**ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ: ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ FENTON**

**1. Σκοπός**

Σκοπός της ασκήσεως είναι η μελέτη της χημικής οξειδώσεως ενός οργανικού ρύπου (της ηλιανθίνης), χρησιμοποιώντας το αντιδραστήριο Fenton, δηλαδή μείγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και δισθενούς σιδήρου. Θα προσδιορισθεί η % απομάκρυνση της ηλιανθίνης και η κινητική σταθερά ψευδοπρώτης τάξεως, για διάφορες δόσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου.

**2. Εισαγωγή**

Οι τεχνολογίες χημικής οξειδώσεως χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια για την αποδόμηση ρύπων που σχετίζονται με την επεξεργασία πόσιμου νερού, υγρών αποβλήτων και επικινδύνων αποβλήτων. Οι προχωρημένες οξειδωτικές διεργασίες χρησιμοποιούν χημικά οξειδωτικά (π.χ., όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου, αντιδραστήριο Fenton), τα οποία παράγουν ενδιάμεσες ρίζες υδροξυλίου (ΗΟ˙). Αυτές είναι από τα ισχυρότερα οξειδωτικά που υπάρχουν, με πολύ μεγάλη χημική δραστικότητα, αλλά πολύ μικρή επιλεκτικότητα, που οξειδώνουν ταχύτατα μία μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων.

Το αντιδραστήριο Fenton είναι μείγμα δισθενούς σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο εμφανίζει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην περιοχή pH 2 – 4, λόγω της παρουσίας σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων διαλυτού σιδήρου. Η πρώτη χημική αντίδραση είναι:

Fe2+ + H2O2 → Fe3+ + HO- + ΗΟ˙

Ακολουθούν πολλές άλλες χημικές αντιδράσεις, δημιουργώντας ένα κύκλο οξειδοαναγωγής, στον οποίον ο δισθενής σίδηρος οξειδώνεται σε τρισθενή και ανάγεται πάλι σε δισθενή. Ο ρυθμός οξειδώσεως είναι πολύ μεγαλύτερος από τον ρυθμό αναγωγής και συχνά ο τελευταίος αποτελεί το στάδιο που ελέγχει την συνολική ταχύτητα της αντίδρασης. Μεταξύ των αντιδράσεων συγκαταλέγεται και ενδιαφέρει η αντίδραση των ριζών υδροξυλίου με τις οργανικές ενώσεις. Υπάρχουν παραδείγματα εφαρμογής του αντιδραστηρίου Fenton για επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών με φυτοφάρμακα και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Στην άσκηση αυτή θα χρησιμοποιηθεί η ηλιανθίνη (methyl orange) ως μοντέλο οργανικού ρύπου, κυρίως λογω της ταχείας οξειδώσεώς της από το αντιδραστήριο Fenton και του εύκολου προσδιορισμού της με φασματοφωτομετρία ορατού.

**3. Πειραματική διαδικασία**

**3.1 Υλικά**

Απαιτούνται τα κάτωθι εργαστηριακά είδη:

* Συσκευή ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα
* Πεχάμετρο
* Ποτήρια των 500 mL για χρήση ως αντιδραστήρες
* Ογκομετρικές φιάλες των 100 – 1000 mL για την παρασκευή διαλυμάτων
* Σιφώνια
* Σύριγγα των 50 mL συμβατή με συσκευή διήθησης
* Συσκευή διήθησης με φίλτρα των 0,45 μm
* Φασματοφωτόμετρο ορατού για μέτρηση της συγκεντρώσεως της ηλιανθίνης στα 507 nm

**3.2 Παρασκευή διαλυμάτων**

1. Παρασκευάζουμε πρότυπο διάλυμα δισθενούς σιδήρου, συγκεντρώσεως 5.000 mg Fe/L σε φιάλη 200 mL. Για τον σκοπό αυτό, διαλύουμε 4978,5 mg FeSO4.7H2O σε 200 mL υπερκαθαρό νερό, το pH του οποίου έχει ρυθμισθεί στο 2.5 με θειικό οξύ. Το μοριακό βάρος του FeSO4.7H2O είναι 277,8.
2. Παρασκευάζουμε πρότυπο διάλυμα ηλιανθίνης, συγκεντρώσεως 10 mg/L. Για το σκοπό αυτό διαλύουμε 10 mg ηλιανθίνης σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL, με υπερκαθαρό νερό, το pH του οποίου έχει ρυθμισθεί στο 2.5 με θειικό οξύ. Το μοριακό βάρος της ηλιανθίνης είναι 327,33 και ο εμπειρικός χημικός τύπος της είναι C14H14N3NaO3S.
3. Σαν πρότυπο διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, χρησιμοποιείται εμπορικά διαθέσιμο υπεροξείδιο του υδρογόνου 30% v/v (300.000 mg/L).

**3.3 Μέθοδος**

1. Τοποθετούμε 6 ποτήρια των 500 mL σε αντίστοιχες συσκευές ανάδευσης. Σε κάθε ποτήρι προσθέτουμε 320 mL διαλύματος ηλιανθίνης συγκεντρώσεως 10 mg/L και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Σημειώνουμε σε κάθε ποτήρι την αντίστοιχη γραμμομοριακή σχέση των H2O2:Fe2+:ηλιανθίνη, σύμφωνα με τον Πίνακα 1, που ακολουθεί.
2. Εάν χρειάζεται, ρυθμίζουμε το pH κάθε ποτηριού στο 2,5 με θειικό οξύ.
3. Προσθέτουμε σε κάθε ποτήρι την αντίστοιχη ποσότητα δισθενούς σιδήρου, σύμφωνα με τον Πίνακα 1.
4. Προσθέτουμε την αντίστοιχη ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου, σύμφωνα με τον Πίνακα 1, και **καταγράφουμε** τον χρόνο.
5. Χρησιμοποιώντας σύριγγα, παίρνουμε δείγμα 10 mL από κάθε ποτήρι από θέση ευρισκομένη στο μισό βάθος του ποτηριού, σε ***ενδεικτικούς*** χρόνους 1, 5 και 15 min από την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Είναι επιθυμητό να γίνει δειγματοληψία σε περισσότερους χρόνους για την καλλίτερη διαμόρφωση της καμπύλης της κινητικής. Κάθε δείγμα πρέπει να διηθείται αμέσως και να μετράται το pH και η συγκέντρωση της ηλιανθίνης. Επειδή η αντίδραση συνεχίζεται, οι ***πραγματικοί*** χρόνοι είναι αυτοί που μετρώνται την στιγμή του προσδιορισμού της συγκέντρωσης της ηλιανθίνης στο φασματοφωτόμετρο ορατού.
6. Υπολογίζουμε την συγκέντρωση της ηλιανθίνης που θα υπήρχε στα δείγματα, εάν δεν είχαν αραιωθεί με προσθήκη διαλυμάτων δισθενούς σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Για παράδειγμα, εάν ο αρχικός όγκος ήταν 320 mL και μετά την προσθήκη δισθενούς σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου έγινε 350 mL, η ζητούμενη συγκέντρωση υπολογίζεται από την μετρούμενη και πολλαπλασιάζοντας με (350/320).

**Πίνακας 1. Πειραματικός σχεδιασμός**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Αντιδραστήρας / Ομάδα | Όγκος διαλύματος ηλιανθίνης, mL | Όγκος προστιθεμένου διαλύματος H2O2, mL | Όγκος προστιθεμένου διαλύματος Fe2+, mL | H2O2:Fe2+:ηλιανθίνη, γραμμομοριακή σχέση |
| 1 / 1 | 320 | 1 | 0,5 | 903:4,58:1 |
| 2 / 2 | 320 | 10 | 0,5 | 9030:4,58:1 |
| 3 / 3 | 320 | 1 | 2 | 903:18,3:1 |
| 4 / 4 | 320 | 10 | 2 | 9030:18,3:1 |
| 5\* / 1, 2 | 320 | 0 | 2 | 0:18,3:1 |
| 6\* / 3, 4 | 320 | 1 | 0 | 903:0:1 |

\*Αντιδραστήρας ελέγχου

**3.4 Προσδιορισμός συγκεντρώσεων**

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων της ηλιανθίνης, θα χρησιμοποιήσουμε φασματοφωτομετρία ορατού σε μήκος κύματος 507 nm, στο οποίο δεν υπάρχει παρεμπόδιση από το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Xρησιμοποιούμε πρότυπα διαλύματα ηλιανθίνης συγκεντρώσεως 0, 1, 2, 5, και 10 mg/L, και κατασκευάζουμε την καμπύλη αναφοράς. Επί πλέον, θα γίνει μέτρηση του pH σε όλα τα δείγματα, με χρήση ηλεκτροδίου υάλου.

**4. Ανάλυση δεδομένων**

Κάθε ομάδα θα χρησιμοποιήσει τα πειραματικά δεδομένα του ενός αντιδραστήρα (1 ή 2 ή 3 ή 4) μαζί με τους δύο αντιδραστήρες ελέγχου (5 και 6 – θα γίνει ανταλλαγή των δεδομένων των αντιδραστήρων ελέγχου μεταξύ των ομάδων). Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, να γίνουν τα εξής:

1. Να υπολογισθεί η % απομάκρυνση της ηλιανθίνης, χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$\%Απομάκρυνση=\left(\frac{C\_{o}-C}{C\_{o}}\right)\left(100\right)$$

Όπου οι συγκεντρώσεις διορθώνονται στον αρχικό όγκο της ηλιανθίνης, ήτοι 320 mL.

1. Να γίνει ένα ιστόγραμμα της % απομάκρυνσης της ηλιανθίνης, ως συνάρτηση του γραμμομοριακού λόγου του υπεροξειδίου του υδρογόνου και της ηλιανθίνης, με συνολικά 2 ιστούς. Βασικά θα χρησιμοποιηθούν δεδομένα του αντιδραστήρα της κάθε ομάδας και του αντιδραστήρα 6 (κοινός σε όλες τις ομάδες).
2. Να γίνει ένα ιστόγραμμα της απομάκρυνσης της ηλιανθίνης, ως συνάρτηση του γραμμομοριακού λόγου του δισθενούς σιδήρου και της ηλιανθίνης, με συνολικά 2 ιστούς. Και εδώ θα χρησιμοποιηθούν δεδομένα του αντιδραστήρα της κάθε ομάδας και του αντιδραστήρα 5 (κοινός σε όλες τις ομάδες).
3. Να γίνει η γραφική παράσταση του λογαρίθμου της συγκέντρωσης της ηλιανθίνης ως συνάρτηση του χρόνου. Από την κλίση της γραμμής να υπολογισθεί η τιμή της σταθεράς ψευδοπρώτης τάξεως, *k*. Με βάση την ανηγμένη εξίσωση της κινητικής πρώτης τάξεως,

$$logC=logC\_{o}-\frac{k}{2,303}t$$

η τιμή του *k* υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$k=-2,303\left(κλίση\right)$$

**Να παρουσιασθεί ένα παράδειγμα υπολογισμού για κάθε περίπτωση ανωτέρω.**