

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ**  
**ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**



## **Πτυχιακή εργασία**

**ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΗΣ ΦΑΙΝΑΝΘΡΙΝΗΣ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ ΜΕΣΩΤΩΝ  
ΘΕΡΜΙΚΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ:  
ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΟ ΚΑΙ ΥΠΕΡΟΞΥΜΟΝΟΘΕΙΙΚΟ ΚΑΛΛΙΟ.**

**Έλενα Νικολάου**

**Λεμεσός 2014**



**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ**  
**ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ**  
**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

## **Πτυχιακή εργασία**

**ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΗΣ ΦΑΙΝΑΝΘΡΙΝΗΣ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ ΜΕΣΩ  
ΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ:  
ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΟ ΚΑΙ ΥΠΕΡΟΞΥΜΟΝΟΘΕΙΙΚΟ ΚΑΛΛΙΟ**

**Έλενα Νικολάου**

**Σύμβουλοςκαθηγήτρια**  
Δρ. Μαρία Γ. Αντωνίου

**Λεμεσός 2014**

## **Πνευματικά δικαιώματα**

Copyright © Έλενα Νικολάου, 2014

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. Allrightsreserved.

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όσους συνέβαλαν και βοήθησαν στην διεκπεραίωση της πτυχιακής μου εργασίας η οποία ολοκληρώθηκε στα Εργαστήρια του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου. Ιδιαίτερα ευχαριστώ την κυρία Μαρία Γ. Αντωνίου και τον κύριο Κώστα Ανδρέου που εισηγήθηκαν το θέμα και συνεργάστηκαν μαζί μου, παρέχοντας μου σημαντική βοήθεια και πραγματικό ενδιαφέρον καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής μου διατριβής καθώς και για την ουσιαστική καθοδήγηση τους που ωφέλησε προκειμένου να ολοκληρωθεί σωστά η πτυχιακή αυτή εργασία. Επίσης, ευχαριστώ τον κύριο Κώστα Κώστα και τους μεταπτυχιακούς συνεργάτες του για την κατανόηση και την βοήθεια που μου πρόσφεραν προκειμένου να χρησιμοποιήσω το ερευνητικό εργαστήριο ώστε να έχω τα απαραίτητα όργανα, σκεύη και υλικά για την διεκπεραίωση των πειραμάτων μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η πτυχιακή αυτή εργασία είχε ως στόχο την μελέτη της απομάκρυνσης της φαινανθρίνης(πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας- ΠΑΥ) από δύο διαφορετικά εδάφη, μέσω της μεθόδου χημικής οξειδωσης με θερμικά ενεργοποιημένα οξειδωτικά, όπως είναι το υπερθειικό κάλιο και το υπεροξυμονοθειικό κάλιο.Οι συγκεντρώσεις των οξειδωτικών ήταν ίδιαςμοριακότητας (0.052, 0.0052 και 0.00052 mol/L). Μια σειρά εργαστηριακών πειραμάτων διεξάχθηκε ούτως ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση της θερμοκρασίας (20°C και 45°C) και της συγκέντρωσης του οξειδωτικού στην απομάκρυνση φαινανθρίνης (PHE) από το έδαφος ( $C_{PHE}=1000$  μg/g ξηρού εδάφους).Πριν την έναρξη των πειραμάτων προσδιορίστηκαν τα φυσικά χαρακτηριστικά και η σύνθεση του κάθε εδάφους. Για τα πειράματα που σχετίζονται με την επίδραση της θερμοκρασίας στην ενεργοποίηση των οξειδωτικών, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δωμάτιο ελεγχόμενης θερμοκρασίας ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) και σε εργαστηριακό φούρνο ( $T = 45^{\circ}\text{C}$ ). Ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων και στις δύο περιπτώσεις ήταν 24 ώρες. Το κάθε πείραμα διεξάχθηκε με δείγματα τριών επαναλήψεων και τέσσερα δείγματα ελέγχου (δύο που περιείχαν το έδαφος με τον οργανικό ρύπο και δύο που περιείχαν απλό έδαφος). Στα δείγματα ελέγχου δεν προστέθηκε οξειδωτικό. Τα δείγματα αφού αφέθηκαν να αντιδράσουν στις αντίστοιχες θερμοκρασίες για 24 ώρες, συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν ώστε να προσδιοριστεί η εναπομένουσα συγκέντρωση οξειδωτικού, φαινανθρίνης, αλλά και η συγκέντρωση χουμικών και φουλβικών οξέων. Ο προσδιορισμός της εναπομένουσας συγκέντρωσης οξειδωτικούδιεξάχθηκε μέσω τιτλοδοτικού προσδιορισμού με θειοθειικό νάτριο, αφού πρώτα τα δείγματα αντέδρασαν με ιωδιούχο κάλιο.Έπειτα ακολούθησε εκχύλιση του ρύπου με οργανικό διαλύτη (ethylacetate) ώστε ναπροσδιοριστεί η εναπομένουσα ποσότητα του, μέσω της μεθόδου της αέριας χρωματογραφίας.Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία,ο ρύπος δεν απομακρύνεται επαρκώς. Για παράδειγμα, στο έδαφος A η οργανική ουσία ήταν  $11.1 \pm 0.1$  %, ενώ στο έδαφος B  $24.9 \pm 0.1$  %. Η μεγαλύτερη κατανάλωση του ρύπου στο έδαφος A ήταν  $17 \pm 2$  % από το υπερθειικό κάλιο στους 20°C, ενώ στο δεύτερο έδαφος ήταν  $13 \pm 2.8$  % από το υπεροξυμονοθειικό κάλιο στους 45°C. Αυτό συμβαίνει, λόγω του ότι οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται από την θερμική ενεργοποίηση των οξειδωτικών,οξειδώνουντην οργανική ύληπου βρίσκεται σε περίσσεια σεσχέση με τη φαινανθρίνη. Αυτό αποδεικνύεται με την ανάλυση των χουμικών και φουλβικών οξέων, των οποίων η συγκέντρωση αυξανόταν καθώς αυξανόταν η συγκέντρωση

του οξειδωτικού, ανεξαρτήτως του εδάφους και της θερμοκρασίας που χρησιμοποιήθηκε για την ενεργοποίηση του οξειδωτικού.

## ABSTRACT

The present bachelor thesis was conducted in order to study the removal of phenanthrene (a polycyclic aromatic hydrocarbon-PAH) from two different types of soil, through thermal activation of the oxidants potassium persulfate and potassium peroxymonosulfate. The concentration of the oxidants used had the same molarity of 0.052, 0.0052, and 0.00052 mol/L. A series of experiments was performed in order to determine the effect of temperature ( $T= 20^{\circ}\text{C}$  and  $45^{\circ}\text{C}$ ) and oxidant concentration on the removal of phenanthrene ( $1000\ \mu\text{g/g}$  of dry soil) from the two different types of soil. Prior to the experiments the physical characteristic of each soil and its composition were determined. For experiments on the effect of temperature on the activation of oxidants, the samples were placed a temperature controlled room ( $T= 20^{\circ}\text{C}$ ) and a laboratory oven ( $T= 45^{\circ}\text{C}$ ). The residence time of the samples in both cases was 24 hours. Each experiment was carried out in triplicates for each sample. In addition four control samples (oxidant free) were analyzed (two containing soil spiked with phenanthrene and two containing only soil). After the elapse of the 24 hours the samples were collected and analyzed in order to measure the remaining concentration of phenanthrene, oxidant as well as the concentration of the humic and fulvic acids. Determination of the residual oxidant concentration was conducted through volumetric titration with sodium thiosulfate following the reaction with potassium iodide. Phenanthrene was first extracted with an organic solvent (ethyl acetate) in order to determine its remaining concentration and was analyzed with a gas chromatography (GC-FID). The results showed that in soils with high concentration of organic matter the pollutant is not sufficiently removed. For instance the content of organic matter was  $11.1\pm 0.1\%$  for soil A and respectively  $24.9\pm 0.1\%$  for soil B. The highest observed removal of the organic pollutant was  $17\pm 2\%$  at  $20^{\circ}\text{C}$  with the use of potassium persulfate for soil A, while for soil B the highest measured removal value was  $13\pm 2.8\%$  at  $45^{\circ}\text{C}$  with the use of potassium peroxymonosulfate. This occurs because the free radicals formed from the thermal activation of the oxidants, oxidize the organic content of the soil, instead of the pollutant since it is found in higher concentration than the later. This was proven from the analysis of the humic and fulvic acids that their concentration increased with increasing oxidant concentration, irrespective of the soil and temperature used for activation.