

**ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟ-
ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ
ΡΥΠΩΝ**

**ΙΩΑΝΝΗΣ ΠΟΥΛΙΟΣ
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**



**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
54124 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ**

poulios@chem.auth.gr

τηλ.2310-997785, fax 2310-997784

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η *ετερογενής φωτοκατάλυση*, στην οποία αναφέρεται η παρούσα εργασία αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγωγικών κόνεων (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξειδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η ανάπτυξη της την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων στα υγρά απόβλητα και στον αέρα. Η ανάμειξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγωγικό καταλύτη (π.χ. TiO_2), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή **ηλιακό φως**, επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο αντιρρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποικοδόμηση.

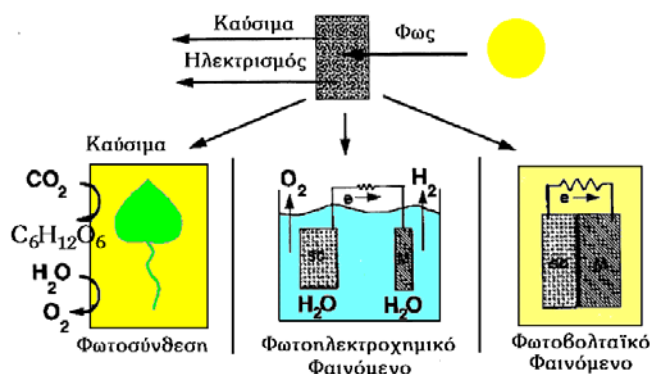
Στα σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου μπορούν να συγκαταλεχθούν:

- Η πλήρης φωτοκαταλυτική οξειδωση (καύση, mineralization) των οργανικών μορίων ,
- το γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων,
- η δυνατότητα χρησιμοποίησης ως φωτοευαίσθητων καταλυτών, ημιαγωγικών υλικών που είναι χημικά και βιολογικά αδρανή (π.χ. TiO_2),
- το σχετικά χαμηλό κόστος των υλικών αυτών,
- το ότι είναι δυνατή η ανάκτηση και συνεπώς η επαναχρησιμοποίησή τους, γεγονός που συνεπάγεται αφ' ενός τη μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου, αφ' ετέρου την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους,
- τη δυνατότητα εκμετάλλευσης του **ηλιακού φωτός** (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας, όπως η χώρα μας,
- την απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.

2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

2.1 Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των διαφόρων οργανικών ρύπων βασίζεται στο **φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο**, δηλαδή στο φαινόμενο που εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής (διαφασικής περιοχής) μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος, ο οποίος περιέχει και το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική (Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και χημική ενέργεια.

Γενικά ως **φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο** ορίζεται το φαινόμενο εκείνο όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοικτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διαφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

Παρακάτω θα δοθούν με τρόπο πολύ συνοπτικό οι γενικές αρχές που διέπουν ένα τέτοιο σύστημα.

Ως γνωστόν, τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Χωρίς ο συγγραφέας να θέλει να υπεισέλθει στη φυσική των ημιαγωγών, θεωρεί σκόπιμο να αναφέρει ορισμένα στοιχεία βάσει των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός των στερεών μεταξύ τους, λόγω του ότι η διαφορετικότητα τους αυτή αντικατοπτρίζεται και στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές/φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες τους.

Μακροσκοπικά η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης από τη θερμοκρασία. Για τα μεν μέταλλα η ειδική αντίσταση (ρ), σε θερμοκρασία δωματίου, έχει τιμές της τάξεως των 10^{-6} Ohm.cm, για δε τους μονωτές

κυμαίνεται μεταξύ 10^{14} - 10^{22} Ohm.cm. Στους ημιαγωγούς που αποτελούν μία ενδιάμεση κατάσταση η ρ βρίσκεται στην περιοχή 10^{-2} - 10^9 Ohm.cm.

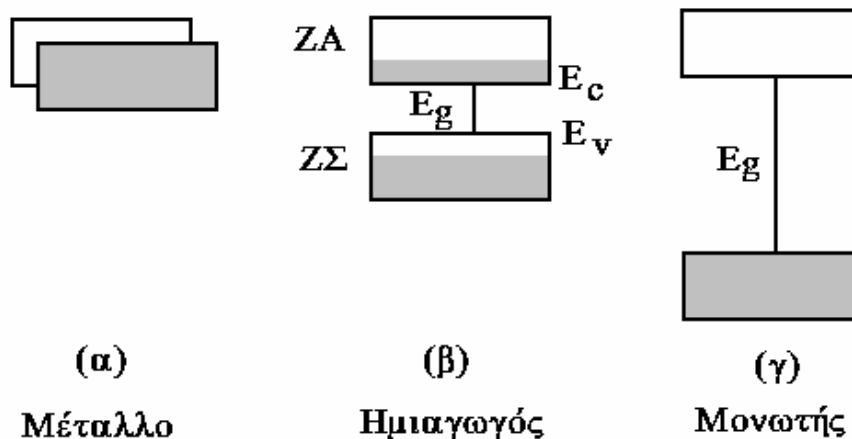
Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει τη συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν. Σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών, μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους (ΖΣ) και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) ενός στερεού, παρεμβάλλεται μια περιοχή απογορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται **απαγορευμένη ζώνη** ή αλλιώς **απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα** (E_g). Όταν $E_g \ll kT$, ή αλλιώς όταν μεταξύ της ζώνης σθένους (ΖΣ) και της ζώνης αγωγιμότητας (ΖΑ) δημιουργείται ένα ενεργειακό συνεχές τότε το στερεό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και κατατάσσεται στα μέταλλα (Σχήμα 2α).

Για μεγαλύτερες τιμές του E_g (~ 1 eV) η ΖΣ είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από e^- , ενώ η ΖΑ κενή (Σχήμα 2β). Τα υλικά αυτά ανήκουν στην κατηγορία των ημιαγωγών. Τέλος σε ενώσεις με $E_g > 1.5$ eV η συγκέντρωση των e^- στη ΖΑ, λόγω θερμικής διέγερσης στη ΖΣ, είναι τόσο χαμηλή, ώστε πρακτικά τα στερεά αυτά είναι ηλεκτρικοί μονωτές (Σχήμα 2γ).

Πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, οι διαφορές μεταξύ των τελευταίων και των μονωτών είναι περισσότερο ποσοτικής και λιγότερο ποιοτικής φύσης. Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αποτελεί μία σημαντική παράμετρο, η οποία και καθορίζει την συμπεριφορά των υλικών, σχετικά με τις φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητες τους.

Ένα επιπλέον σημαντικό χαρακτηριστικό για κάθε ημιαγωγό είναι και η **ενέργεια ή επίπεδο Fermi** (E_F), που αποτελεί το χαρακτηριστικό ενεργειακό "σύνορο" μεταξύ των ταινιών σθένους και αγωγιμότητας και δίνει την ενεργειακή κατάσταση των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο. Με ηλεκτροχημική ορολογία η ενέργεια Fermi αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό.

Ημιαγώγιμες ιδιότητες σε ένα στερεό μπορούν να επιτευχθούν και μέσω της παρουσίας προσμίξεων. Ανάλογα με το είδος των προσμείξεων, εάν ο ημιαγωγός έχει πλεονάζοντες φορείς αρνητικού φορτίου (e^-) ονομάζεται n-τύπου, ενώ αν έχει πλεονάζοντες φορείς θετικού φορτίου είναι p-τύπου.



Σχήμα 2: Διαχωρισμός των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών.

α: μέταλλο, **β:** ημιαγωγός, **γ:** μονωτής

ZΣ: ζώνη σθένους, **ZA:** ζώνη αγωγιμότητας.

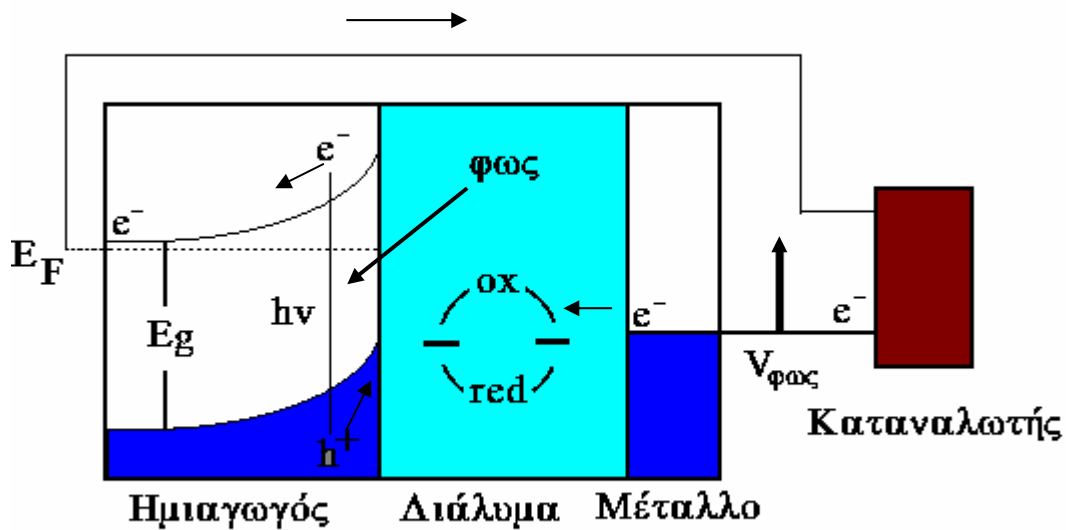
Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονικής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι και η διαφορετική ηλεκτροχημική και κατ' επέκταση φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους.

Η εμφάνιση του φωτοηλεκτροχημικού φαινομένου προϋποθέτει **(α)** την ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγωγίμων υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να την μετετρέψουν σε φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος (e^-/h^+), καθώς και **(β)** την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο εμφανίζεται κατά τον φωτισμό της ετεροεπαφής ενός φωτοευαίσθητου ημιαγωγίμου υλικού με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Κατά το φωτισμό του συστήματος ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ταινίας σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$), και μεταπηδούν στην ταινία αγωγιμότητας δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές στην ταινία σθένους:





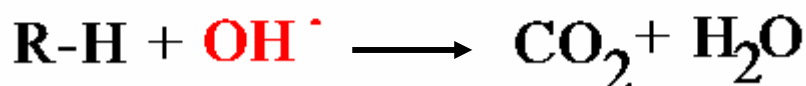
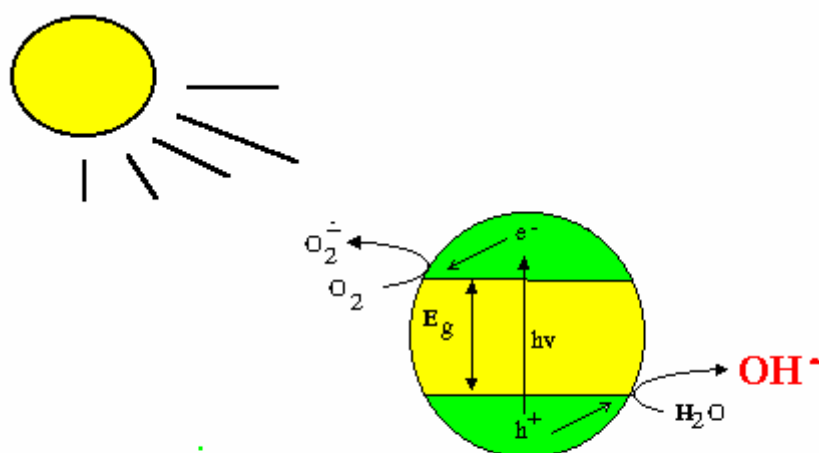
Σχήμα 3: Αρχή λειτουργίας ενός φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου

Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διαφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου και αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.

2.2 Η φωτοκαταλυτική οξείδωση

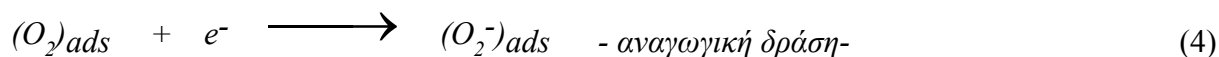
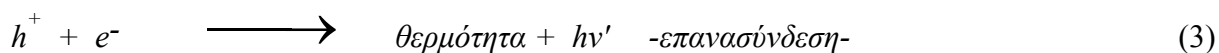
Αντίστοιχα, ο κάθε κόκκος ημιαγωγικής κόνεως (π.χ. TiO_2) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος (Σχήμα 4). Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στο εσωτερικό του κόκκου όπως και προηγουμένως ζεύγη ηλεκτρονίων (e^-) και οπών (h^+) τα οποία διαχωρίζονται και οδεύουν προς την επιφάνεια του κόκκου. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες

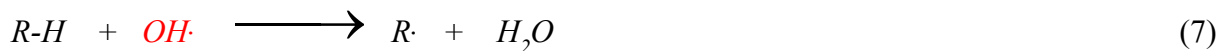
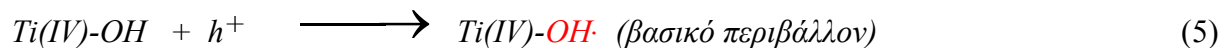
του υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το *κύριο οξειδωτικό μέσο*, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα (βλέπε αντιδράσεις 2-8). Λόγω δε του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2.8 V ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, ΚΗΥ), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση. Αρχικά αποσπών άτομα H δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες αποικοδομούνται στη συνέχεια οξειδωτικά, προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους (αλδεΐδες, οξέα) που τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς CO_2 και διάφορα ανόργανα ιόντα (Cl^- , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , κ.ά.).



Σχήμα 4: Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγικής σκόνης με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο. Υπό την επίδραση του φωτός δημιουργείται περίσσεια ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους.

Στην περίπτωση που ως ημιαγωγός χρησιμοποιείται το TiO_2 ισχύει :





2.3 Κινητική φωτοκαταλυτικής οξειδωσης

Η επεξεργασία των κινητικών δεδομένων της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των οργανικών μορίων, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ημιαγωγικών στερεών, μπορεί να γίνει με το μοντέλο των Langmuir- Hinshelwood που ισχύει για τις αντιδράσεις στερεού-αερίου, αν αυτό τροποποιηθεί κατάλληλα. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η ταχύτητα, R, μιας μονομοριακής αντίδρασης στην επιφάνεια του στερεού είναι ανάλογος με το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από τη χημική ένωση (θ).

$$R = -dC/dt = K_r \cdot \theta = K_r \cdot K \cdot C_o / (1 + K \cdot C_o) \quad (9)$$

- όπου
- K_r : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, η οποία αντιπροσωπεύει την τάση για μετατροπή της ουσίας όταν αυτή είναι προσροφημένη.
 - θ : ο βαθμός επικάλυψης (το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από το ρύπο)
 - K : ο συντελεστής προσρόφησης (ή σταθερά ισορροπίας προσρόφησης) του ρύπου
 - C_o : η αρχική συγκέντρωση του ρύπου

Όταν η συγκέντρωση του διαλύτη C_s , είναι πολύ μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση της ουσίας C_o και συνεπώς μπορούμε να υποθέσουμε ότι παραμένει πρακτικά σταθερή, το μέρος της επιφάνειας του καταλύτη που καλύπτεται από το διαλύτη είναι κατά προσέγγιση αμετάβλητο για διάφορες τιμές συγκέντρωσης της ουσίας (ρύπου).

Με ολοκλήρωση της εξίσωσης (9) προκύπτει

$$\ln C_0/C + K(C_0 - C) = K_r \cdot K \cdot t \quad (10)$$

Οι παραπάνω εξίσωση είναι άθροισμα εξισώσεων μηδενικής και πρώτης τάξης. Η αντίδραση που περιγράφει εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση C_0 . Όταν αναφερόμαστε σε πολύ αραιά διαλύματα ο δεύτερος όρος γίνεται σημαντικά μικρότερος του πρώτου και, χωρίς σημαντικό σφάλμα, οι εξισώσεις μπορούν να απλοποιηθεί στην εξίσωση

$$\ln C_0/C = k' \cdot t \quad (11)$$

όπου $k' = K_r \cdot K$ η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης

Η εξίσωση αυτή είναι η εξίσωση που προκύπτει αν ολοκληρωθεί η σχέση

$$- dC / dt = k' \cdot C \quad (12)$$

που είναι η κινητική εξίσωση των αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξης.

Στην εξίσωση (12) k' είναι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ψευδο-πρώτης τάξης και C η εκάστοτε συγκέντρωση της μελετώμενης ουσίας, σε χρόνο t από τη έναρξη της αντίδρασης.

Συνάγεται λοιπόν από τα παραπάνω, ότι η ετερογενής φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση μιας ουσίας μπορεί να μελετηθεί, χωρίς σημαντικό σφάλμα, σαν αντίδραση ψευδο-πρώτης τάξης. Στην περίπτωση αυτή η k' θα είναι η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και, όπως προκύπτει από τις προηγούμενες σχέσεις, θα ισούται με $k' = K_r \cdot K$.

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού των αντιδράσεων πρώτης τάξης δίνεται από την σχέση

$$t_{1/2} = 0,693 / k \quad (13)$$

και είναι ο χρόνος αντίδρασης για τη μείωση της συγκέντρωσης κατά το ήμισυ.

Δηλαδή, ο χρόνος υποδιπλασιασμού των αντιδράσεων πρώτης τάξης είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης του αντιδρώντος συστατικού. Για το λόγο αυτό ο χρόνος $t_{1/2}$ αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος της αντίδρασης και χρησιμοποιείται συχνά αντί της σταθεράς k' .

2.4 Ημιαγώγιμα υλικά - Καταλύτες

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στον περιβαλλοντικό όσο και ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες: TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS . Μελέτες που έγιναν με σκοπό την σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) (ημιαγωγός n-τύπου) και συγκεκριμένα η μορφή anatase, ακολουθούμενο από το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό. Αντιθέτως το ZnO , αν και σε πολλές περιπτώσεις υπερτερεί του TiO_2 , δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως, λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH.

Ένα μεγάλο μειονέκτημα τόσο του TiO_2 όσο και του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση τους επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.

Ημιαγωγοί όπως το CdS , CdSe , Si , κ. α. με μικρότερο ενεργειακό χάσμα, ενώ παρουσιάζουν το πλεονέκτημα απορρόφησης μεγάλου μέρους του ορατού φάσματος, μειονεκτούν λόγω της εύκολης φωτοδιάβρωσης, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιπλέον τοξικών προϊόντων (π.χ. Cd^{+2} , SeO_3^{-2}). Για το λόγο αυτό οι προσπάθειες επικεντρώνονται κατά κύριο λόγο στο στην βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 .

Από τις 3 μορφές του TiO_2 δηλαδή του anatase, rutile και του brookite εκείνη που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι η πρώτη, λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ .

A

B

Σχήμα 5: (A) *Anatase*, (B) *rutile*

Παρά ταύτα πρέπει να τονισθεί ότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου η μορφή *rutile* δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα, π.χ. η οξείδωση των CN^- και η αναγωγή των χρωμικών γίνεται ευκολότερα με το *rutile* παρά με το *anatase*.

Η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 μπορεί να γίνει με του εξής τρόπους:

- θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα H_2
- απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag.
- δημιουργία μικτών οξειδίων από $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TiO_2/WO_3 .
- Η φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα σ' αυτή την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας.
- προσθήκη προσμείξεων (doping) από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.α., με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

2.5 Ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης παρουσία οξειδωτικών ουσιών

Εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του καταλύτη, άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την φωτοκαταλυτική οξείδωση, είναι η παρουσία στο διάλυμα οξειδωτικών ουσιών, όπως H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KJO_4 , KBrO_3 , κ.τ.λ., η θερμοκρασία και το pH, τα οποία ανάλογα με τις συνθήκες επιταχύνουν ή επιβραδύνουν την αποικοδόμηση.

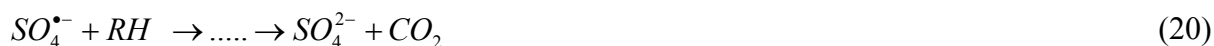
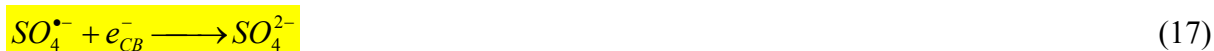
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συνεργετική δράση του TiO_2 με τα οξειδωτικά όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 και το υπερθειικό ανιόν, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Η ύπαρξη αυτών των ουσιών στο προς επεξεργασία απόβλητο αυξάνει την απόδοση της φωτοαποικοδόμησης λόγω του ότι διευκολύνει τη δέσμευση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων στον καταλύτη, ενώ ταυτόχρονα δημιουργούνται και επιπλέον ελεύθερες ρίζες, όπως φαίνεται στις ακόλουθες αντιδράσεις, οι οποίες επιδρούν θετικά στη διαδικασία καθαρισμού.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην περίπτωση του H_2O_2 και είναι υπεύθυνες για την απόδοση του συστήματος είναι οι ακόλουθες:



Το $Na_2S_2O_8$ μπορεί επίσης να δεσμεύσει τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και να δημιουργήσει τις θειϊκές ρίζες, σωματίδια με ιδιαίτερα ισχυρή οξειδωτική ικανότητα, δυναμικό αναγωγής $E^0 = 2.6 \text{ V}$, τα οποία μπορούν και αυτά να συμμετέχουν στη διαδικασία αποικοδόμησης. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και είναι υπεύθυνες για την απόδοση του συστήματος είναι οι ακόλουθες:



2.6 Η φωτοηλεκτροκαταλυτική οξείδωση

Το μειονέκτημα που παρουσιάζει η ετερογενής φωτοκατάλυση ως μέθοδος αντιρρύπανσης, όταν ο ημιαγωγός χρησιμοποιείται υπό μορφή κόνεως, είναι η ανάγκη

απομάκρυνσής του μετά το πέρας της επεξεργασίας. Για το λόγο αυτό εντατικές είναι οι προσπάθειες διεθνώς για ανάπτυξη αντιδραστήρων, όπου ο καταλύτης χρησιμοποιείται υπό μορφή λεπτού υμενίου επάνω σε αδρανή υποστρώματα, ώστε να αποκοπεί το στάδιο της απομάκρυνσης του. Η χρησιμοποίηση όμως του καταλύτη υπό μορφή λεπτού υμενίου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης του συστήματος, λόγω σημαντικής μείωσης της ενεργούς επιφάνειάς του (m^2/g), καθώς και λόγω της απενεργοποίησης του μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Το γεγονός αυτό η επιστημονική κοινότητα προσπαθεί να το λύσει είτε με τη βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 , υλικού που κατ'έξοχην χρησιμοποιείται, είτε με τη συνδυαστική δράση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με κάποια άλλη μέθοδο.

Ένας τρόπος με τον οποίον μπορεί να επιτευχθεί η αντιστάθμιση του προβλήματος αυτού είναι η διοχέτευση ηλεκτρικού ρεύματος, διαμέσου των λεπτών υμενίων του καταλύτη, τα οποία λειτουργούν ως άνοδοι ενός γαλβανικού στοιχείου. Η εφαρμογή ενός μικρού θετικού δυναμικού στον καταλύτη μέσω κατάλληλης φωτοηλεκτροχημικής διάταξης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3, έχει ως αποτέλεσμα τη δραστική αύξηση της απόδοσης του συστήματος.

Η **φωτοηλεκτροκαταλυτική οξείδωση**, δηλαδή η υποβοηθούμενη με ηλεκτρικό ρεύμα φωτοκαταλυτική οξείδωση, βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο στις δεκαετίες του 1970 και 80 γνώρισε μεγάλη ανάπτυξη λόγω των δυνατοτήτων που παρείχε, για τη φωτοχημική διάσπαση του νερού, μέσω της συνεργιστικής δράσης του ηλιακού φωτός και διαφόρων φωτοευαίσθητων ημιαγώγιμων υλικών. Η εφαρμογή της ως μεθόδου καταστροφής οργανικών ρύπων είναι πολύ πρόσφατη, παρουσιάζει όμως σημαντικά πλεονεκτήματα. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, με τη φωτοηλεκτροκαταλυτική οξείδωση επιτυγχάνεται, συγκριτικά με την απλή φωτοκαταλυτική οξείδωση, τουλάχιστον τριπλασιασμός της ταχύτητας καταστροφής διαφόρων οργανικών μορίων, τόσο παρουσία τεχνητού όσο και φυσικού φωτός, ενώ ταυτόχρονα παραλείπεται το στάδιο της διήθησης.

Ο **φωτοηλεκτροκαταλυτικός αντιδραστήρας**, εντός του οποίου λαμβάνει χώρα η οξείδωση των οργανικών ρύπων, λειτουργεί κατά τρόπο ανάλογο με ένα γαλβανικό στοιχείο, όπου ως άνοδος χρησιμοποιείται το επικαλυμμένο με τον καταλύτη υπόστρωμα, ενώ ως κάθοδος κάποιο αδρανές μέταλλο (π.χ. ανοξείδωτος χάλυβας ή γραφίτης). Ο φωτισμός της ανόδου με τεχνητό ή ηλιακό φωτισμό δημιουργεί κατά τρόπο ανάλογο με την απλή φωτοκαταλυτική οξείδωση ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου ($OH\bullet$), ο αριθμός των οποίων όμως είναι κατά πολύ μεγαλύτερος, λόγω της εφαρμοζόμενης εξωτερικά διαφοράς δυναμικού μεταξύ της φωτοανόδου και καθόδου (Σχήμα 3).

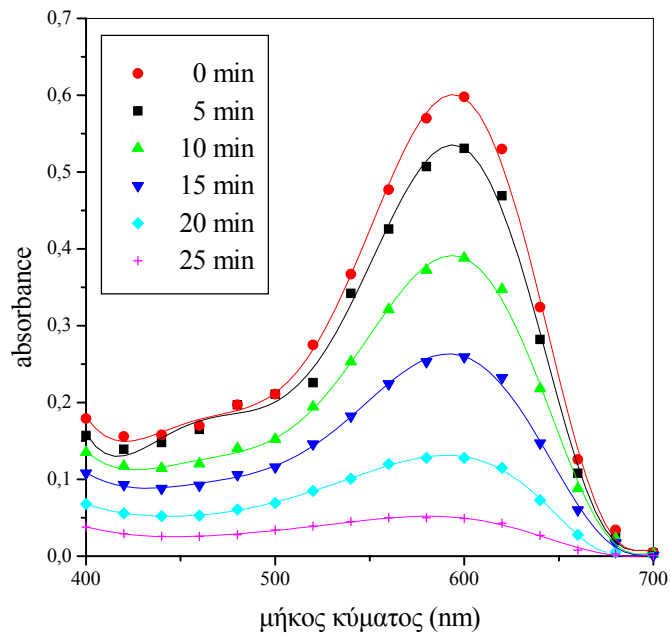
3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

3.1 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων οργανικής προελεύσεως

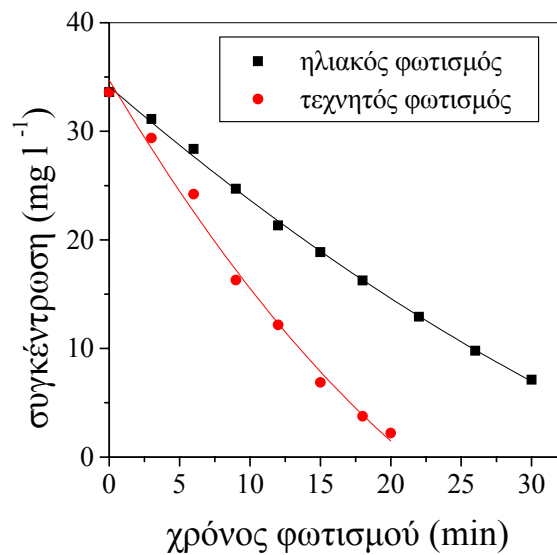
Το έντονο ενδιαφέρον που εκδηλώθηκε τελευταία παγκοσμίως, οδήγησε στην εργαστηριακή μελέτη πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, όπως Φαινόλες, Χλωροφαινόλες, Διοξίνες, PCB, Τασενεργές ουσίες, Παρασιτοκτόνα, Ζιζανιοκτόνα, Οργανοφωσφορικές ενώσεις, Χρωστικές ουσίες, Οργανικά οξέα, κ.α. Έχει διαπιστωθεί δε ότι επέρχεται μερική ή και πλήρης αποικοδόμηση αυτών προς CO₂ και ανόργανα ιόντα (ανάλογα με τον χρόνο της αντίδρασης). Ενδεικτικά στα Σχήματα 6-12 και στον Πίν. 1 δίδονται παραδείγματα ενώσεων με ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, οι οποίες έχουν διασπασθεί πλήρως παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτισμού και ενός ημιαγώγιμου καταλύτη όπως το TiO₂.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Χρόνος υποδιπλασιασμού της συγκέντρωσης ορισμένων οργανικών ρύπων μετά από τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία.

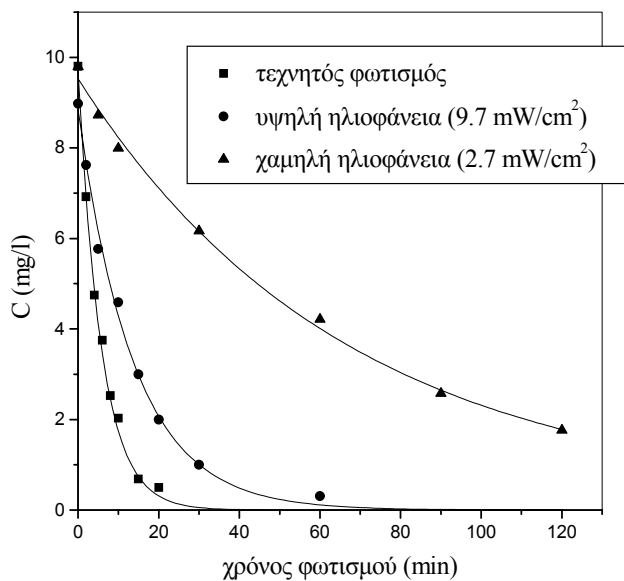
Χημική Ένωση	t _{1/2} (min)	Χημική Ένωση	t _{1/2} (min)
Χλωροφόρμιο	5	PCB	40
Τριχλώροαιθυλενιο	2	Διοξίνες	10 min - 1 h
Φαινόλη	8	Ερυθρό του μεθυλίου	40
Χλώροφαινόλες	8	Κυανούν του μεθυλενίου	26
Reactive Black 5	11	Βενζόλιο	18
Dichloronos	11	Σαλικλικό Οξύ	14



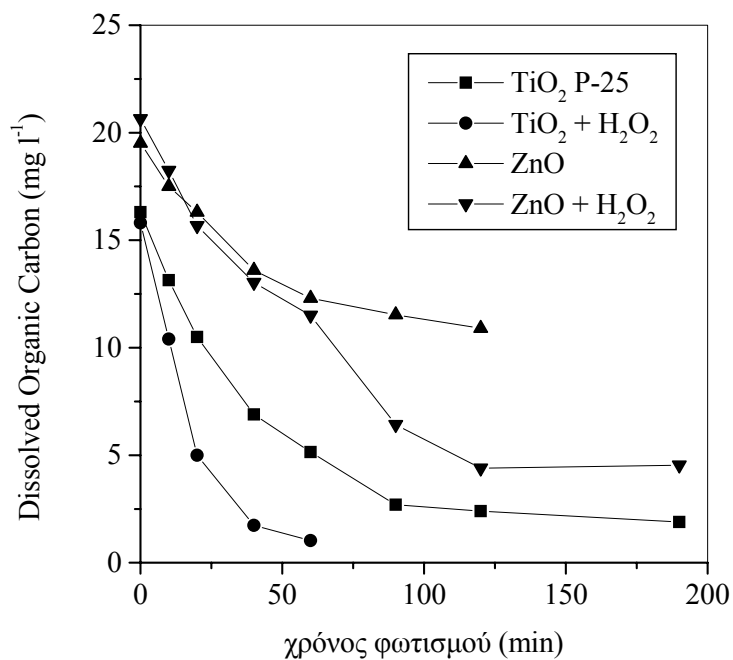
Σχήμα 6: Αποχρωματισμός διαλύματος της χρωστικής *Reactive Black 5* παρουσία TiO_2 και Φωτός.



Σχήμα 7: Φωτοδιάσπαση της χρωστικής *Reactive Black 5* παρουσία TiO_2 και τεχνητού και ηλιακού φωτισμού.



Σχήμα 8: Φωτοκαταλυτική διάσπαση του παρασιτοκτόνου *Triclorogyr* παρουσία TiO_2 και τεχνητού και ηλιακού φωτισμού.



Σχήμα 9: Μείωση του οργανικού φορτίου διαλύματος της χρωστικής *Eosin Y* παρουσία των ημιαγώγιμων οξειδίων TiO_2 , ZnO και του H_2O_2 .

Επιπλέον η εφαρμογή της μεθόδου στην επεξεργασία πραγματικών αποβλήτων έδωσε ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Ενδεικτικά αναφέρονται παρακάτω ορισμένες περιπτώσεις φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πραγματικών αποβλήτων.

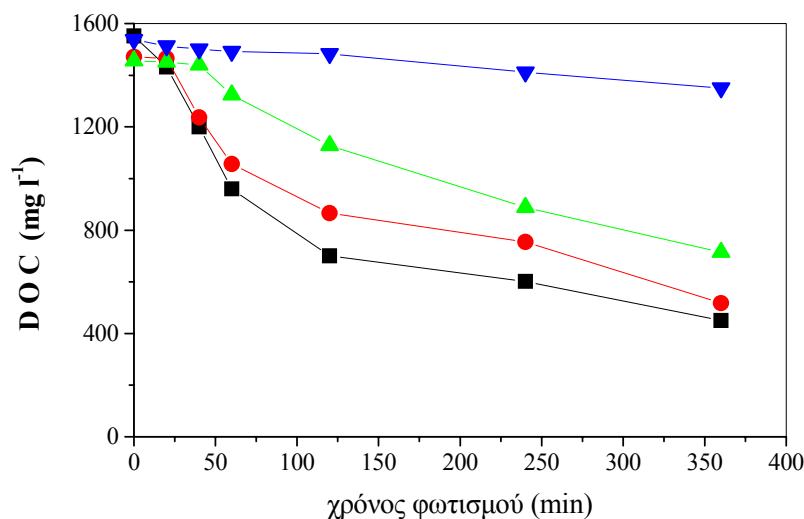
(1) απόβλητα εταιρείας επεξεργασίας ρητίνης: Μείωση του ολικού άνθρακα κατά 99% (Ισπανία).

(2) αποκατάσταση υπογείων υδάτων: Πλήρης οξείδωση του τριχλωροαιθυλενίου σε υπόγεια νερά (από 200 σε 5 ppb, ΗΠΑ).

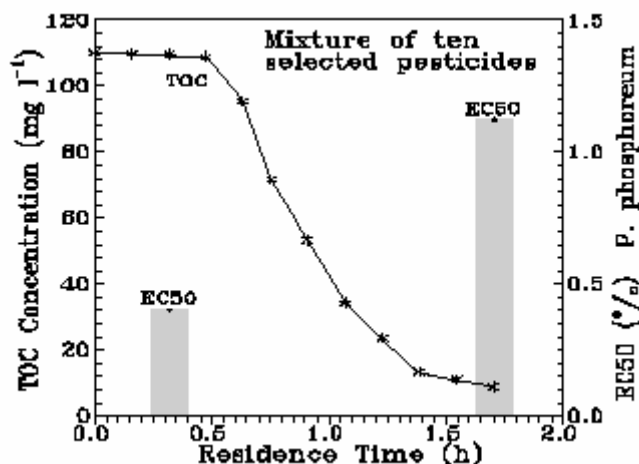
(3) απόβλητα εταιρείας φυτοφαρμάκων: Μετά από επεξεργασία 8 ωρών παρουσία του ηλιακού φωτός μείωση του COD (~ 4000 ppm) και του ολικού οργανικού άνθρακα κατά **80%**. Σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός. Δραστική μείωση της τοξικότητας και της δυσοσμίας.

(4) απόβλητα ελαιουργείου: Μετά από επεξεργασία 8 ωρών μείωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα κατά ~50 %, μείωση των φαινολών κατά 70% δραστική μείωση της δυσοσμίας και σχεδόν πλήρης αποχρωματισμός. Αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας των συγκεκριμένων αποβλήτων, τα οποία θεωρούνται από τα πλέον βεβαρυμένα με οργανικό φορτίο του αγροτικού τομέα, είναι η δυνατότητα βιολογικής επεξεργασίας ή το πότισμα συγκεκριμένων καλλιεργειών (Α.Π.Θ.).

(5) απόβλητα εργαστηρίων εμφάνισης φωτογραφιών: Δραστική μείωση του οργανικού φορτίου, πλήρης αποχρωματισμός, μείωση της τοξικότητας, ανάκτηση του αργύρου (Α.Π.Θ.).



Σχήμα 10: Φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτων εργαστηρίων εμφάνισης φωτογραφιών. Μείωση του οργανικού φορτίου παρουσία διαφόρων εμπορικών μορφών TiO_2 και $1 \text{ g/l } H_2O_2$.



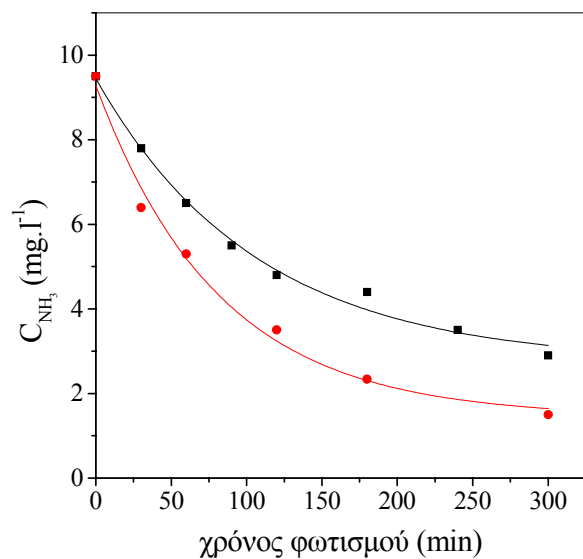
Σχήμα 11: Φωτοκαταλυτική επεξεργασία αποβλήτων εταιρίας φυτοφαρμάκων. Μείωση του οργανικού φορτίου και της τοξικότητας.

Σχήμα 12: Σύγκριση της φωτοηλεκτροκαταλυτικής, φωτοκαταλυτικής και ηλεκτροχημικής οξειδωσης της φαινόλης.

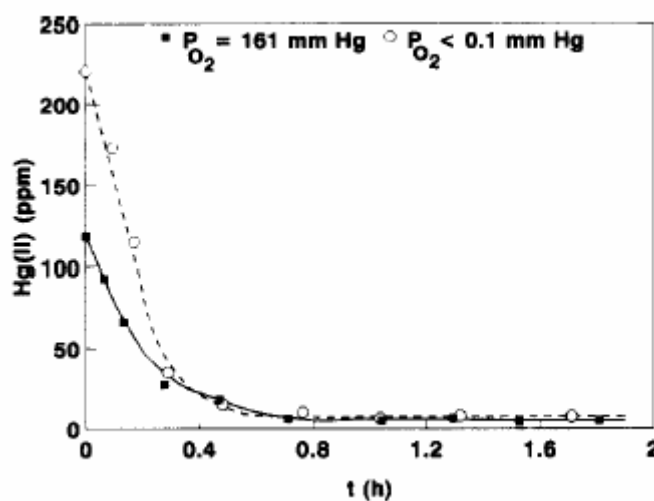
3. 2 Ανάκτηση πολυτίμων και βαρέων τοξικών μετάλλων

Εκτός από τη δυνατότητα καταστροφής των τοξικών ουσιών οργανικής προελεύσεως, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατή τόσο η οξειδωση ανόργανων ιόντων (π.χ. NH_3 , NO_2^- , CN^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ κ.α.), όσο και η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα πολυτίμων καθώς και μετάλλων όπως του λευκοχρύσου του χρυσού, του αργύρου, (Pt, Au, Ag), καθώς τοξικών βαρέων μετάλλων όπως του υδραργύρου, του μολύβδου, του χρωμίου (Cu^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+6}) κ.α. Στις περιπτώσεις αυτές τα φωτοδημιουργούμενα e^- ανάγουν το μέταλλο το οποίο και επικάθεται στον ημιαγωγικό κόκκο με αποτέλεσμα με την απομάκρυνση του καταλύτη να λαμβάνει χώρα και η απομάκρυνση του μετάλλου από τα επεξεργασμένα απόβλητα. Εκμεταλλευόμενοι τη φωτοαναγωγική διεργασία που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, ταυτόχρονα με τη φωτοοξειδωση, είναι δυνατή η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα τοξικών ή ευγενών μετάλλων με πολύ απλό και αποτελεσματικό τρόπο (Σχήμα 14). Η ταυτόχρονη δε ύπαρξη στα προς επεξεργασία απόβλητα ουσιών που μπορούν να οξειδωθούν (π.χ. οργανικά μόρια) και ουσιών που μπορούν να αναχθούν (π.χ. ευγενή ή βαρέα μέταλλα) επιτρέπει μια πιο αποτελεσματική εκμετάλλευση των δυνατοτήτων που παρέχει η ετερογενής φωτοκατάλυση.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέθοδος στην επεξεργασία αποβλήτων επιμεταλλωτηρίων.



Σχήμα 13: Φωτοκαταλυτική οξείδωση της αμμωνίας σε αντιδραστήρα ανακυκλοφορίας παρουσία TiO_2 και TiO_2/H_2O_2 .

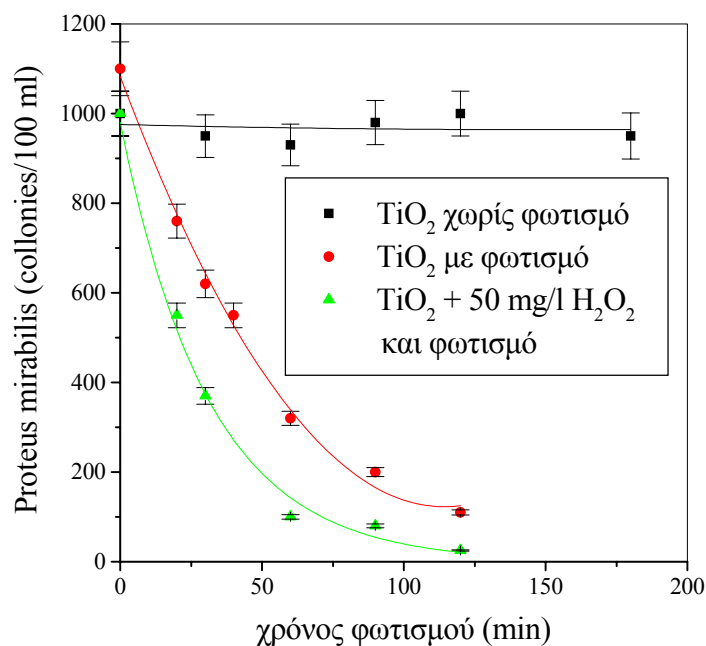


Σχήμα 14: Απομάκρυνση του Hg^{2+} από υδατικά διαλύματα παρουσία TiO_2 και προσομιωμένου ηλιακού φωτός.

3.3 Φωτοκαταλυτική απολύμανση νερού και αέρα

Εκτός από την οξείδωση οργανικών και ανόργανων ρύπων και την απομάκρυνση μέσω αναγωγής τοξικών μετάλλων, η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα (Σχήμα 15,16, 20). Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των OH^\cdot σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτικότητά τους επιτρέπει την οξείδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των διαφόρων μικροοργανισμών.

Το πλεονέκτημα που παρουσιάζει η φωτοκαταλυτική απολύμανση του νερού σε σχέση με την κλασική μέθοδο απολύμανσης είναι η απουσία των οργανοχλωριωμένων παραγώγων που δημιουργούνται κατά τη χλωρίωση και τα οποία είναι διεθνώς αποδεδειγμένο ότι έχουν καρκινογόνο δράση. Σημαντικό όμως μειονέκτημα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης είναι η απουσία οποιασδήποτε υπολλειματικής δράσης του οξειδωτικού, γεγονός το οποίο δεν επιτρέπει την εφαρμογή της χωρίς την παρουσία χλωρίου. Η χρησιμοποίηση όμως της φωτοκατάλυσης ως προδρόμου σταδίου απολύμανσης έχει σαν αποτέλεσμα τη δραστική μείωση του χρησιμοποιούμενου χλωρίου, άρα και της ποσότητας των δημιουργούμενων οργανοχλωριωμένων παραγώγων.



Σχήμα 15: Φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση αποικιών του *Proteus Mirabilis* στο νερό.

Σχήμα 16: Φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση αποικιών *E. Coli* με το χρόνο φωτισμού παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων TiO_2 .

3.4 Οξείδωση αερίων ρύπων

Η απομάκρυνση ανεπιθύμητων αερίων οργανικής και ανοργάνου προελεύσεως από τον αέρα αποτελεί στόχο εξ' ίσου σημαντικό με αυτόν της απομάκρυνσης των τοξικών ουσιών από το νερό και τα υγρά απόβλητα.

Η ετερογενής καταλυτική καταστροφή (οξείδωση) των αερίων ρυπαντών αποτελεί ήδη μία τεχνολογία η οποία εφαρμόζεται στην πράξη. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις η οξειδωτική ικανότητα του καταλύτη είναι άμεσα συνδεδεμένη με υψηλές θερμοκρασίες. Η εύρεση καταλυτών, οι οποίοι να μπορούν να λειτουργούν σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, να χρησιμοποιούν το O_2 της ατμόσφαιρας, και να είναι δυνατή η εφαρμογή τους σε ένα όσο το δυνατόν ευρύτερο φάσμα ρυπαντών αποτελεί στόχο προς επίτευξη.

Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οξείδωση αερίων ρύπων αποτελεί έναν τομέα ο οποίος αν και δεν έχει μελετηθεί τόσο έντονα ακόμη όσο αυτός των υγρών, έδωσε αποτελέσματα ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Παρουσιάζει το πλεονέκτημα, ότι ο καταλύτης λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και κατ' αντιστοιχία με τις περιπτώσεις των οργανικών ρυπαντών στα υγρά απόβλητα, μπορεί να οξειδώσει όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους καθώς και ανόργανους όπως τα NO_x , SO_2 , κ.τ.λ.. Χρησιμοποιεί δε το οξυγόνο της ατμόσφαιρας το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια. Ο τρόπος λειτουργίας είναι αντίστοιχος αυτού στα υγρά απόβλητα. Η μέθοδος εφαρμόζεται ήδη στην πράξη για τον καθαρισμό του αέρα εσωτερικών χώρων σε νοσοκομεία, γραφεία, κ.τ.λ., ενώ τελευταία γίνονται προσπάθειες εφαρμογής της μεθόδου και στην καταπολέμηση του φωτοχημικού νέφους των μεγάλων πόλεων.

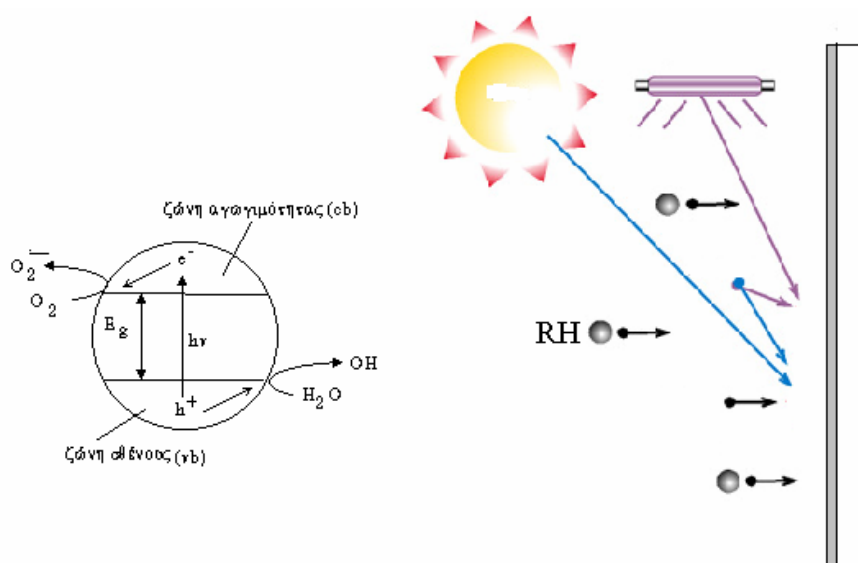
Το έντονο ενδιαφέρον που εκδηλώθηκε τελευταία παγκοσμίως, οδήγησε στην εργαστηριακή μελέτη πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών και ανόργανων ρύπων που συναντώνται στον αέρα εσωτερικών χώρων, όπως, αλκένια, αλδεΐδες, οργανοχλωριωμένα παράγωγα, φαινόλες, χλωροφαινόλες, βενζόλιο/τολουόλιο, SO_2 , NH_3 , NO_x , θειομερκαπτάνες κ.α. Ενδεικτικά, στο Σχ. 17 δίνεται η φωτοκαταλυτική οξείδωση του τετραχλωροαιθυλενίου, ενώ στο Σχ. 18 παρουσιάζεται η αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης [A] συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα [B] στην απομάκρυνση του ισοπρενίου από τον αέρα .

Σχήμα 17: Φωτοκαταλυτική οξείδωση του χλωροαιθυλενίου στην αέρια φάση.

Σχήμα 18: Σύγκριση της αποτελεσματικότητας της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης [A] και της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα [B] στην απομάκρυνση του ισοπρενίου από τον αέρα.

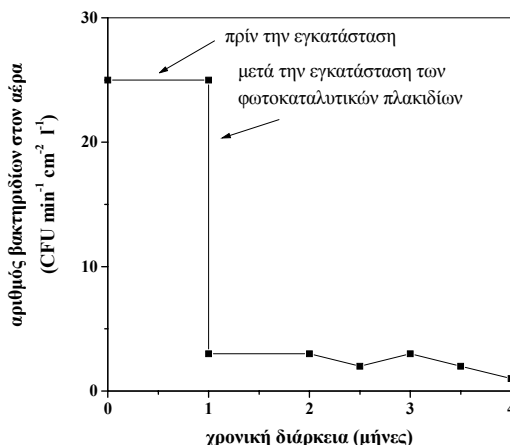
Μεγάλο πλεονέκτημα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης αποτελεί το γεγονός ότι το TiO_2 , λόγω των κανονικών συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας κάτω από τις οποίες λειτουργεί, καθώς και της στερεής φύσης του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως εξάρτημα ήδη υπαρχόντων συστημάτων καθαρισμού, όπως π.χ. συστήματα κλιματισμού μετά από κατάλληλη τροποποίησή τους, είτε υπό μορφή πλακιδίων επικαλυμμένων με τον καταλύτη (TiO_2) τα οποία μπορούν να εισαχθούν με απλό και λειτουργικό τρόπο στους προς καθαρισμό χώρους (Σχήμα 19).

Στη Σχήμα 21 φαίνονται 2 φωτοκαταλυτικές συσκευές (B, Γ) κατάλληλες για εργασιακούς χώρους, που παρέχουν τη δυνατότητα πλήρους καταστροφής των οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και ένα κοινό κλιματιστικό μηχάνημα οικιακής χρήσης (A), το οποίο έχει ενσωματωμένο το φωτοκαταλυτικό σύστημα καθαρισμού. Το πλεονέκτημα του συγκεκριμένου μηχανήματος σε σχέση με τα συμβατικά έγκειται στο γεγονός, ότι ο ανακυκλούμενος αέρας παραμένει ελεύθερος από δυσοσμίες, βλαβερές πτητικές ουσίες και μικροοργανισμούς, ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης, σε αντίθεση με τα προαναφερθέντα συμβατικά συστήματα καθαρισμού, που στηρίζονται στην κατακράτηση και όχι στην καταστροφή των ρύπων.



Σχήμα 19: Φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων στον αέρα, ως αποτέλεσμα της συνερ-

γητικής δράσης ημιαγώγιμων καταλυτών και τεχνητού ή ηλιακού φωτισμού.



Σχήμα 20: Φωτοκαταλυτική απολύμανση αέρα εσωτερικών χώρων.

Ιδιαίτερα σημαντική είναι η συμβολή της Ιαπωνίας στην έρευνα και ανάπτυξη στο συγκεκριμένο ερευνητικό τομέα, όπου ήδη διατίθενται στο εμπόριο προϊόντα καθαρισμού του αέρα εσωτερικών χώρων που στηρίζονται στη φωτοκαταλυτική οξείδωση. Στα προϊόντα αυτά, τα λεγόμενα επίσης «προϊόντα της νέας χιλιετίας», ο καταλύτης διατίθεται υπό τη μορφή λεπτού υμενίου επάνω σε διάφορα υποστρώματα (π.χ. πλάκες, διάφορα είδη οικιακής χρήσης, χαρτί, κ.τ.λ.). Ιδιαίτερα επιτυχής είναι η εφαρμογή της μεθόδου στα νοσοκομεία (αίθουσες ασθενών, αίθουσες χειρουργείων) και τα σχολικά κτίρια, με στόχο τη μείωση κατά κύριο λόγο της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών. Στο Σχήμα 20 δίνονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης σε αίθουσα χειρουργικών επεμβάσεων νοσοκομείου. Παρά το γεγονός ότι οι χώροι αυτοί αποστειρώνονται, υπάρχει πάντα μία υπολειμματική συγκέντρωση παθογόνων μικροοργανισμών. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 20, με την τοποθέτηση πλακών επικαλυμμένων με TiO_2 στους τοίχους του χειρουργείου και με το φωτισμό του χώρου, επήλθε δραστική μείωση της συγκέντρωσης των βακτηρίων, τόσο στους τοίχους, όσο και στον αέρα. Υπό συνεχή φωτισμό του χώρου, η αποστείρωση διαρκεί όλο το εικοσιτετράωρο, γεγονός το οποίο εκτός των άλλων οδηγεί και σε σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων απολύμανσης. Η μέθοδος μπορεί επίσης να εφαρμοσθεί επιτυχώς και σε διάφορες άλλες υπηρεσίες, σε βιοιατρικά / βιοχημικά εργαστήρια, κ.α.

Εκτός των προαναφερθείσων περιπτώσεων, η φωτοκαταλυτική οξείδωση έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς σε χώρους με έντονο πρόβλημα της δυσοσμίας (αμμωνία, υδρόθειο,

κ.α.) εξαιτίας της δραστηριότητας βακτηρίων ή μυκήτων, όπως σε δημόσιες τουαλέτες, σε εγκαταστάσεις εκτροφής πειραματοζώων, κ.α.

Σχήμα 21: *A* Συσκευή κλιματισμού οικιακής χρήσης, με ενσωματωμένο φωτοκαταλυτικό σύστημα καθαρισμού του αέρα *B*, *Γ* Συσκευές φωτοκαταλυτικού καθαρισμού του αέρα εσωτερικών χώρων.

4. ΦΥΣΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΦΩΤΙΣΜΟΥ

Η ετερογενής Φ Γ κιάλυση, ως μέθοδος αντιρρύπανσης, παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες οξειδωτικές μεθόδους ($O_3/UV-B$, $H_2O_2/UV-B$) το μεγάλο πλεονέκτημα, ότι η ενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να γίνει εξ' ίσου αποτελεσματικά και με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, κάτι πολύ σημαντικό σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια. Σύμφωνα δε με πρόσφατες έρευνες η απόδοσή της είναι ικανοποιητική και σε περιόδους μικρής ηλιοφάνειας, καθώς λειτουργεί και με το διάχυτο φωτισμό.

Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του ημιαγωγού αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστηρικής μείωσης των λειτουργικών εξόδων. Επιπλέον καθίσταται δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις, όπου η χρησιμοποίηση λαμπτήρων κρίνεται πλήρως αντιοικονομική. Πιλοτικές εγκαταστάσεις φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας πόσιμου ύδατος ή υγρών αποβλήτων με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός λειτουργούν ήδη στα ερευνητικά κέντρα SANDIA και SERI των ΗΠΑ καθώς και στις εγκαταστάσεις της EOK στην Ισπανία (Plataforma Solar de Almeira) [38,39]. Στα επόμενα σχήματα δίδονται διάφοροι τύποι φωτοαντιδραστήρων που έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο εργαστηριακά όσο και σε πιλοτικές εγκαταστάσεις χρησιμοποιώντας τεχνητό ή φυσικό φωτισμό.

Σχήμα 22: *Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας τεχνητού φωτισμού*

Σχήμα 23: *Στοιχείο του προηγούμενου φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα*

Σχήμα 24: Συσκευή φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Σχήμα 25: Σχηματική παράσταση φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αποβλήτων παρουσία ηλιακού φωτός. Καταλύτης TiO_2 σε μορφή αιωρήματος, *Plataforma Solar de Almeria*.

Σχήμα 26 : Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας ηλιακού φωτός σταθερής κλίσης.

Σχήμα 27: Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας ηλιακού φωτός.

Σχήμα 28: Φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας, *Plataforma Solar de Almeria* .

Σχήμα 29: Μονάδα φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας στραγγισμάτων στο χώρο υγειονομικής ταφής απορριμμάτων στο Δήμο Ρεθύμνης, Κρήτη.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής καταστροφής των τοξικών και βλαβερών ουσιών που συναντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα και στον αέρα καθώς και η απολυμαντική ικανότητά της υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός προσφέρει λύσεις οι οποίες όχι απλώς επιβραδύνουν (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος του παρελθόντος. Σε ορισμένες δε περιπτώσεις αποτελεί τη μόνη πρακτικά αποτελεσματική μέθοδο για τον αποχρωματισμό και τη μείωση του COD/TOC. Η έρευνα και ανάπτυξη του συγκεκριμένου τομέα της επιστήμης έχει φθάσει σε τέτοιο βαθμό ανάπτυξης, ώστε να είναι πλέον ανταγωνιστική των κλασσικών μεθόδων αντιρρύπανσης.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η ετερογενής φωτοκαταλυτική επεξεργασία των αποβλήτων μπορούν να συνοψισθούν στα εξής:

- οξείδωση πρακτικά όλων των οργανικών ενώσεων προς CO₂
- ο καταλύτης ενεργοποιείται εξίσου ικανοποιητικά και με τον **ηλιακό φωτισμό** με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων.
- χρησιμοποίηση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο οποίος μπορεί να ανακυκλωθεί.
- ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και απλή τεχνολογία
- απολύμανση των αποβλήτων, δυνατότητα ανακύκλωσης του νερού.
- υποβοηθά τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων διασπώντας τις μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις (π.χ. χρώματα, φυτοφάρμακα, κ.τ.λ.)

Η χρήση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα ενεργοποίησής του με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να προσφέρει, ειδικά σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας όπως η Ελλάδα, πολύ αποτελεσματικές και οικονομικές λύσεις καταστροφής ή απομάκρυνσης τοξικών και βλαβερών ρύπων από το νερό ή τον αέρα.

Ε φ α ρ μ ο γ έ ς

Βιομηχανικοί τομείς στους οποίους η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί από μόνη της ή σε συνδυασμό με κάποια άλλη μέθοδο στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων

Βιομηχανίες παραγωγής φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων

Βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων

Βιομηχανίες παραγωγής χημικών συνθετικών υλών

Πόσιμο νερό (απολύμανση, καταστροφή χλωριωμένων παραγώγων)

Κλωστοϋφαντουργίες

Βυρσοδεψεία

Βαφεία-Φινιριστήρια

Επιμεταλλωτήρια

Ελαιοτριβεία

Βιομηχανίες παραγωγής φαρμάκων

Βιομηχανίες απορρυπαντικών

Βιομηχανίες παραγωγής χάρτου

Στραγγίσματα υγειονομικής ταφής απορριμάτων, κ.α.

Εκτός αυτών που αναφέρθησαν είναι δυνατή η εφαρμογή της μεθόδου σε οποιαδήποτε βιομηχανική δραστηριότητα, όπου τελικώς εμφανίζονται απόβλητα που περιέχουν τοξικές, βλαβερές ή μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ενώσεις ή τοξικά ιόντα όπως αυτά που προαναφέρθηκαν.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΕΠΙΛΟΓΗ

W. Eckenfelder, A. Bowers, J. Roth (1994) "Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties", Vol. 1-6, Technomic Publishing Co., Basel.

Legrini, O., E. Oliveros and A. Braun (1993) "Photochemical Processes for Water Treatment", *Chem. Rev.*, 93, 671.

Gregor, K.H. (1989) "Oxidative Decolorization of Textile Waste Water with H₂O₂", *Eng. Sci. Tech.*, 23, 12.

Memming, R., (1988) "Photoelectrochemical Solar Energy Conversion", *Topics in Current Chemistry*, 143, 79.

Πούλιος, Ι. (1993) "Εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας μέσω φωτοηλεκτρο-χημικών διεργασιών", **Τεχνικά Χρονικά**, 13, 49.

Ollis, D. F., H. Al-Ekabi (eds.) (1993) *Proceedings of 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam.

Serpone, N. and E. Pelizzetti (eds.) (1989) "Photocatalysis, Fundamentals and Applications", J. Wiley & Sons, N.Y.

Vidal, A., M. Romero, B. Sanchez (1994) "Photocatalytic Degradation of Thiocarbamate Pesticides in Water", *Joint Solar Engineering Conference, ASME*, San Francisco, California.

Poulios, I., M. Kositzi, A. Fouras (1998) "Photocatalytic Decomposition of Triclopyr over Aqueous Suspensions of TiO₂", *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 115, 175.

Rader, W., L. Solujic, et. al. (1995) "Photocatalytic Detoxification of Cyanide and Metal Cyano-Species from Precious Metal Mill Effluents", *Env. Pollut.* 90, 331.

Goswami DY, Engineering of the Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes, in *Advances in Solar Energy*, Ed by Boer KW, Vol. 10. American Solar Energy Society Inc., Boulder, Colorado, pp 165-209 (1995).

Angelidis, T., M. Koutlemani, I. Poulios (1998) "Kinetic Study of the Photocatalytic Recovery of Pt from Aqueous Solution by TiO₂ in a Closed-Loop Reactor", *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 347.

Domenech, J., M. Anders (1987), "Elimination of Hg(II) Ions from Aqueous Solutions by Photocatalytic Reduction over ZnO Powder", *New J. Chem.*, 11, 443.

Wel, C., K. Rajeshwar, et. al. (1994) "Bactericidal Activity of TiO₂ Photocatalyst in Aqueous Media: Toward a Solar Assisted Disinfection System", *Environ. Sci. Technol.*, 28, 934.

Πούλιος, Ι., Α. Γρηγοριάδου, Κ. Δελίδου, Π. Τσουμπάρης (1995), "Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Απολύμανση Επιφανειακών Υδάτων", 4^ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Μόλυβος, Λέσβος.

Poulios, I., Spathis, P., Grigoriadou, A., Tsoumparis, P. and Delidou, K., (1999) Protection of marbles against corrosion and microbial corrosion with TiO₂ coatings, *J. Environ. Sci. and Health A*. 34, 1455.

O. Alfano, D. Bahnemann, A. Cassano, R. Dillert, R. Goslich, Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catal Today*, 58 (2000)199-230.

Fujishima, T. Rao, D. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. *J of Photochem Photobiol C: Photochem Rev*, 1 (2000) 1-21.

J.M. Herrmann, Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal Today*, 53 (1999) 115-29.

D.Y. Goswami, Engineering of the Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes, in K.W. Boer (Ed.), *Advances in Solar Energy*, Vol. 10, American Solar Energy Society Inc., Boulder, Colorado, 1995, p. 165.

J. Blanco, S. Malato, Solar Detoxification. UNESCO, Natural Sciences, WORLD SOLAR PROGRAMME 1996-2005 (<http://www.unesco.org/science/wsp>), 2001.

D. Blake, Bibliographic work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. National Renewable Energy Laboratory, Technical Report, NREL/TP-510-31319.

R. Pelegrini, P. Zamora, A. Andrade, et. al., Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes, *Appl. Catal. B: Environmental* 22 (1999) 83.

J. Byrne, B. Eggins, et.al., Photoelectrochemical Cell for the Combined Photocatalytic Oxidation of Organic Pollutants and the Recovery of Metals from Waste Waters, *Appl. Catal. B: Environmental*, 20 (1999) L85.

Butterfield, P. Christensen, et. al., Applied Studies on Immobilized TiO₂ Films as Catalysts for the Photoelectrochemical Detoxification of Water, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 385.

I. Butterfield, P. Christensen, et.al., Water Disinfection Using an Immobilised TiO₂ Film in a Photochemical Reactor with Electric Field Enhancement, *Wat. Res.* 31 (1997) 675.