάλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που κάναμε ακολουθήσαμε μία φασματοφωτομετρική μέθοδο που έχει να κάνει με ένα σύμπλεγμα ανάμεσα στο υπεροξείδιο του υδρογόνου και το τιτάνιο(IV), το [TiO₂(SO₄)₂]²⁻ που έχει κίτρινο χρώμα. Αναλυτικά η μέθοδος αυτή έχει ως εξής:

Παρασκευή διαλύματος θειικού τιτανίου

100ml διαλύματος θειικού οξέος 98 w/v και 3ml διαλύματος Ti(SO₄)₂ 15% w/v τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη 1L και θερμαίνονται για 1 ώρα στους 100 °C. Στη συνέχεια το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα αραιώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι να συμπληρωθεί το 1 λίτρο της φιάλης.

Διαδικασία

Για κάθε ανάλυση παίρνουμε 2,5ml του παραπάνω διαλύματος και ανάλογα με την αναμενόμενη συγκέντρωση H₂O₂ προσθέτουμε:

- 0,1ml δείγματος από το διάλυμα προς ανάλυση για αναμενόμενη συγκέντρωση H₂O₂ από 50-1000mg/l
- 0,02ml δείγματος από το διάλυμα προς ανάλυση για αναμενόμενη συγκέντρωση H₂O₂ από 1000-2000mg/l

Το μείγμα αναλύθηκε στην συνέχεια με το φασματοφωτόμετρο Helios UNICAM στα 410nm αφού πρώτα μηδενίστηκε με ένα τυφλό διάλυμα. Για την κατασκευή καμπύλης αναφοράς που να δίνει τη σχέση της απορρόφησης με την συγκέντρωση του H₂O₂ παρασκευάστηκαν με κατάλληλες αραιώσεις σε ογκομετρικές φιάλες διαλύματα H₂O₂ με συγκέντρωση 50,100,200,400,600,800,1000,1200,1600 και 2000mg/l. Έτσι παίρνοντας μετρήσεις απορρόφησης για το καθένα από τα πρότυπα διαλύματα H₂O₂ και θέτοντας τις τιμές της απορρόφησης σε διάγραμμα ως προς τη συγκέντρωση του H₂O₂ κατασκευάσαμε την καμπύλη αναφοράς του υπεροξειδίου του υδρογόνου. (Σημ.: οι τιμές απορρόφησης των διαλυμάτων 1000-2000mg/l πολλαπλασιάστηκαν επί 5 αφού αντί για 0,1ml δείγματος χρησιμοποιήσαμε 0,02ml)

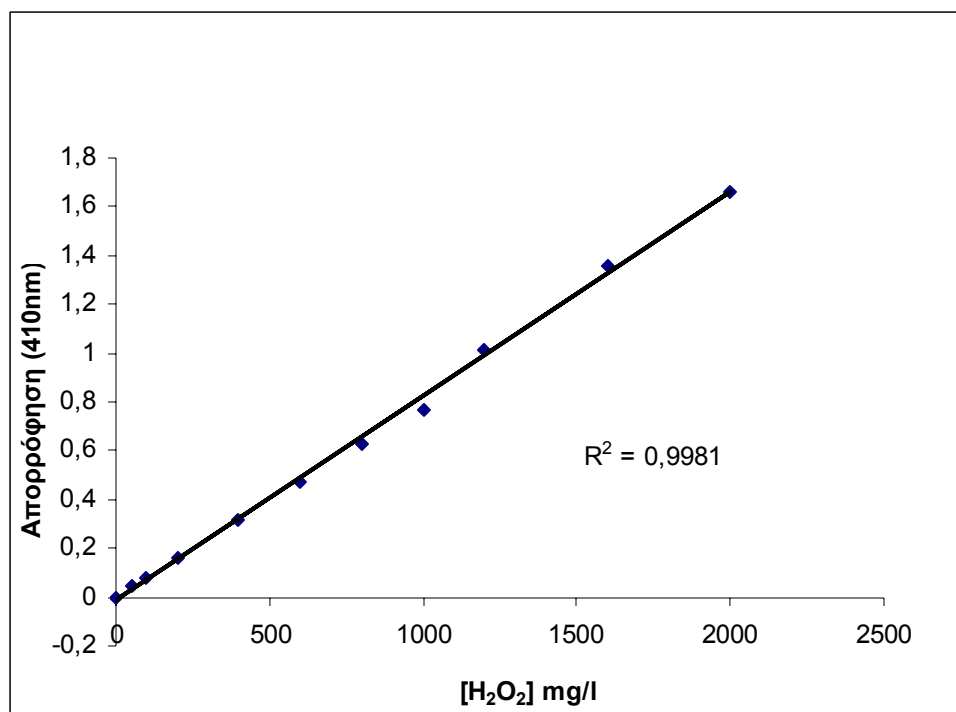
Όπως είχεδειχθεί και παλαιότερα από τον Eisenber [7] υπάρχει γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στην απορρόφηση και στη συγκέντρωση H_2O_2 . Όντως και εμείς από τις μετρήσεις μας βρήκαμε ότι

$$[H_2O_2] = 1195,7 I_{410}$$

όπου $[H_2O_2]$ είναι η συγκέντρωση H_2O_2 (σε mg/l)

και I_{410} είναι η απορρόφηση στα 410nm

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η καμπύλη αναφοράς που προέκυψε.



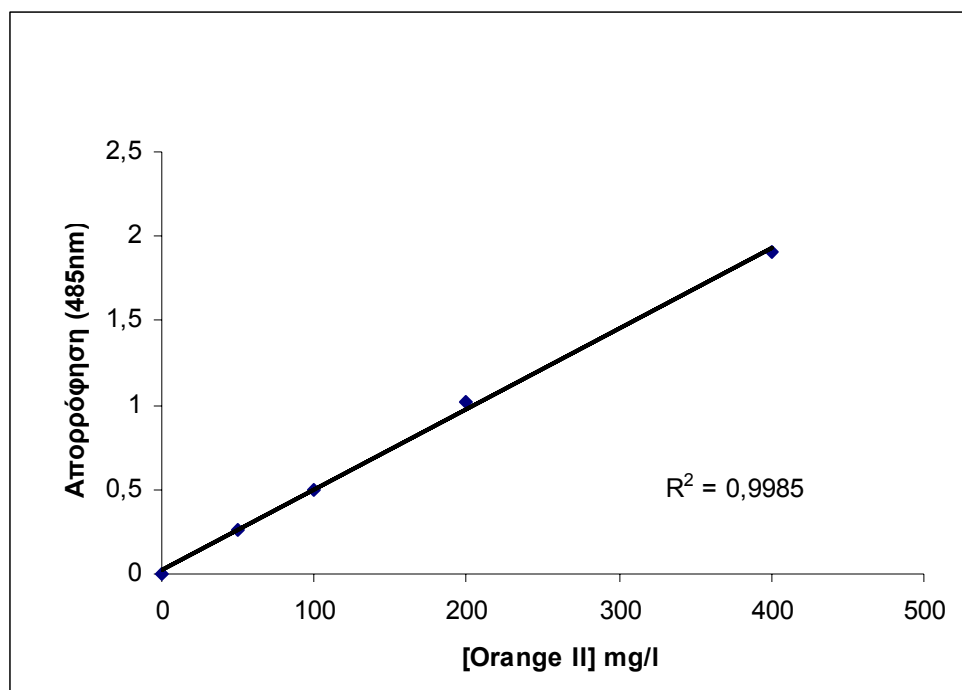
Διάγραμμα 1. Μέθοδος $TiSO_4$ για την ανάλυση του H_2O_2
Καμπύλη αναφοράς $[H_2O_2]$

2.B.2. Ποσοτικός Προσδιορισμός Orange II

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του Orange II ακολουθήσαμε επίσης φασματοφωτομετρική μέθοδο. Έχει ήδη αναφερθεί στα σχετικά άρθρα [14] ότι το φάσμα απορρόφησης του Orange II παρουσιάζει μέγιστο γύρω στα 485nm. Έτσι οι

συγκεντρώσεις του Orange II σε κάθε περίπτωση προσδιορίστηκαν αραιώνοντας 0,2ml δείγματος από το διάλυμα προς ανάλυση σε 2ml απιονισμένου νερού και μετρώντας την απορρόφηση στα 485nm με το φασματοφωτόμετρο Helios UNICAM. Πριν από τις μετρήσεις αυτές όμως κατασκευάστηκε μία καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα Orange II των 50,100,200 και 400mg/l τα οποία παρασκευάστηκαν με κατάλληλες αραιώσεις σε ογκομετρικές φιάλες.

Προέκυψε η γραμμή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Διάγραμμα 2. Καμπύλη αναφοράς [Orange II], απορρόφηση στα 485nm

Έτσι προέκυψε η σχέση

$$[\text{Orange II}] = 210 I^{485}_{\text{Orange II}}$$

όπου [Orange II] είναι η συγκέντρωση Orange II (σε mg/l)

και $I^{485}_{\text{Orange II}}$ είναι η απορρόφηση στα 485nm λόγω του Orange II

με την οποία μπορούμε να υπολογίζουμε την συγκέντρωση Orange II μετρώντας την απορρόφηση στα 485nm.

(Σημ. Το H₂O₂ δεν εμποδίζει τη μέτρηση αυτή αφού είναι άχρωμο.)

2.B.3. Προσδιορισμός COD

Σε αυτή την εργασία το COD σε κάθε ανάλυση προσδιορίστηκε με τη μικρο-χωνευτική μέθοδο που είναι λιγότερο απαιτητική σε κατανάλωση αντιδραστηρίων και απαιτεί λιγότερο εξοπλισμό, χώρο και χρόνο σε σχέση με την μακρο-χωνευτική μέθοδο που είναι παλαιότερη. Η μέθοδος που ακολουθήσαμε είναι μία χρωματομετρική μέθοδος που χρησιμοποιεί διχρωμικό κάλιο ως οξειδωτικό μέσο σε όξινο διάλυμα θειικού οξέος (βλέπε παράγραφο 1.3.2.).

Κάθε φορά 2ml δείγματος από το ομογενοποιημένο διάλυμα προς ανάλυση πάρθηκαν και προστέθηκαν στα εμπορικά διαθέσιμα δοκίμια COD (Hach Europe, Belgium). Στη συνέχεια επωάστηκαν στο προθερμασμένο COD φούρνο (της Hach) για 2 ώρες στους 150 °C. Αφού κρύωσαν τα δοκίμια την επόμενη μέρα προσδιορίσαμε την συγκέντρωση του COD χρωματομετρικά χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο HACH DR/2010. Η μέτρηση έγινε στα 620nm και η συσκευή DR/2010 διαθέτει έτοιμο πρόγραμμα που από την μέτρηση της απορρόφησης μας δίνει κατευθείαν την τιμή του COD σε mg/l. Πριν από οποιαδήποτε μέτρηση COD είχε προηγηθεί ο μηδενισμός του οργάνου με δοκίμιο τυφλού διαλύματος που περιείχε 2ml απιονισμένου νερού και το οποίο είχε επωαστεί μαζί με τα κανονικά δοκίμια προς ανάλυση.

Πρέπει να σημειώσουμε ότι η τιμή του COD που προσδιορίζεται με αυτόν τον τρόπο όταν υπάρχει παρεμβολή δεν ταυτίζεται πάντα με την πραγματική τιμή του COD. Αυτή η μέτρηση είναι που θέλουμε να διορθώσουμε σε κάποιες περιπτώσεις ώστε να προκύψει η πραγματική. Υπάρχει δηλαδή μία διαφοροποίηση της μετρούμενης τιμής COD και της πραγματική τιμής COD όταν υπάρχει παρεμβολή στη μέτρηση.

2.B.4. Αντιδραστήριο Fenton

Χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα το αντιδραστήριο Fenton σε διάφορες συγκεντρώσεις του δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} ως καταλύτη και του υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 ως οξειδωτικού προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των συγκεντρώσεων των ουσιών αυτών στον βαθμό αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος και τον βαθμό αποδόμησης του Orange II. Επίσης με τον ίδιο τρόπο διερευνήθηκε και η επίδραση του αντιδραστηρίου που δημιουργείται από τον συνδυασμό του δισθενούς χαλκού Cu^{2+} και του H_2O_2 (βλέπε παράγραφο 1.4).

Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινο κυλινδρικό δοχείο το οποίο περιείχε σε κάθε δοκιμή 500 ml υδατικού διαλύματος Orange II συγκέντρωσης 300mg/l σε συνθήκες περιβάλλοντος. Όλες οι αντιδράσεις έγιναν με συνεχή ανάδευση. Το H_2O_2 ήταν της εταιρίας Fluka και το προσθέσαμε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία κατευθείαν στο υδατικό διάλυμα. Ο δισθενής σίδηρος Fe^{2+} προστέθηκε σε μορφή ένυδρου θειικού σιδήρου(II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) της εταιρίας Lancaster Synthesis και ο δισθενής χαλκός Cu^{2+} σε μορφή ένυδρου θειικού χαλκού(II) ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) της ίδιας εταιρίας. Οι καταλύτες προστέθηκαν και αυτοί κάθε φορά κατευθείαν στο διάλυμα Orange II. Αναλυτικότερα στοιχεία για τους συνδυασμούς συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήσαμε αναφέρονται στο Β' Μέρος των αποτελεσμάτων (παρ. 3.B.1.)

Κατά τη διάρκεια της κάθε αντίδρασης γίνονταν δειγματοληψία σε τακτικά χρονικά διαστήματα της απαραίτητης ποσότητας για να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις προσδιορισμού του H_2O_2 , του Orange II και του COD όπως αναφέρθηκαν στις παραγράφους 2.B.1., 2.B.2., 2.B.3..

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Α' Μέρος

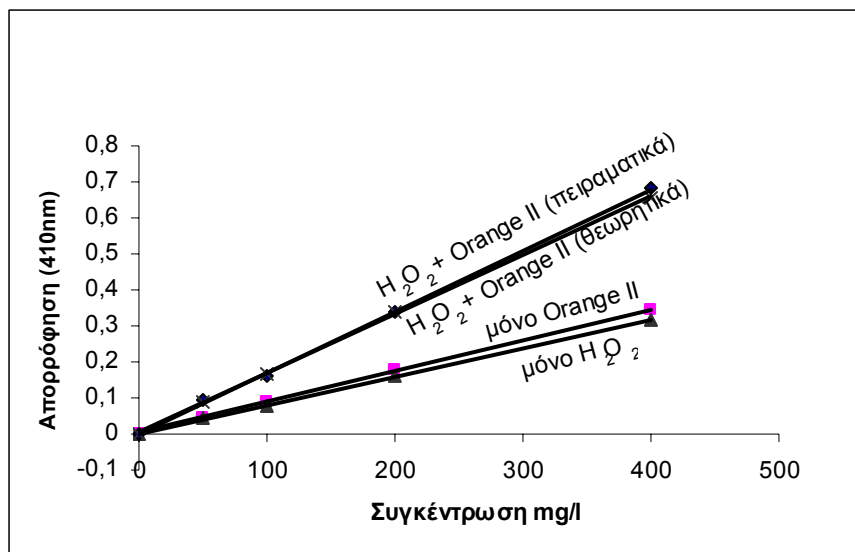
3.A.1. Παρεμπόδιση του Orange II στην ανάλυση του H₂O₂

Επειδή τα δείγματα που αναλύσαμε περιείχαν εκτός από H₂O₂ και την χρωστική Orange II που έχει πορτοκαλί χρώμα φυσικό ήταν να παρεμποδίζεται η ανάλυση του H₂O₂ με την μέθοδο του θειικού τιτανίου. Ένα δείγμα δηλαδή το οποίο περιέχει Orange II και H₂O₂, το οποίο υπόκειται σε επεξεργασία σύμφωνα με την μέθοδο θειικού τιτανίου και του οποίου μετράται η απορρόφηση στα 410nm μας δίνει μία τιμή η οποία προέρχεται κατά ένα μέρος από το πορτοκαλί χρώμα του Orange II και κατά ένα άλλο μέρος από το κίτρινο χρώμα του συμπλέγματος [TiO₂(SO₄)₂]⁻².

Μετά από σύγκριση των απορροφήσεων υδατικών διαλυμάτων

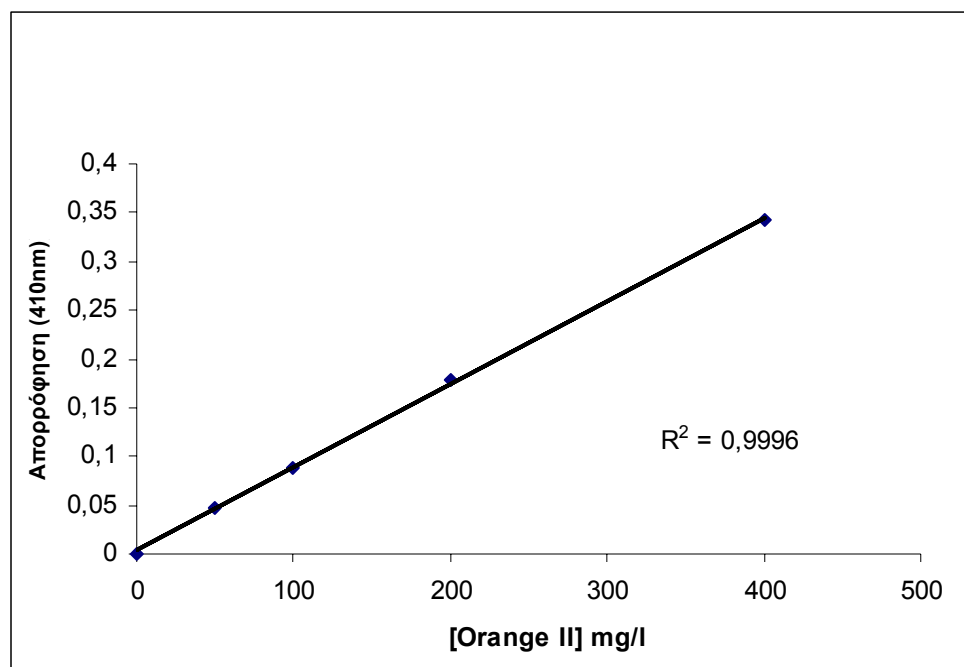
- μόνο με H₂O₂ (50,100,200,400mg/l)
- μόνο με Orange II (50,100,200,400mg/l)
- και με συνδυασμό των δύο

διαπιστώσαμε ότι οι τιμές των απορροφήσεων που προκύπτουν θεωρητικά από την αριθμητική πρόσθεση των τιμών των απορροφήσεων των διαλυμάτων μόνο με H₂O₂ και μόνο με Orange II συμπίπτουν με τις τιμές των απορροφήσεων που προκύπτουν πειραματικά από την παρασκευή διαλυμάτων με μείξη των δύο ουσιών. Έτσι μπορούμε να πούμε με μεγάλη ακρίβεια ότι οι 2 διαφορετικές απορροφήσεις προσθετικά δίνουν την συνολική. Αυτό φαίνεται στο παρακάτω σχήμα που προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα.



Διάγραμμα 3. Σύγκριση απορροφήσεων στα 410nm δειγμάτων επεξεργασμένων με το αντιδραστήριο TiSO₄

Έπειτα φτιάξαμε την καμπύλη αναφοράς που δίνει τη σχέση της απορρόφησης (410nm) με τη συγκέντρωση του Orange II από τα διαλύματα μόνο με Orange II.



Διάγραμμα 4. Καμπύλη αναφοράς [Orange II], απορρόφηση στα 410nm

Από τη γραμμή αυτή προέκυψε η σχέση

$$I_{\text{Orange II}}^{410} = 8,55 \cdot 10^{-4} [\text{Orange II}]$$

όπου [Orange II] είναι η συγκέντρωση Orange II (σε mg/l)

και $I_{\text{Orange II}}^{410}$ είναι η απορρόφηση στα 410nm λόγω του Orange II

Έτσι, εφόσον έχει προηγηθεί ο ποσοτικός προσδιορισμός του Orange II και γνωρίζοντας την συγκέντρωσή του, μπορούμε χρησιμοποιώντας αυτή την εξίσωση να βρίσκουμε την απορρόφηση που προκαλεί αυτή η ποσότητα Orange II στα 410nm. Αν η τιμή αυτή αφαιρεθεί από τη συνολική, προκύπτει η τιμή απορρόφησης μόνο εξαιτίας του συμπλέγματος $[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]^{-2}$ οπότε έτσι ξεπερνιέται η παρεμπόδιση λόγω του Orange II και είναι εφικτός πλέον ο προσδιορισμός του H_2O_2 (βλέπε παράγραφο 2.B.1.).

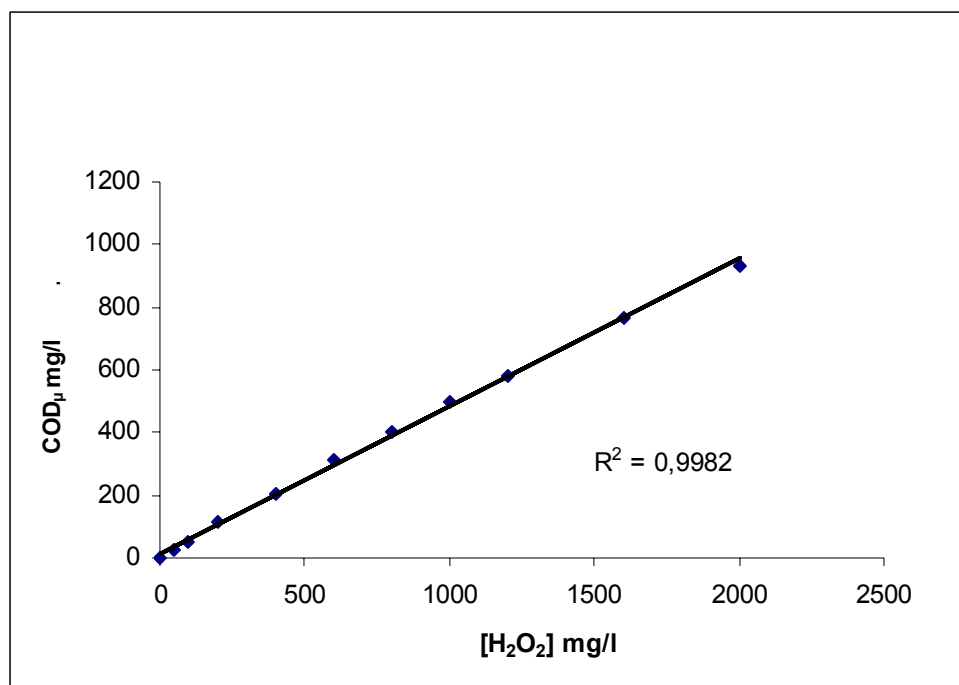
$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1195,7 (I_{410} - I_{\text{Orange II}}^{410}) \quad \text{ή} \quad [\text{H}_2\text{O}_2] = 1195,7 (I_{410} - 8,55 \cdot 10^{-4} [\text{Orange II}])$$

3.A.2. Προσδιορισμός COD σε διαλύματα που περιέχουν και H₂O₂

Σε αυτή την παράγραφο θα μας απασχολήσει το κατά πόσο και με ποιόν τρόπο μεταβάλλεται η τιμή του COD που μετράμε από την παρουσία του H₂O₂. Για να διερευνήσουμε αυτό το θέμα προχωρήσαμε στην παρασκευή και σύγκριση των μετρούμενων COD από πρότυπα διαλύματα μόνο με H₂O₂, μόνο με Orange II και με συνδυασμό των δύο.

3.A.2.1. Διαλύματα μόνο με H₂O₂ ή μόνο με Orange II

Όπως αναφέραμε και στο θεωρητικό μέρος αυτής της εργασίας το H₂O₂ επηρεάζει σημαντικά την μέτρηση του COD. Προκειμένου να δούμε απομονωμένα την επίδραση αυτή παρασκευάσαμε πρότυπα διαλύματα H₂O₂ διάφορων συγκεντρώσεων (50,100,200,400,600,800,1000,1200,1600 και 2000mg/l). Πήραμε δείγμα 2ml από το κάθε ένα από τα διαλύματα αυτά και πραγματοποιήσαμε την δοκιμή COD. Παρόλο που τα διαλύματα δεν περιείχαν ίχνος οργανικής ουσίας η μέτρηση του COD ήταν θετική και αρκετά σημαντική. Τα αποτελέσματα που πήραμε φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Διάγραμμα 5. Συγκέντρωση COD διαλυμάτων μόνο με H₂O₂

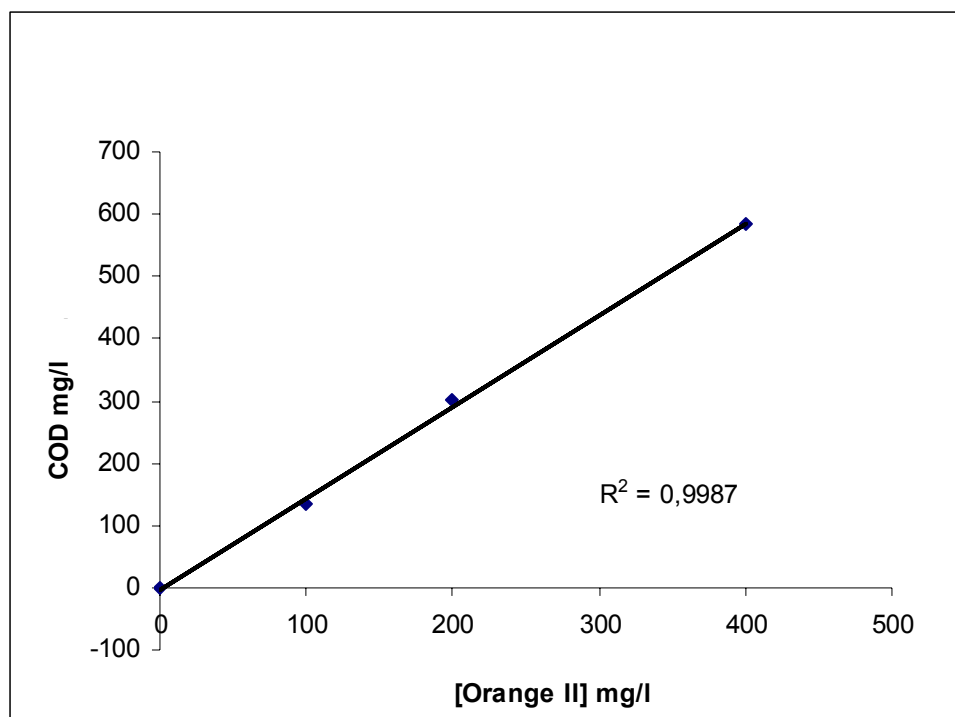
Από ότι φαίνεται υπάρχει γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στην τιμή του COD και στη συγκέντρωση H_2O_2 . Αυτή βέβαια είναι μία φαινομενική τιμή και όχι πραγματική συγκέντρωση COD αφού το H_2O_2 δεν είναι οργανική ένωση αλλά απλά έχει την ιδιότητα να καταναλώνει (ανάγει) το διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$. Η πραγματική δηλαδή τιμή του COD για όλα τα διαλύματα αυτά είναι 0. Αυτή η συσχέτιση μας ενδιαφέρει ιδιαίτερα προκειμένου να γίνει αργότερα η διόρθωση του COD κάποιου δείγματος που περιέχει και H_2O_2 . Από την παραπάνω γραμμή του σχήματος προκύπτει η σχέση

$$COD_{\mu} = 0,4706 [H_2O_2]$$

όπου $[H_2O_2]$ είναι η συγκέντρωση H_2O_2 (σε mg/l)

και COD_{μ} είναι η μετρούμενη τιμή του COD (σε mg/l)

Το Orange II είναι μία οργανική ένωση και φυσιολογικά η μέτρηση του COD διαλυμάτων μόνο με αυτή την ουσία πρέπει να μας δείχνει την πραγματική τιμή του COD. Παρασκευάσαμε πρότυπα διαλύματα Orange II σε συγκεντρώσεις 100, 200 και 400mg/l. Σύμφωνα με τη διχρωμική μέθοδο προσδιορισμού του COD (βλέπε παρ. 1.3.2. και 2.B.3.) οι μετρήσεις που κάναμε μας έδωσαν τις παρακάτω τιμές που φαίνονται στο σχήμα.



Διάγραμμα 6. Συγκέντρωση COD διαλυμάτων μόνο με Orange II

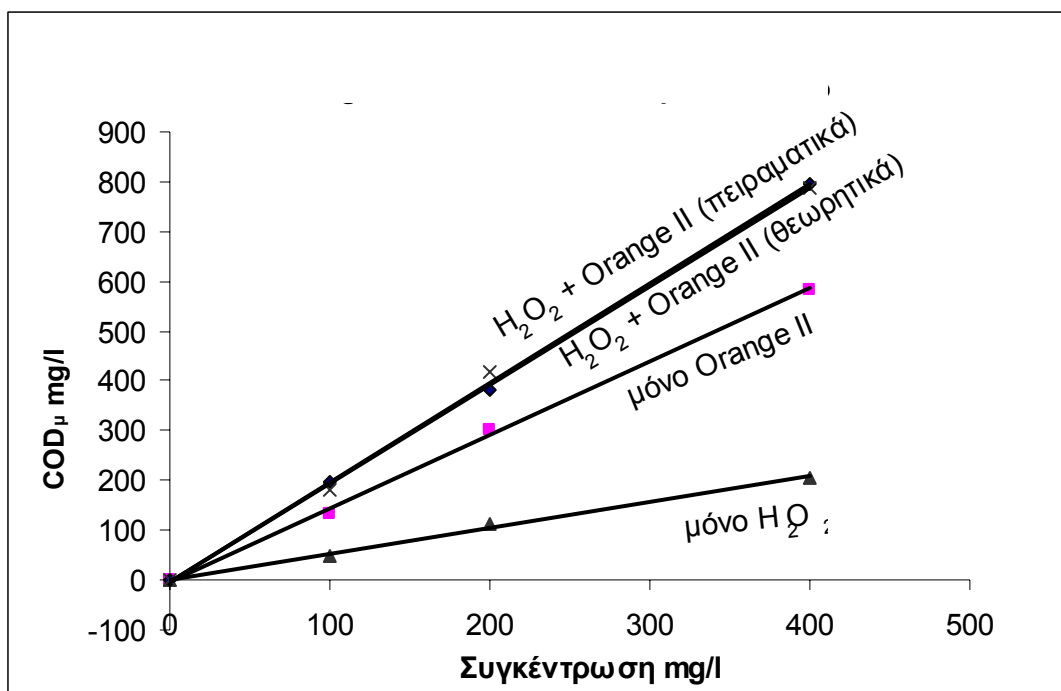
Στην περίπτωση αυτή οι μετρούμενες τιμές του COD ταυτίζονται με τις πραγματικές τιμές του COD.

3.A.2.2. Διαλύματα με συνδυασμό H_2O_2 και Orange II

Τα διαλύματα με αυτή τη σύσταση θα έχουν μία μετρούμενη τιμή COD διαφορετική της πραγματικής. Παρασκευάσαμε 3 διαλύματα με συνδυασμό H_2O_2 και Orange II σε συγκεντρώσεις

- 100mg/l H_2O_2 + 100mg/l Or.II
- 200mg/l H_2O_2 + 200mg/l Or.II
- 400mg/l H_2O_2 + 400mg/l Or.II

Οι μετρήσεις του COD μας έδωσαν μεγαλύτερες τιμές από τα αντίστοιχα διαλύματα μόνο με Orange II (παρ. 3.A.2.1.). Αυτό είναι κάτι που αναμέναμε αφού η παρουσία του H_2O_2 δημιουργεί θετική παρεμβολή στο COD. Παρατηρώντας μάλιστα και τις τιμές COD από τα διαλύματα 100,200 και 400mg/l μόνο H_2O_2 διαπιστώνουμε ότι η πρόσθεση των τιμών αυτών στις τιμές COD των διαλυμάτων 100,200 και 400mg/l μόνο Orange II μας δίνει την ίδια τιμή που προέκυψε πειραματικά από τα διαλύματα συνδυασμού των δύο. Αυτό φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



Διάγραμμα 7. Σύγκριση μετρήσεων COD διαλυμάτων Orange II, H_2O_2 και συνδυασμού των δύο

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η παρεμβολή του H₂O₂ είναι η πρόσθεση της τιμής του COD που θα προκαλούσε από μόνο του το H₂O₂ στην πραγματική τιμή του COD. Αυτό είναι ένα χρήσιμο συμπέρασμα διότι εάν γνωρίζουμε την τιμή του H₂O₂ σε κάποιο διάλυμα τότε από την σχέση της παραγράφου 3.A.2.1. μπορούμε να βρούμε το COD που προκαλείται από το H₂O₂ και στην συνέχεια να αφαιρεθεί από τη μετρούμενη τιμή ώστε να προκύπτει η πραγματική.

$$\mathbf{COD_{\pi} = COD_{\mu} - COD_{H_2O_2}}$$

όπου COD_μ είναι η μετρούμενη τιμή του COD (σε mg/l)

COD_π είναι η πραγματική τιμή του COD (σε mg/l)

COD_{H₂O₂} είναι η τιμή του COD εξαιτίας του H₂O₂ (σε mg/l)

Από την σχέση της παραγράφου 3.A.2.1.

$$\mathbf{COD_{H_2O_2} = 0,4706 [H_2O_2]}$$

μπορούμε να γράψουμε πιο ολοκληρωμένα

$$\mathbf{COD_{\pi} = COD_{\mu} - 0,4706 [H_2O_2]}$$

B' Μέρος

Στο δεύτερο πειραματικό μέρος επεξεργαστήκαμε κάποια διαλύματα Orange II με το αντιδραστήριο Fenton και το αντιδραστήριο (Cu^{2+} και H_2O_2). Παρακολουθήσαμε την σταδιακή αποδόμηση του Orange II και τον αποχρωματισμό του διαλύματος κατά τη διάρκεια του πρώτου μισάωρου από την στιγμή που προσθέσαμε το αντιδραστήριο. Αυτό το πετύχαμε μετρώντας το COD και την απορρόφηση στα 485nm και 410nm. Για την μέτρηση του COD ακολουθήσαμε την διόρθωση της παρεμβολής σύμφωνα με τη μέθοδο που αναπτύξαμε στο Α' Πειραματικό Μέρος.

Από συνδυασμό των σχέσεων των δύο παραγράφων 3.A.1. και 3.A.2.2. προκύπτει η εξής συνολική σχέση με την οποία από την συγκέντρωση του Orange II και την απορρόφηση στα 410nm μπορούμε να υπολογίσουμε την πραγματική τιμή του COD:

$$\text{COD}_{\pi} = \text{COD}_{\mu} - 0,4706 [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{σχέση παραγράφου 3.A.1.}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1195,7 (I_{410} - 8,55 \cdot 10^{-4} [\text{Orange II}]) \quad \text{σχέση παραγράφου 3.A.2.2.}$$

και συνολικά

$$\text{COD}_{\pi} = \text{COD}_{\mu} - 0,4706 \{1195,7 (I_{410} - 8,55 \cdot 10^{-4} [\text{Orange II}])\}$$

όπου COD_{μ} είναι η μετρούμενη τιμή του COD (σε mg/l)

COD_{π} είναι η πραγματική τιμή του COD (σε mg/l)

I_{410} είναι η απορρόφηση στα 410nm μετά την πρόσθεση θειικού τιτάνιο

[Orange II] είναι η συγκέντρωση Orange II (σε mg/l)

Τα διαλύματα που επεξεργαστήκαμε ήταν όλα 500ml με 300mg/l Orange II και τα διάφορα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήσαμε ήταν τα εξής:

(40mg/l Fe^{2+} , 100mg/l H_2O_2) , (40mg/l Fe^{2+} , 300mg/l H_2O_2)

(100mg/l Fe^{2+} , 100mg/l H_2O_2) , (100mg/l Fe^{2+} , 300mg/l H_2O_2)

(40mg/l Cu^{2+} , 100mg/l H_2O_2) , (40mg/l Cu^{2+} , 300mg/l H_2O_2)

(100mg/l Cu^{2+} , 100mg/l H_2O_2) , (100mg/l Cu^{2+} , 300mg/l H_2O_2)

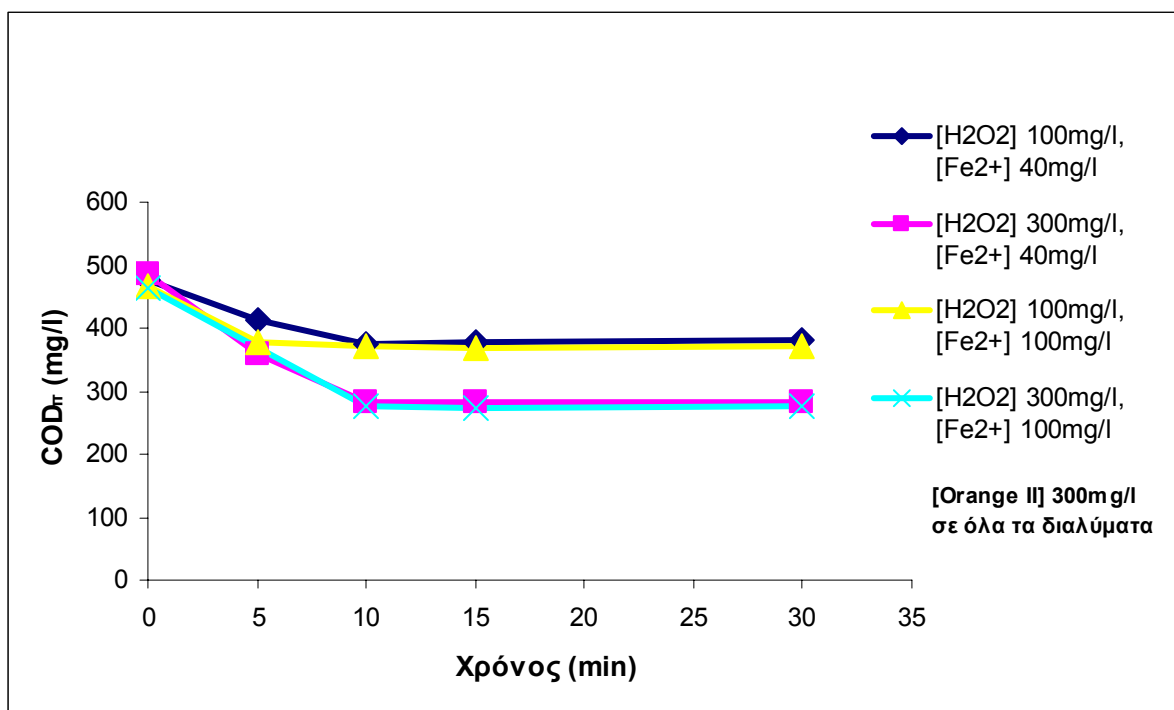
(100mg/l Cu^{2+} , 500mg/l H_2O_2)

Όλες οι επεξεργασίες πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος με συνεχή ανάδευση.

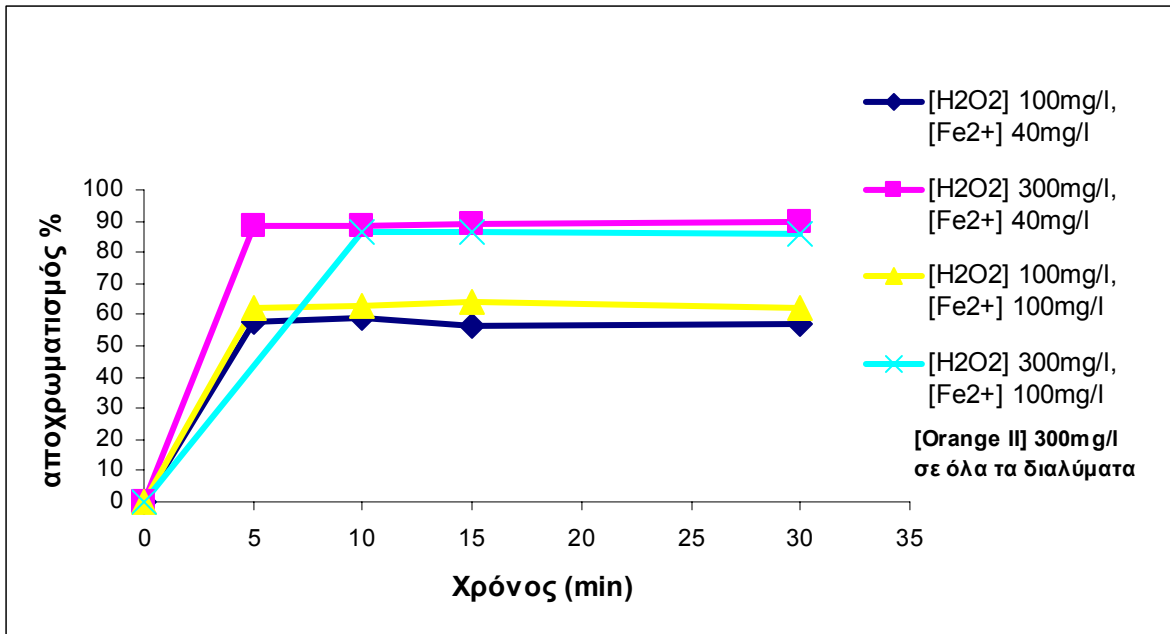
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από αυτές τις επεξεργασίες.

3.B.1. Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 και του Fe^{2+} στην αποδόμηση του Orange II και στον αποχρωματισμό του διαλύματος (Αντιδραστήριο Fenton)

Παρατηρούμε στα δύο παρακάτω σχήματα ότι η επίδραση από την αλλαγή της συγκέντρωσης του Fe^{2+} από 40mg/l σε 100mg/l δεν προκαλεί καμία αισθητή αλλαγή στην επεξεργασία του Orange II. Η αλλαγή όμως της συγκέντρωσης του H_2O_2 από 100mg/l σε 300mg/l είχε ως αποτέλεσμα περισσότερη μείωση του COD κατά 100mg/l περίπου και αποχρωματισμό περίπου κατά 25% περισσότερο.



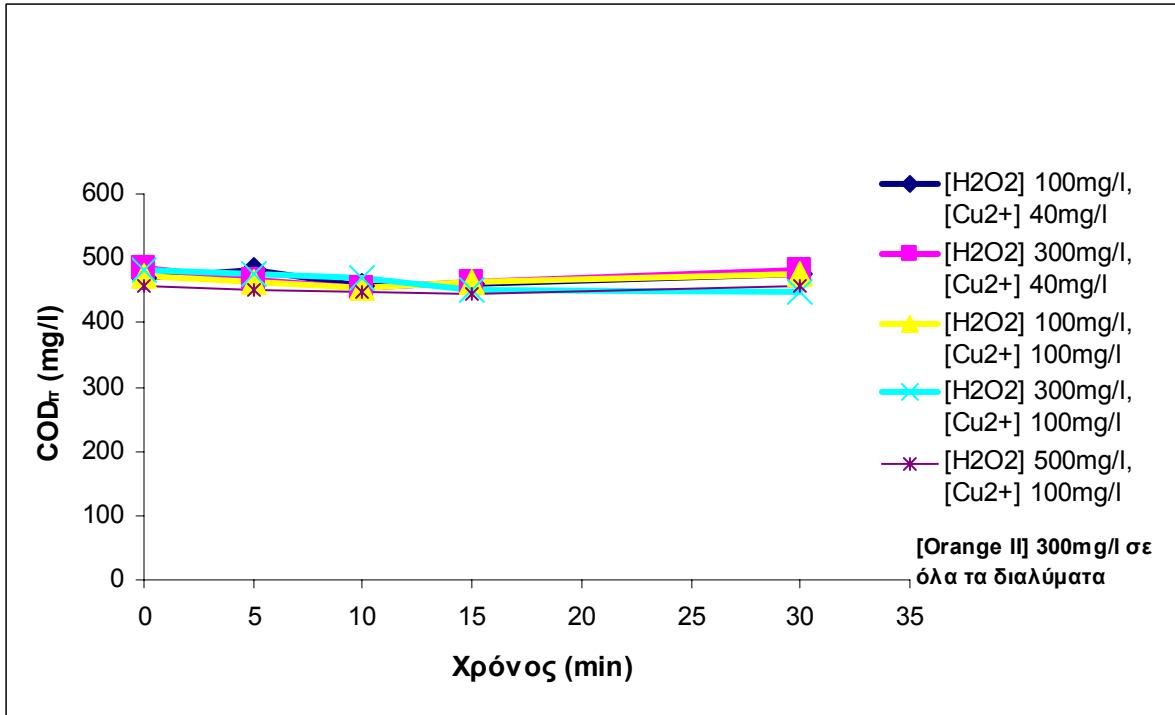
Διάγραμμα 8. Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 και του Fe^{2+} στην μείωση του COD



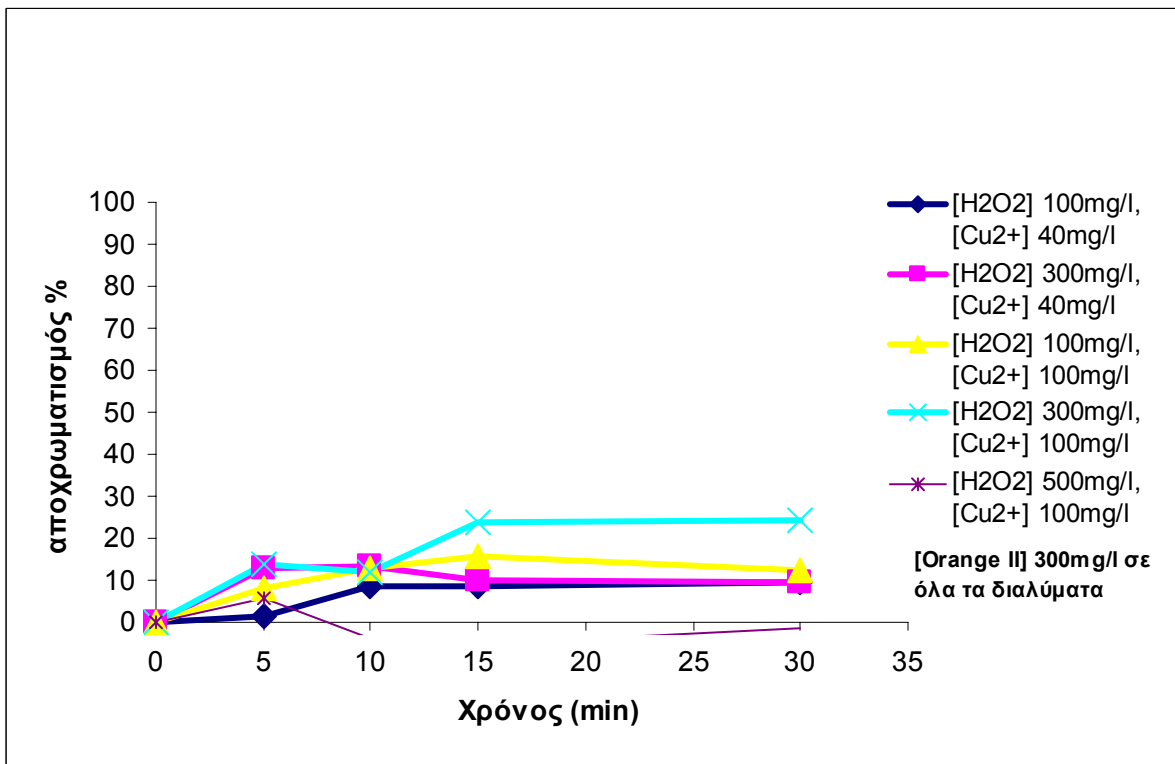
Διάγραμμα 9. Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 και του Fe^{2+} στον αποχρωματισμό

3.B.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 και του Cu^{2+} στην αποδόμηση του Orange II και στον αποχρωματισμό του διαλύματος (Αντιδραστήριο $Cu^{2+} + H_2O_2$)

Παρατηρούμε ότι η μείωση του COD είναι ανεπαίσθητη ή δεν πραγματοποιείται καθόλου. Το ίδιο ισχύει και για τον αποχρωματισμό που κυμαίνεται γύρω στα 10%. Η μεταβολή στις συγκεντρώσεις του Cu^{2+} και H_2O_2 δεν είχαν επίσης καμία επίδραση στην επεξεργασία.



Διάγραμμα 10. Επίδραση της συγκέντρωσης του H₂O₂ και του Cu²⁺ στην μείωση του COD



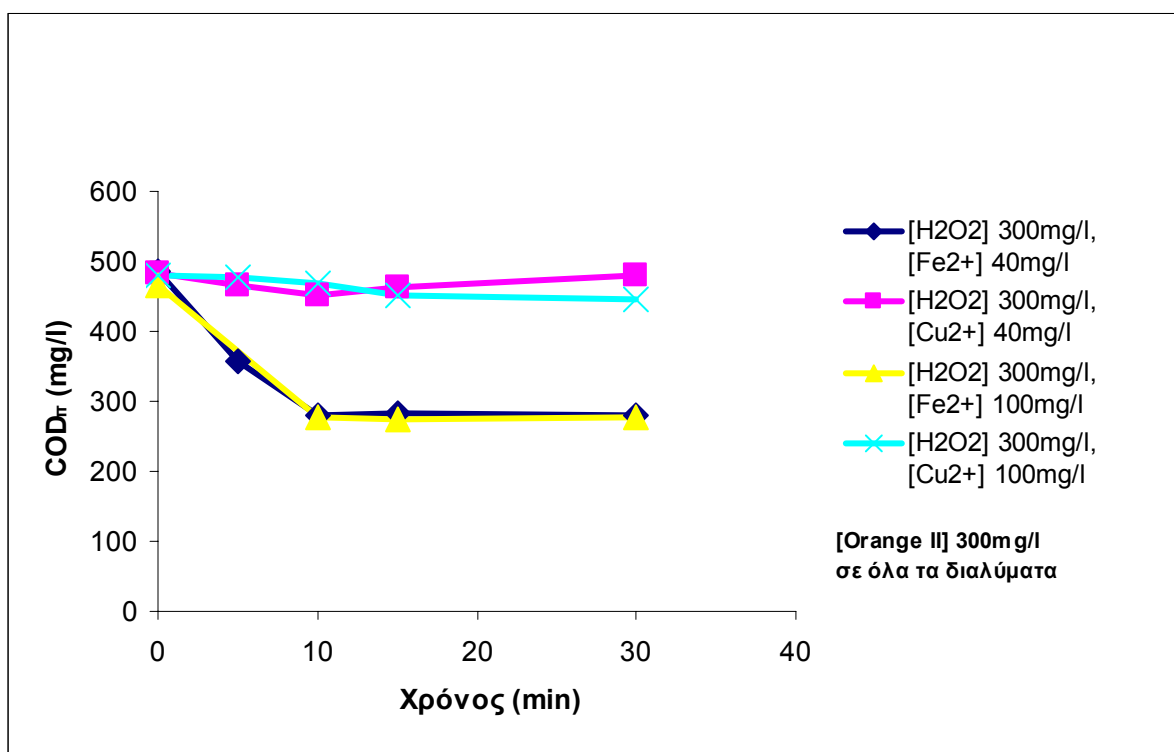
Διάγραμμα 11. Επίδραση της συγκέντρωσης του H₂O₂ και του Cu²⁺ στον αποχρωματισμό

3.B.3. Σύγκριση ανάμεσα στους δυο καταλύτες Fe^{2+} και Cu^{2+}

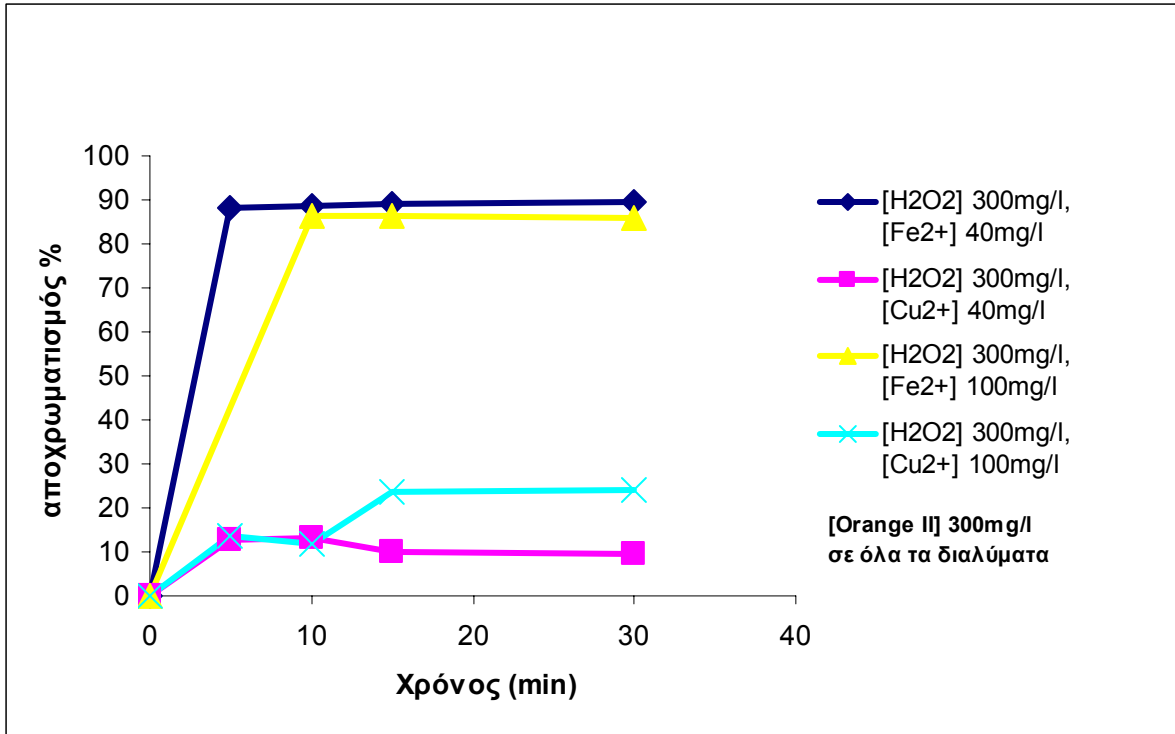
Και στις δύο περιπτώσεις (300mg/l H_2O_2 και 100mg/l H_2O_2) ο σίδηρος Fe^{2+} είναι ξεκάθαρα αποτελεσματικότερος του χαλκού Cu^{2+} .

Για 300mg/l H_2O_2 χρησιμοποιώντας ως καταλύτη Fe^{2+} πετυχαίνουμε μείωση του COD κατά 200mg/l και αποχρωματισμό κατά 90% ενώ χρησιμοποιώντας ως καταλύτη Cu^{2+} δεν πραγματοποιείται καθόλου επεξεργασία.

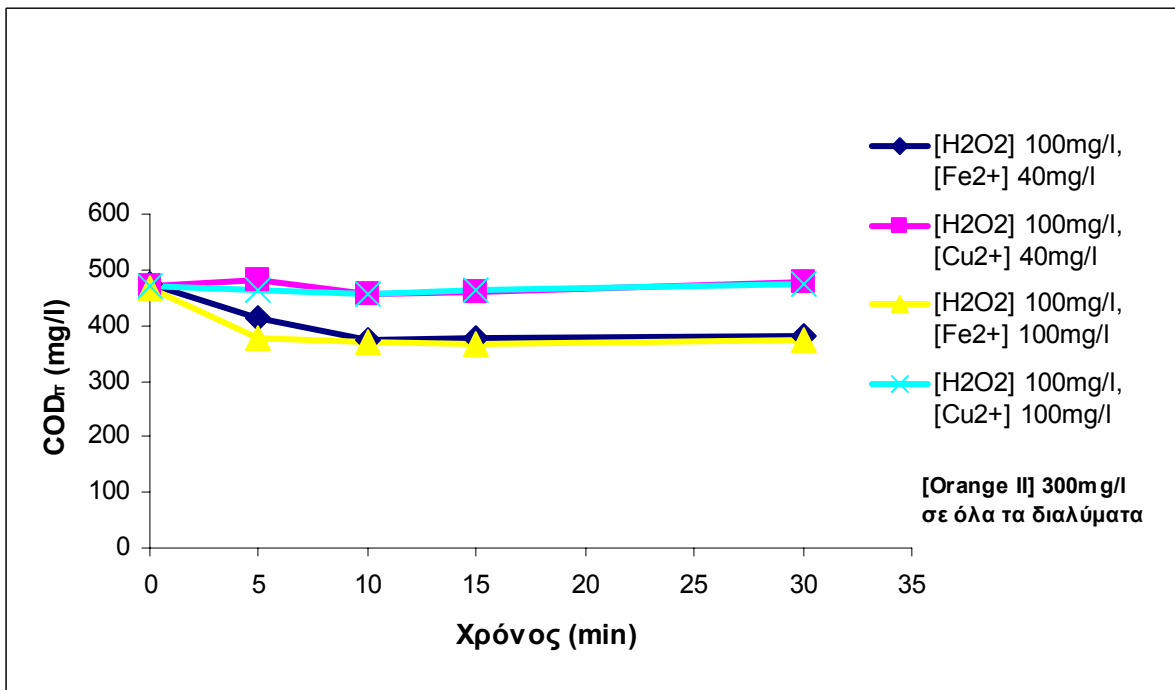
Για 100mg/l H_2O_2 χρησιμοποιώντας ως καταλύτη Fe^{2+} πετυχαίνουμε μείωση του COD κατά 100mg/l και αποχρωματισμό κατά 60% ενώ χρησιμοποιώντας ως καταλύτη Cu^{2+} δεν πραγματοποιείται πάλι καθόλου επεξεργασία.



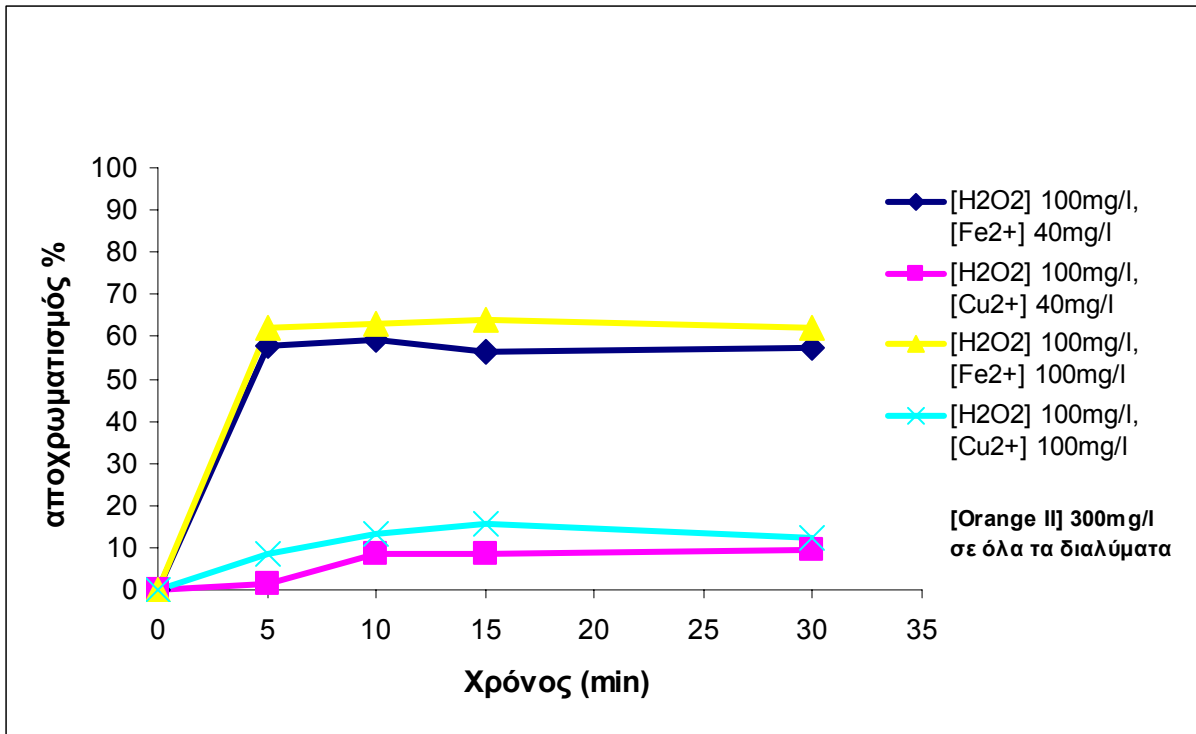
Διάγραμμα 12. Το COD κατά την αποδόμηση του Orange II με αντιδραστήριο Fenton και τύπου Fenton χρησιμοποιώντας 300mg/l H_2O_2



Διάγραμμα 13. Ο αποχρωματισμός κατά την αποδόμηση του Orange II με αντιδραστήριο Fenton και τύπου Fenton χρησιμοποιώντας 300mg/l H₂O₂



Διάγραμμα 14. Το COD κατά την αποδόμηση του Orange II με αντιδραστήριο Fenton και τύπου Fenton χρησιμοποιώντας 100mg/l H₂O₂



Διάγραμμα 15. Ο αποχρωματισμός κατά την αποδόμηση του Orange II με αντιδραστήριο Fenton και τύπου Fenton χρησιμοποιώντας 100mg/l H₂O₂

3.B.4. Θεωρητική προσέγγιση της τιμής του COD

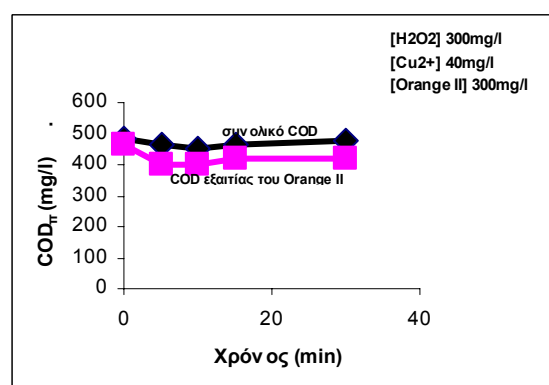
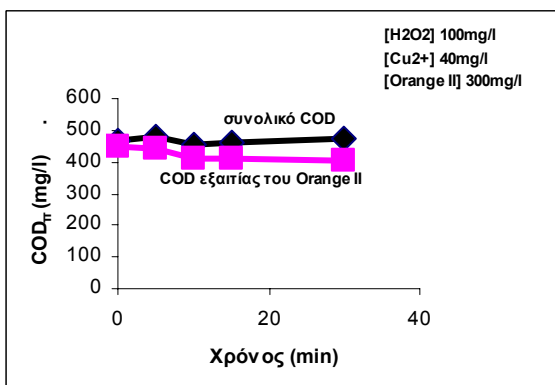
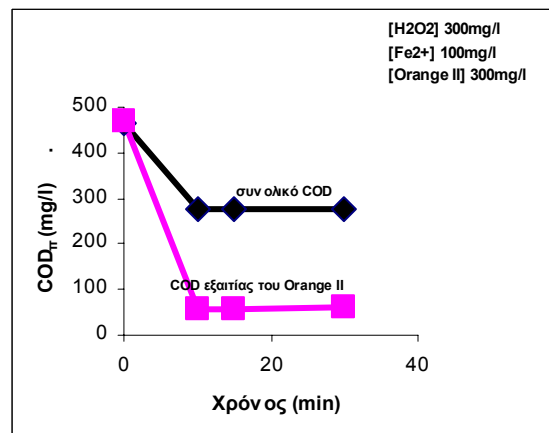
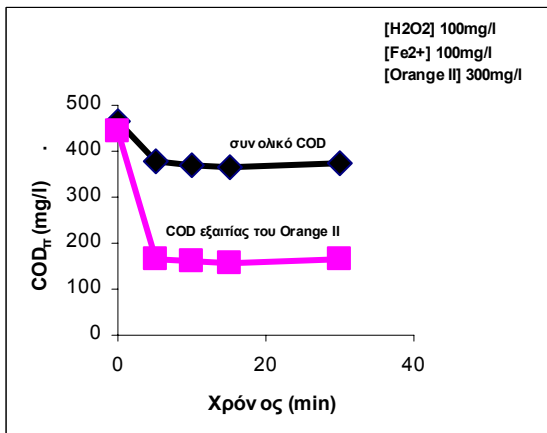
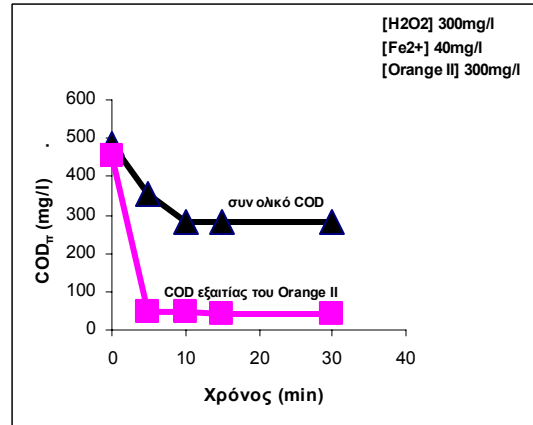
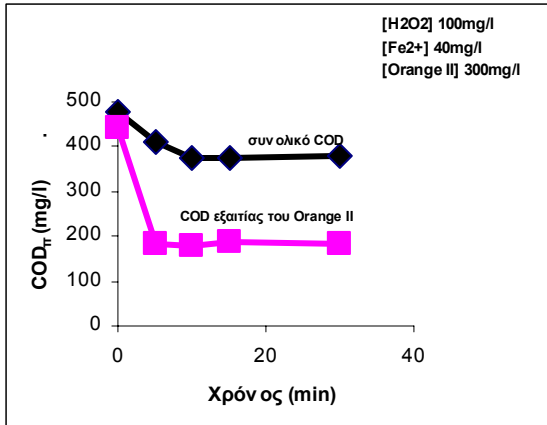
Από τα διαλύματα μόνο με Orange II (παρ. 3.A.2.1.) προέκυψε γραμμική συσχέτιση της συγκέντρωσής τους με τις τιμές του COD και εκφράζεται από την μαθηματική σχέση:

$$\text{COD} = 1,471 [\text{Orange II}] \text{ (σε mg/l)}$$

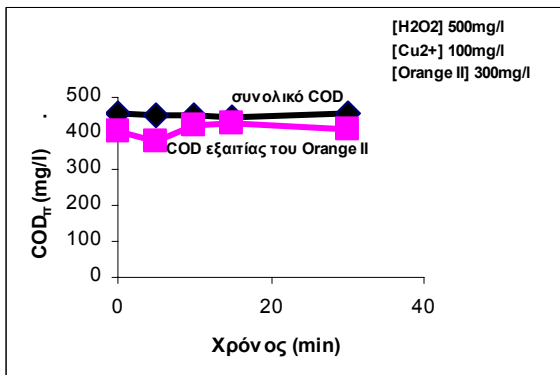
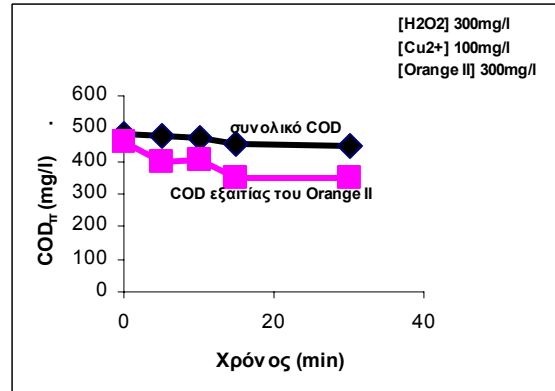
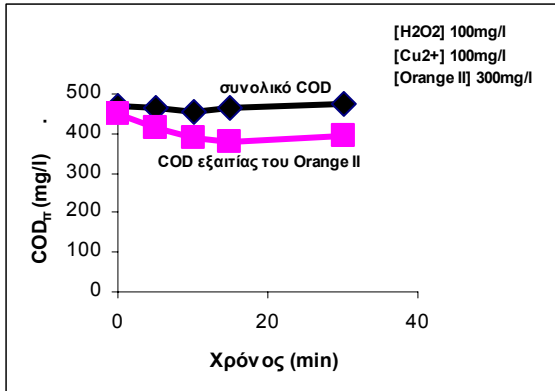
Έτσι γνωρίζοντας την συγκέντρωση του Orange II στις διάφορες χρονικές στιγμές για τα διάφορα διαλύματα προσπαθήσαμε να προσεγγίσουμε θεωρητικά την τιμή του COD μέσω της παραπάνω σχέσης. Οι τιμές που υπολογίσαμε θεωρητικά ήταν όλες μικρότερες της πραγματικής τιμής COD που προέκυψε από τις μετρήσεις. Αυτό βέβαια δεν σημαίνει ότι η διόρθωση της παρεμβολής που έγινε δεν είναι ακριβής. Θα εξηγήσουμε παρακάτω το λόγο.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο κατά την επεξεργασία του Orange II, μέχρι το στάδιο που αποδομείται πλήρως, υπάρχουν στο διάλυμα και όλα τα ενδιάμεσα παράγωγά του που είναι άχρωμα αφού από την στιγμή που διασπάται ο δεσμός $-N=N-$ χάνονται οι χρωστικές ιδιότητες (βλέπε παρ. 1.5.1 και 1.5.5.). Έτσι η πραγματική τιμή του COD που υπολογίσαμε είναι η συνολική τιμή COD που προκαλείται από το Orange II και όλα τα υπόλοιπα παράγωγα που υπάρχουν στο διάλυμα και είναι άχρωμα ενώ η θεωρητική τιμή του COD που προέκυψε από την συγκέντρωση του Orange II (την οποία προσδιορίσαμε φασματοφωτομετρικά από το χρώμα του διαλύματος) μας δείχνει στην ουσία το μέρος του COD που προκαλείται από το Orange II μόνο. Η διαφορά του συνολικού COD από το COD εξαιτίας του Orange II μας δίνει βέβαια το COD εξαιτίας των παραγώγων.

Έτσι βρήκαμε ένα τρόπο για να προσδιορίζουμε το COD που προκαλείται μόνο από τα παράγωγα του Orange II κατά την επεξεργασία του. Παρακάτω βλέπουμε τις δύο αυτές παραμέτρους σε μορφή διαγράμματος για το κάθε διάλυμα του πειράματος. Σύμφωνα και με τα διαγράμματα αυτά μπορούμε να πούμε ότι στις περιπτώσεις που πετύχαμε μικρότερο COD τα παράγωγα υπερισχύουν του Orange II κατά πολύ περισσότερο.



Διάγραμμα 16. Η διαφορά του συνολικού COD από το COD εξαιτίας του Orange II κατά την αποδόμησή του με διάφορους συνδυασμούς συγκεντρώσεων αντιδραστήριου Fenton και τύπου Fenton



Διάγραμμα 16. (συν.) Η διαφορά του συνολικού COD από το COD εξαιτίας του Orange II κατά την αποδόμησή του με διάφορους συνδυασμούς συγκεντρώσεων αντιδραστηρίου Fenton και τύπου Fenton

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης των αντιδραστηρίων Fenton και (Cu^{2+} και H_2O_2) στην επεξεργασία των αζωχρωμάτων απαραίτητη προϋπόθεση είναι η διόρθωση της παρεμβολής του υπεροξειδίου του υδρογόνου μιας και είναι μία αρκετά υπολογίσιμη παρεμβολή και καθόλου αμελητέα όπως είδαμε στα πειράματα που κάναμε. Ακόμη και για άλλες οργανικές ουσίες μπορεί να ακολουθηθεί η μέθοδος αυτής της διπλωματικής εργασίας (κατασκευάζοντας βέβαια νέες καμπύλες και σχέσεις που να αφορούν την συγκεκριμένη οργανική ένωση). Η παρεμβολή του H_2O_2 στο COD βρήκαμε ότι είναι προσθετική δηλαδή στην πραγματική τιμή του COD προστίθεται αυτή που δημιουργεί από μόνο του το H_2O_2 .

Επίσης για τις συνθήκες περιβάλλοντος (25°C) βρήκαμε ότι ο δισθενής σίδηρος είναι πολύ πιο αποτελεσματικός καταλύτης από το δισθενή χαλκό κατά την επεξεργασία του Orange II με H_2O_2 . Παρόλα αυτά σε άλλες εργασίες [16], [17] αναφέρεται ότι για θερμοκρασίες $50^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ ο δισθενής χαλκός μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικός από τον δισθενή σίδηρο. Ακόμη βρήκαμε έναν τρόπο για να προσδιορίζουμε το COD των οργανικών ενώσεων που είναι παράγωγα της αρχικής οργανικής ένωσης που αποδομείται με φασματοφωτομετρική μέθοδο μόνο.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] I. Talinli, G. K. Anderson
Interference of Hydrogen Peroxide on the Standard COD Test **Wat. Res. 1991**
- [2] Yun Whan Kang, Min-Jung Cho, Kyung-Yup Hwang
Correction of hydrogen peroxide interference on standard COD test **Wat. Res. 1998**
- [3] Δ. Κατάκης, Κ. Μεθενίτης, Χ.Μητσοπούλου, Γ.Πνευματικάκης
Ανόργανη Χημεία Β' Τα Στοιχεία
- [4] Γ.Ε. Μανουσάκη
Γενική και Ανόργανη Χημεία Τόμος Δεύτερος 1983
- [5] Walter A. Patrick , Herman B. Wagner
Determination of Hydrogen Peroxide in Small Concentrations **Anal. Chem. 1949**
- [6] Harvey Pobiner
Determination of Hydroperoxides in Hydrocarbon by Conversion to Hydrogen Peroxide and Measurement by Titanium Complexing **Anal. Chem. 1961**
- [7] George M. Eisenberg
Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide **Ind. And Eng. Chem. 1943**
- [8] Greenberg, Arnold E., Clesceri, Lenore S., Eaton, Andrew D.
Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition
American Public Health Association 1995
- [9] Wayne Boyles
Manganese III Chemical Oxygen Demand **1997**
- [10] Wayne Boyles
The Science of Chemical Oxygen Demand **1997**
- [11] Richard A. Dobbs, Robert T. Williams
Elimination of Chloride Interference in the COD Test **Anal. Chem. 1963**

- [12] D.F. Bishop
Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters **Ind. Eng. Chem., Process Design & Development**, vol.7, pp.1110 (1968)
- [13] Cheves Walling
Fenton's Reagent Revisited **Accts of Chem. Research**, vol. 8, pp. 125-131 (1975)
- [14] J. Fernandez, J. Bandara, A. Lopez, Ph. Buffat, J. Kiwi
Photoassisted Fenton Degradation of Nonbiodegradable Azo Dye (Orange II) in Fe-Free Solutions Mediated by Cation Transfer Membranes **Langmuir** 1999
- [15] Jiyun Feng, Xijun Hu, Po Lock Yue, Huai Yong Zhu, Gao Qing Lu
Degradation of Azo-dye Orange II by a Photoassisted Fenton Reaction Using a Novel Composite of Iron Oxide and Silicate Nanoparticles as a Catalyst
Ind. Eng. Chem. Res. 2003
- [16] D. Mantzavinos
Removal of Cinnamic Acid derivatives from aqueous effluents by Fenton and Fenton-like processes as an alternative to direct biological treatment
Water, Air and Soil Pollution: Focus 3, 211-221, 2003
- [17] D. Mantzavinos
Removal of Benzoic Acid derivatives from aqueous effluents by the catalytic decomposition of hydrogen peroxide **Inst. Of Chem. Eng.** 2003
- [18] Sheng H. Lin, Chi F. Peng
A continuous Fenton's process for treatment of textile wastewater
Environmental Technology, Vol. 16, pp 693, 1995
- [19] Xuejun Chen, Zhemin Shen, Xiaolong Zhu, Yaobo Fen, Wenhua Wang
Advanced treatment of textile wastewater for reuse using electrochemical oxidation and membrane filtration **Water SA**, Vol. 31, 2005
- [20] Kuo K. W.
Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent **Water Res.**, Vol. 26, 1992

- [21] S. Liakou, U. Zissi, M. Kornaros, G. Lyberatos
Combined chemical and biological treatment of Azo Dye-containing wastewaters
Chem. Eng. Comm. 2003
- [22] J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer
Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 99, 1996
- [23] Ioannis K. Konstantinou, Triantafyllos A. Albanis
TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review
Applied Catalysis B: Environmental 49, 2004

Ευχαριστώ πολύ τον κύριο Μαντζαβίνο Διονύσιο ο οποίος κατεύθυνε το αντικείμενο και τη διεξαγωγή της εργασίας αυτής και για την βοήθεια του στην ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Επίσης ευχαριστώ πολύ την κυρία Ροίκα Σαρίκα και Παντίδου Αριάδνη για την πολύτιμη βοήθειά και τις πληροφορίες που μου έδωσαν για την εκτέλεση των πειραμάτων αυτής της εργασίας.