

**ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ
H₂O₂/UV-B, ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ FENTON ΠΑΡΟΥΣΙΑ
ΦΩΤΟΣ**

**ΙΩΑΝΝΗΣ ΠΟΥΛΙΟΣ
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**



**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
54124 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
poulios@chem.auth.gr
τηλ.2310-997785, fax 2310-997784**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Φωτόλυση	3
2. H_2O_2, H_2O_2/UV	4
3. Αντιδράσεις Photo-Fenton (Ομογενής φωτοκατάλυση)	8
4. Τροποποιημένο αντιδραστήριο Photo-Fenton (Ferrioxalate)	14
5. Βιβλιογραφία-Επιλογή	18

1. ΦΩΤΟΛΥΣΗ

Η μέθοδος της φωτοχημικής οξείδωσης διαφόρων οργανικών ρύπων διαφέρει από τις υπόλοιπες ΠΟΜΑ, λόγω του ότι η διάσπαση της ουσίας οφείλεται στη διέγερση του ίδιου του μορίου από φως κατάλληλου μήκους κύματος και όχι στην αντίδραση με $\text{OH}\cdot$. Οι αντιδράσεις φωτοοξείδωσης με ηλεκτρονική διέγερση των οργανικών ουσιών, αναφέρονται στις πιο πολλές περιπτώσεις, στη διάσπαση και τη δημιουργία ριζών οι οποίες στην συνέχεια αντιδρούν με οξυγόνο.

Σχηματικά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής



Η ταχύτητα τέτοιων αντιδράσεων φωτοοξείδωσης με ηλεκτρονική διέγερση εξαρτάται από την απορρόφηση του μέσου, τη κβαντική απόδοση της διαδικασίας, το μήκος κύματος της διέγερσης και από την συγκέντρωση του διαλυμένου μοριακού οξυγόνου.

Ανάλογα με το τμήμα του UV-φάσματος που χρησιμοποιείται για τη διέγερση των μορίων, η φωτόλυση διακρίνεται σε αυτή των 210-230 nm, των 253.7 nm, των 313-367 nm και της πολυχρωματικής ακτινοβολίας των 254-400 nm. Πρόκειται ουσιαστικά για την αξιοποίηση των περιοχών UV-B και UV-A του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, για τις οποίες χρησιμοποιούνται ειδικοί λαμπτήρες εκκενώσεως. Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία τα 253.7 nm μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά στην περίπτωση των αρωματικών υδρογονανθράκων, ενώ για τους αντίστοιχους χλωριωμένους αλειφατικούς αναγκαία είναι η ακτινοβολία των 210-230 nm.

Η δημιουργία ριζών κατά τη διάσπαση του δεσμού C-X στις οργανικές ενώσεις, δρα συμπληρωματικά σε διαδικασίες όπου η αποικοδόμηση με ρίζες υδροξυλίου είναι ανεπαρκής. Πολυφθοριωμένες ή πολυχλωριωμένες αλειφατικές ενώσεις μπορούν να απομακρυνθούν πλήρως με λύση του δεσμού άνθρακα - αλογόνου. Οι αντίστοιχες περιοχές του φάσματος όπου προκαλείται η διέγερση είναι < 190 nm για το δεσμό C - F και 210 - 230 nm για το δεσμό C-Cl.

Σύμφωνα όμως με τη διεθνή βιβλιογραφία αποτελεί μέθοδο επεξεργασίας υγρών και αερίων λυμάτων λιγότερο αποτελεσματική, συγκρινόμενη με αυτές όπου στην αντίδραση συμμετέχουν και οι ρίζες των $\text{OH}\cdot$. Αποκτά ενδιαφέρον στις περιπτώσεις των υπερχλωριωμένων οργανικών μορίων, όπου οι ρίζες του OH δεν είναι αποτελεσματικές. Η φωτόλυση με UV χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση χλωριωμένων αρωματικών, φαινόλων, αλογονούχων αλειφατικών, ελαίων, προϊόντων από επεξεργασία μετάλλων και άλλων επικίνδυνων ουσιών που βρίσκονται στα νερά.

Το πλεονέκτημα που παρουσιάζει ως μέθοδος βρίσκεται στο ότι δεν χρησιμοποιούνται πρόσθετα χημικά αντιδραστήρια.

Χρησιμοποιείται κυρίως σε συνδυασμό με το O_3 , το H_2O_2 ή το TiO_2 , αυξάνοντας τις αποδόσεις των εν λόγω μεθόδων.

Εκτός αυτών των περιπτώσεων τελευταία υπάρχει ενδιαφέρον και για την αξιοποίηση του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται κάτω από τα 200 nm (Vacuum-UV, VUV). Η μέθοδος αυτή είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ανάπτυξη λαμπτήρων ικανών να παράγουν τον κατάλληλο φωτισμό σε λογικό κόστος. Προς το παρόν χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για τη καταστροφή αλογονωμένων υδρογονανθράκων στην αέρια φάση. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα απευθείας διάσπαση των δεσμών της οργανικής ουσίας. Μελλοντικά ίσως μπορέσει να γίνει ανταγωνιστική αυτών που βασίζονται στις ρίζες των $\text{OH}\cdot$.

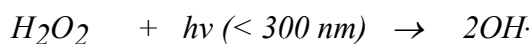
Ευρεία χρήση της φωτόλυσης συναντά κανείς στην απολύμανση τόσο του πόσιμου ύδατος όσο και των επιφανειακών υδάτων και των υγρών αποβλήτων. Χρησιμοποιείται το μήκος κύματος των 253.7 nm (UV-C) το οποίο και καταστρέφει πλήρως το DNA των παθογόνων μικροοργανισμών. Η φωτολυτική απολύμανση χρησιμοποιείται ευρέως σε μονάδες μικρού και μεσαίου μεγέθους και αποτελεί την πλέον διαδεδομένη εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου.

2. H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του νερού, αυτές που εξασφαλίζουν την πλήρη οξείδωση των οργανικών ρυπαντών εμφανίζουν και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Η φωτόλυση με υπεροξείδιο του υδρογόνου εξασφαλίζει την

δημιουργία ριζών υδροξυλίου $\text{HO}\cdot$ σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις με αποτέλεσμα να μπορεί να επιδράσει στα διαλυμένα οργανικά συστατικά με μεγάλη αποτελεσματικότητα.

Ο πιο απλός τρόπος παραγωγής ελευθέρων ριζών του OH είναι η φωτοχημική διάσπαση του H_2O_2 σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



Πρόκειται για μία αντίδραση με πολύ υψηλή κβαντική απόδοση (~ 2), δηλαδή ένα φωτόνιο παράγει 2 ρίζες $\text{OH}\cdot$. Στην πράξη όμως διάφοροι παράγοντες όπως ο ανασυνδυασμός ή η αντίδραση των ριζών με το H_2O_2 μειώνουν κατά πολύ την κβαντική απόδοση, με αποτέλεσμα αυτή να κυμαίνεται στα 0.5. Η αντίδραση εξαρτάται από το pH του διαλύματος και αυξάνει με αυτό.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η συγκεκριμένη μέθοδος είναι τα εξής

- θερμική σταθερότητα
- αποθήκευση χωρίς προβλήματα
- κανένα πρόβλημα μεταφοράς μάζας
- δημιουργία 2 mols $\text{OH}\cdot$ από 1 mol H_2O_2
- ελάχιστες επενδύσεις, απλή διαδικασία

Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου μπορεί να επικεντρωθεί στο ρυθμό δημιουργίας των ριζών $\text{OH}\cdot$. Λόγω του ότι το H_2O_2 απορροφά πολύ χαμηλά στο υπεριώδες (214 nm), η δημιουργία των ριζών παρεμποδίζεται, όταν στο διάλυμα υπάρχουν οργανικές ενώσεις που απορροφούν στην περιοχή αυτή και δρουν ως φίλτρα. Υψηλές συγκεντρώσεις $\text{OH}\cdot$ μπορούν να επιτευχθούν με τη βοήθεια λαμπτήρων εκκενώσεως, όπως $\text{Xe}(\text{Hg})$, οι οποίοι παρουσιάζουν ισχυρή εκπομπή μεταξύ των 210-240 nm.

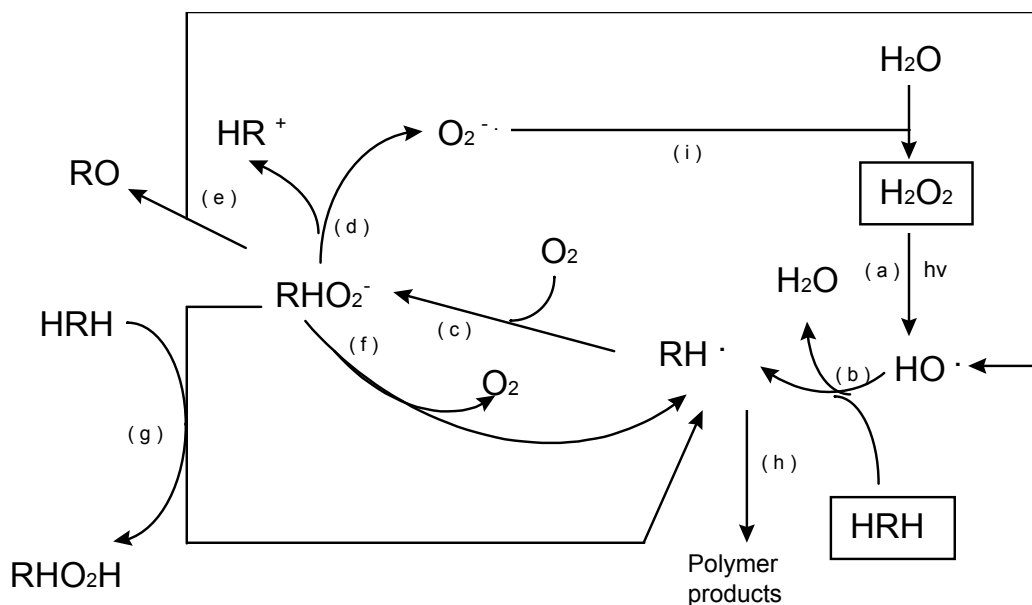
Βρίσκει εφαρμογή στην οξείδωση του τριχλωροαιθυλενίου στα υπόγεια νερά, στα απόβλητα των διυλιστηρίων πετρελαίου για την οξείδωση των BTEX (Βενζόλιο, Τολουόλιο, κτλ), στην οξείδωση της πενταχλωροφαινόλης, κ.α.

Μηχανισμός της φωτόλυσης με H_2O_2

Ο πιο κοινά αποδεκτός μηχανισμός για τη φωτόλυση του H_2O_2 είναι η διάσπαση του μορίου σε ρίζες υδροξυλίου με κβαντική απόδοση : 2 ρίζες $\text{HO}\cdot$ για κάθε φωτόνιο που απορροφάται.



Η ταχύτητα φωτόλυσης του H_2O_2 εξαρτάται από το pH και μάλιστα αυξάνεται όταν οι αντιδράσεις γίνονται σε πιο αλκαλικές συνθήκες. Οι ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται με την φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου αντιδρούν με οργανικές ενώσεις (HRH). Αρχικά με απόσπαση υδρογόνου ώστε να σχηματίζονται οργανικές ρίζες (RH). Οι ρίζες αυτές αντιδρούν ταχέως με διαλυμένο μοριακό οξυγόνο και παράγουν οργανικές υπεροξειδικές ρίζες ($RHO_2\cdot$) ξεκινώντας έτσι αντιδράσεις θερμικής οξείδωσης (βλέπε σχήμα 1)



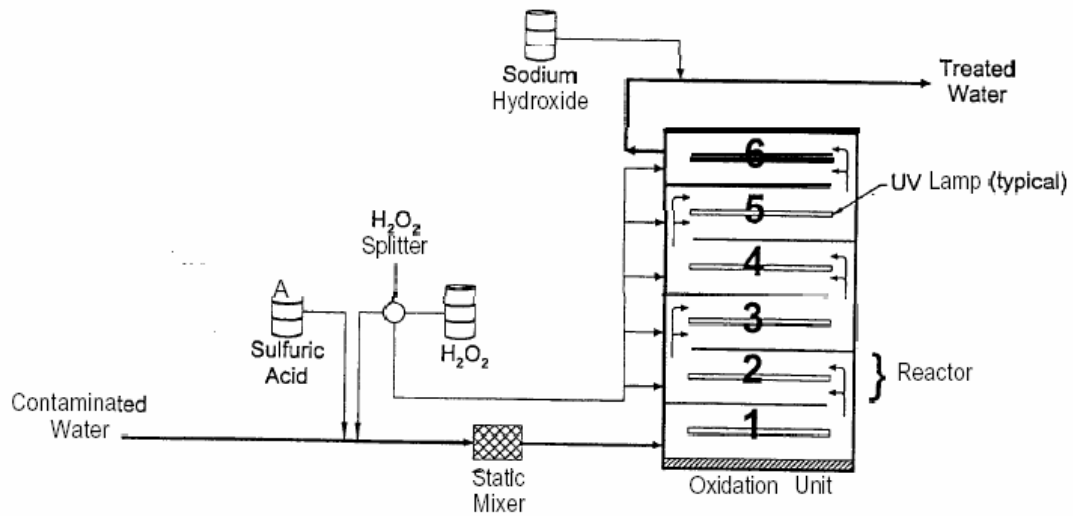
Σχήμα 1 : Σχηματική παράσταση της οξειδωτικής ικανότητας του συστήματος $H_2O_2 / UV-B,C$.

Διατάξεις συστημάτων φωτόλυσης με H_2O_2

Η σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιείται απεικονίζεται παρακάτω. (σχήμα 2).

Πριν την έναρξη της λειτουργίας της διάταξης το επεξεργαζόμενο δείγμα εισάγεται στη δεξαμενή αποθήκευσης (SP) και με τη βοήθεια αντλιών, για ≈ 5 min, διασκορπίζεται μέσα στη διάταξη. Έτσι το δείγμα είναι καλά διανεμημένο στη συσκευή. Ένα σύστημα ψύξης στην δεξαμενή αποθήκευσης επιτρέπει τον έλεγχο της θερμοκρασίας. Μέσω μιας άλλης αντλίας,

το H_2O_2 (50%) προστίθεται στο δείγμα. Ένα σύστημα μέτρησης επιτρέπει τη συνεχή μέτρηση και τον έλεγχο των διαφόρων παραμέτρων.



Σχήμα 2 : Μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων με H_2O_2 /UV-B, C

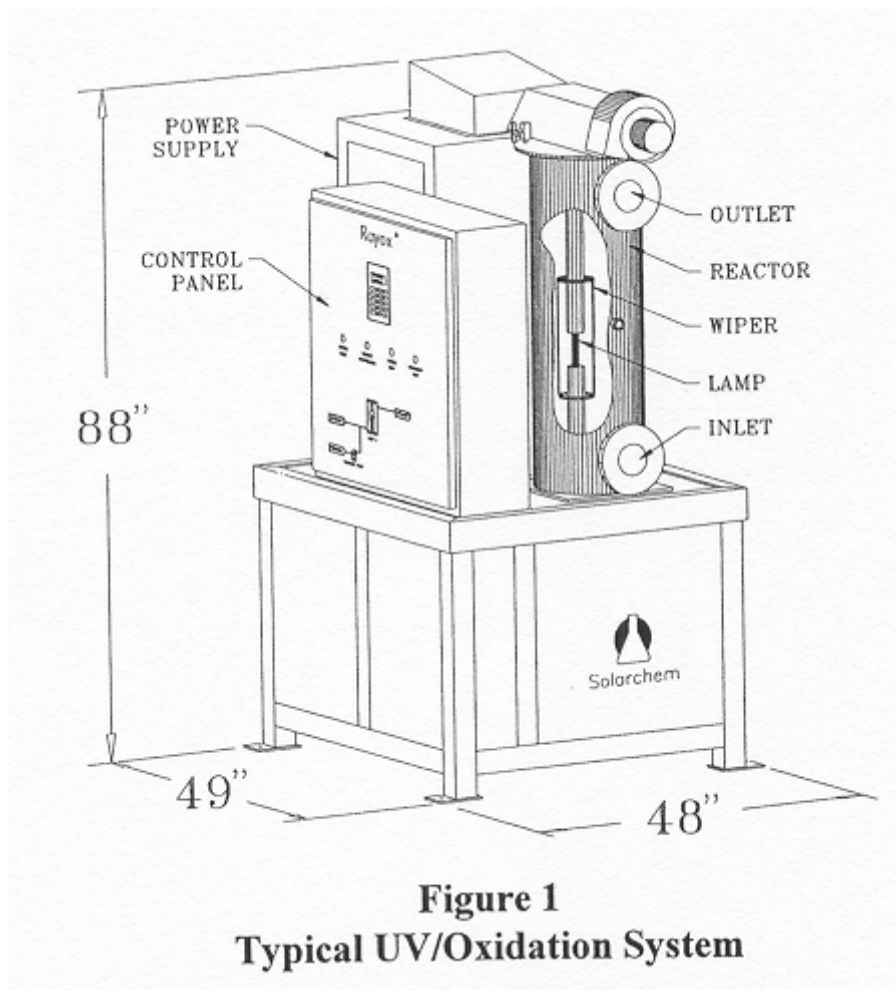


Figure 1
Typical UV/Oxidation System

Σχήμα 3 : Μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων με H_2O_2 /UV-B, C

Πλεονεκτήματα - Περιορισμοί στις εφαρμογές του

Η χρήση του H_2O_2 ως οξειδωτικό στη μέθοδο της φωτόλυσης με UV εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα. Μερικά από αυτά είναι :

- Διαθεσιμότητα του οξειδωτικού στην αγορά
- Θερμική σταθερότητα
- Μεγάλη διαλυτότητα στο νερό
- 2 ρίζες HO^\cdot παράγονται για κάθε μόριο H_2O_2 που φωτολύεται
- Παραγωγή υπεροξυ - ριζών μετά από επίδραση των HO^\cdot σε οργανικές ουσίες
- Οδηγεί σε αντιδράσεις θερμικής οξείδωσης
- χαμηλό κόστος
- απλή διαδικασία λειτουργίας

Υπάρχουν ωστόσο και μερικά εμπόδια που αντιμετωπίζει η διαδικασία H_2O_2 / UV . Έτσι η χημική οξείδωση των ρυπαντών περιορίζεται από τη ταχύτητα σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου και η αρκετά μικρή απορρόφηση του H_2O_2 στα 254 nm αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα.

Το μεγαλύτερο όμως μειονέκτημα της οξειδωτικής αυτής διαδικασίας που βασίζεται στη δραστηριότητα των ριζών υδροξυλίου είναι η δέσμευση των HO^\cdot από το HCO_3^- και CO_3^{2-} (εξίσωση 13 και 14 αντίστοιχα).

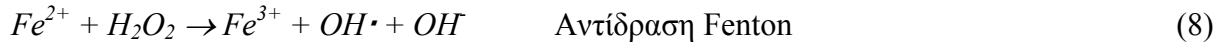


Παρόλο που η παραγόμενη ανθρακική ανιονική ρίζα είναι και αυτή οξειδωτικό, η οξειδωτική της ικανότητα είναι πολύ μικρότερη από την ρίζα HO^\cdot .

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ PHOTO-FENTON (Ομογενής φωτοκατάλυση)

Η ονομασία ‘αντιδραστήριο Fenton’ (Fe^{+2}/H_2O_2) αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του δισθενούς σιδήρου, το οποίο είναι ένα αποδοτικό οξειδωτικό για μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων. Το 1894 ο Fenton ανέφερε ότι παρουσία χαμηλών συγκεντρώσεων αλάτων του σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου το ταρταρικό οξύ οξειδώνεται σε διυδρόξυ μαλεικό οξύ. Αργότερα έδειξε ότι μερικά άλλα υδροξύ-οξέα οξειδώνονται επίσης με την παρουσία αυτού του αντιδραστηρίου.

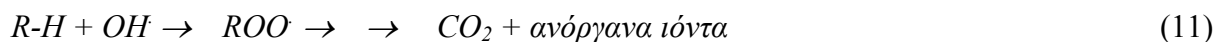
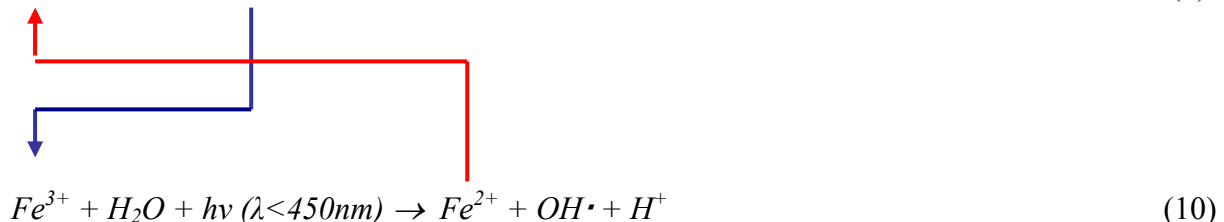
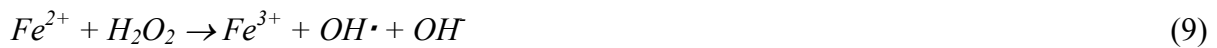
Στη συνέχεια, το 1934 προτάθηκε ότι κατά την αποικοδόμηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που καταλύεται από άλατα του σιδήρου, σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου $\text{OH}\cdot$ ως ενεργά ενδιάμεσα, μέσω της οξείδωσης των ιόντων σιδήρου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου:



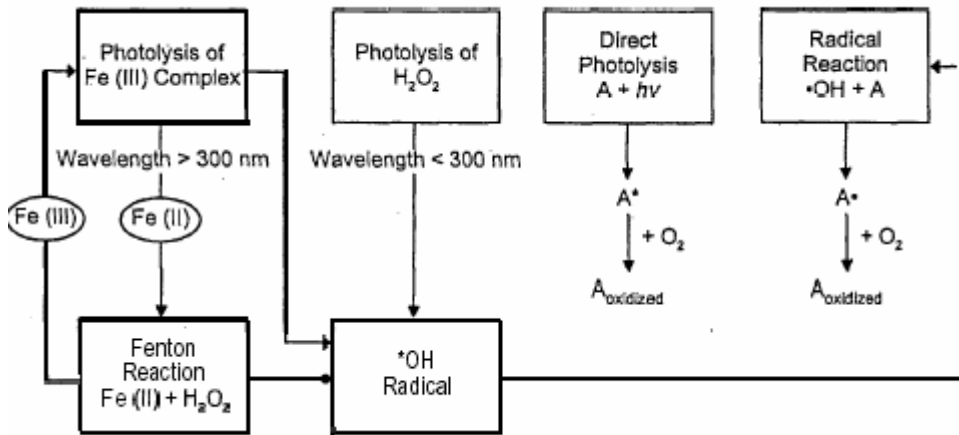
Υπολογισμοί έχουν δείξει ότι η αντίδραση Fenton παίζει σημαντικό ρόλο στις οξειδώσεις που λαμβάνουν χώρα στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια νερού.

Το αντιδραστήριο Fenton είναι γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Μειονέκτημα της μεθόδου όμως, αποτελεί το γεγονός ότι η οξειδωτική δράση του συστήματος $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ μειώνεται δραστικά, από τη στιγμή που ο δισθενής σίδηρος έχει μετατραπεί σε τρισθενή (βλέπε αντίδραση 9). Αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος κατά την διαδικασία καθαρισμού είναι η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων από τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια, καθώς και η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος γίνονται προσπάθειες από την επιστημονική κοινότητα για την εύρεση τρόπων επαναοξείδωσης του Fe^{+2} (π.χ. φωτοχημικά, ηλεκτροχημικά) με στόχο την επαναχρησιμοποίησή του.

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου μπορεί να αυξηθεί σημαντικά κατά τον φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (**αντιδραστήριο Photo-Fenton**). Αποτέλεσμα του φωτισμού είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών του $\text{OH}\cdot$, η μικρότερη ποσότητα λάσπης λόγω της ανακύκλωσης του καταλύτη (Fe^{2+}) ως αποτέλεσμα του φωτισμού, καθώς και η πλήρης οξείδωση των περισσοτέρων οργανικών ενώσεων (βλέπε αντιδράσεις 9-11).



Η αντίδραση 10 κλείνει έναν καταλυτικό κύκλο που παράγει δυο ρίζες υδροξυλίου για κάθε μόριο υπεροξειδίου του υδρογόνου που διασπάται.



Σχήμα 4: Μηχανιστική παρουσίαση των πιθανών αντιδράσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση Photo-Fenton.

Τα στάδια μιας διαδικασίας οξείδωσης μέσω του αντιδραστήριου Photo-Fenton είναι τα εξής: καθορισμός του pH, αντίδραση οξείδωσης παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτός, ουδετεροποίηση και κροκίδωση και κατακάθιση. Συνεπώς οι οργανικές ενώσεις απομακρύνονται στα στάδια της οξείδωσης και της κροκίδωσης.

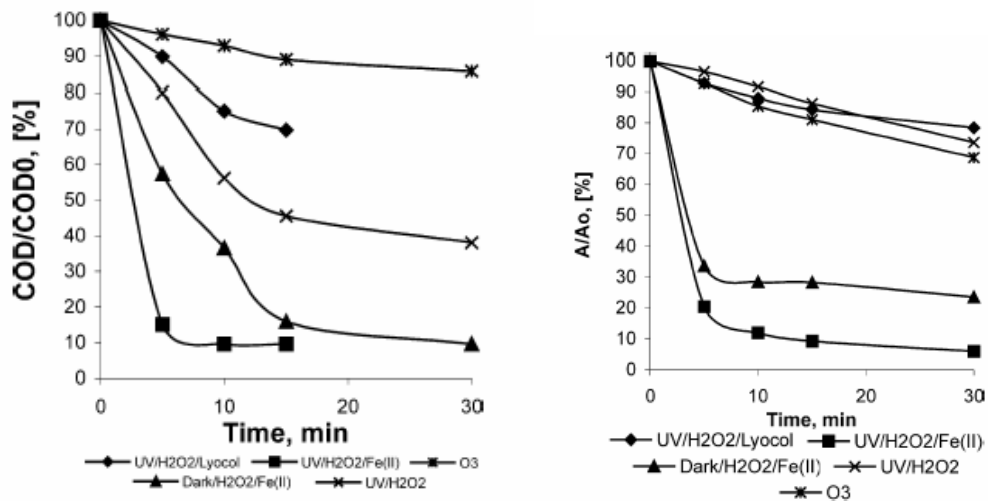
Το pH λειτουργίας της αντίδρασης αυτής είναι κάτω από 4 γιατί σε υψηλότερες τιμές ο σίδηρος καθιζάνει ως υδροξείδιο

Το έντονο ενδιαφέρον που εκδηλώθηκε τελευταία παγκοσμίως για τις προαναφερθείσες μεθόδους, οδήγησε στην εργαστηριακή και πιλοτική μελέτη οξείδωσης πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών ουσιών που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, στον αέρα και στο έδαφος, όπως π.χ. χρωστικές ουσίες, χλωροφαινόλες, διοξίνες, τασενεργές ουσίες, πετρελαιοειδή, φυτοφάρμακα, κλπ. και γενικά, τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες χημικές ουσίες.

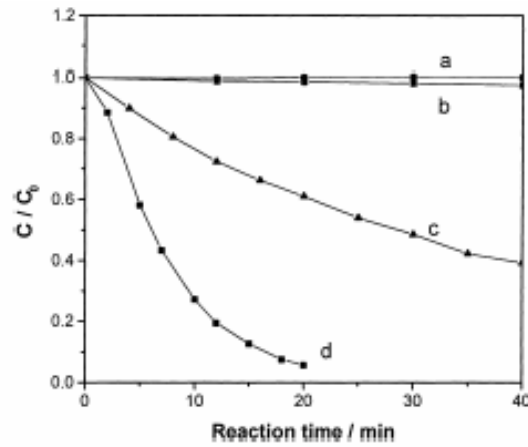
Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την επαναενεργοποίηση του καταλύτη (Fe^{+3}) αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστικής μείωσης των λειτουργικών εξόδων και καθιστά δυνατή την εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις. Επιπλέον επιτρέπει την ουσιαστική συμβολή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην προστασία και αποκατάσταση του περιβάλλοντος.

Εφαρμογές του αντιδραστηρίου Photo-Fenton στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων

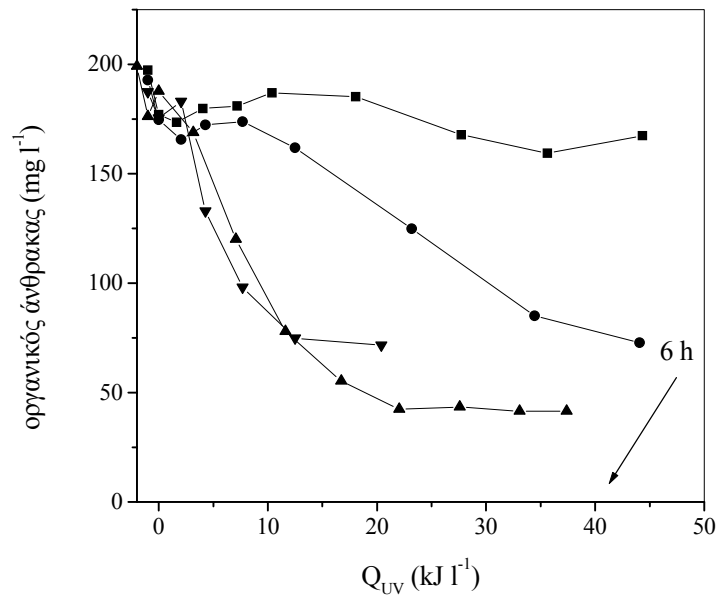
Η μέθοδος photo-Fenton είναι σε θέση να οξειδώσει τα πολύπλοκα μόρια των συνθετικών χρωστικών ουσιών και σε πολλές περιπτώσεις να φτάσει και σε πλήρη αποικοδόμηση αυτών προς CO_2 . Είναι δε αποτελεσματικότερη σε σύγκριση με τις υπόλοιπες Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης που εφαρμόστηκαν, όπως οζονόλυση, TiO_2/UV κ.α., τόσο στον αποχρωματισμό, όσο και στη μείωση του οργανικού φορτίου αποβλήτων που περιέχουν χρωστικές, φυτοφάρμακα και άλλες τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες ουσίες.). Ενδεικτικά στα Σχήματα 5-9 δίδονται παραδείγματα ενώσεων και αποβλήτων με ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, που έχουν διασπασθεί πλήρως παρουσία του αντιδραστηρίου Photo-Fenton και τεχνητού ή ηλιακού φωτισμού .



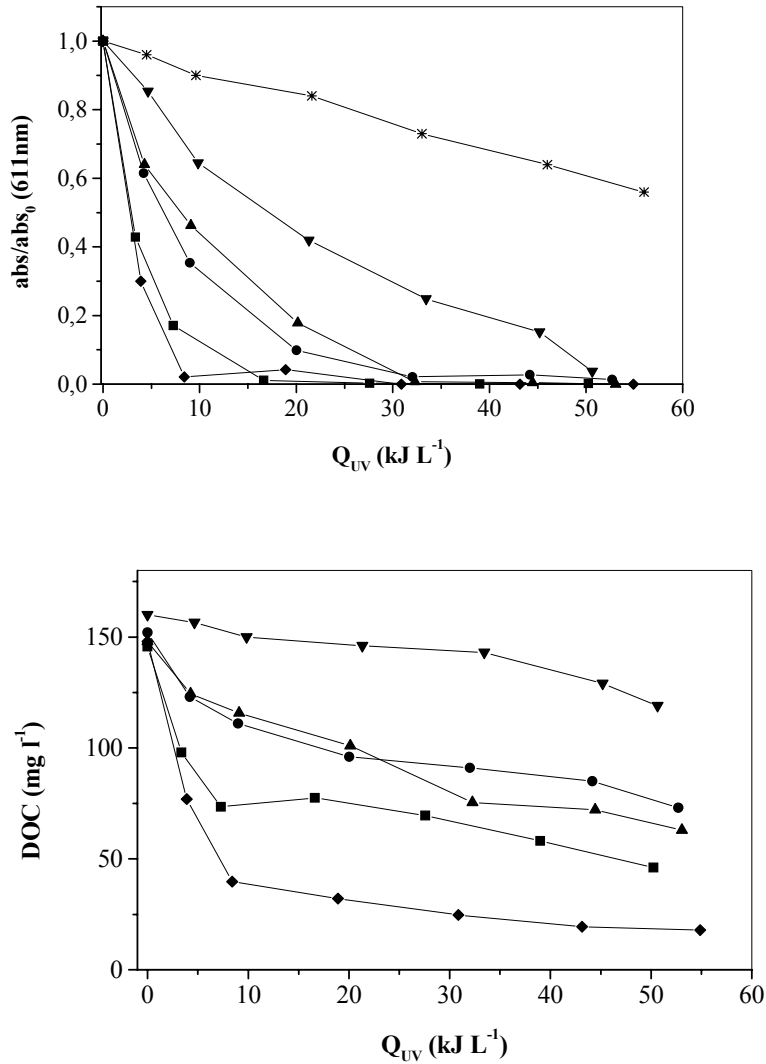
Σχήμα 5 :Σύγκριση της αποτελεσματικότητας των $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ και Photo-Fenton στον αποχρωματισμό και την μείωση του οργανικού φορτίου έγχρωμων διαλυμάτων.



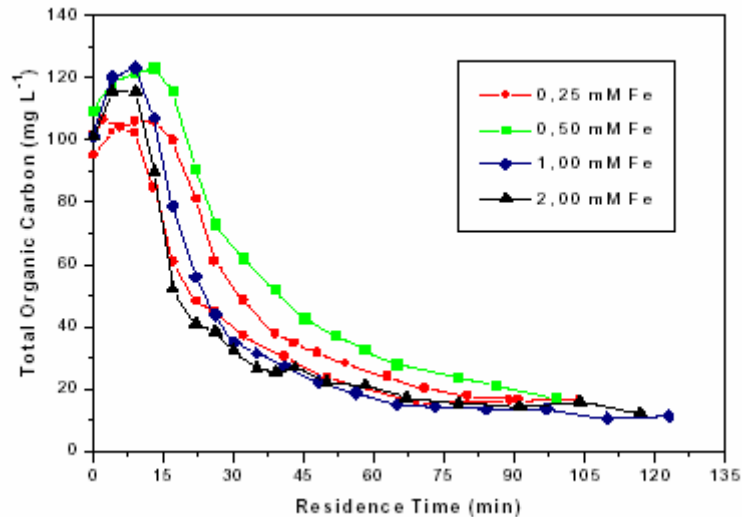
Σχήμα 6: Αποικοδόμηση του *methyl orange* σε διάφορες συνθήκες. (a) παρουσία Fe^{3+} και ορατού φωτός (b) παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου και ορατού φωτός (c) παρουσία Fe^{2+} και υπεροξειδίου του υδρογόνου στο σκοτάδι (d) παρουσία Fe^{3+} και υπεροξειδίου του υδρογόνου με ορατό φως.



Σχήμα 7: Φωτοκαταλυτική επεξεργασία προσομειωμένων αστικών λυμάτων παρουσία του αντιδραστηρίου *Photo-Fenton* και του ηλιακού φωτός με διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe^{+3} .



Σχήμα 8: Ομογενής και ετερογενής φωτοκαταλυτικός αποχρωματισμός και μείωση του οργανικού φορτίου προσομειωμένων αποβλήτων βαφείων παρουσία του ηλιακού φωτός: (■) $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P-25} + 1.5 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $\text{pH}_0=3.3$, (●) $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ -A} + 1.5 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $\text{pH}=3.3$, (▲) $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P-25} + 2.6 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{pH}_0=8$, (▼) $0.5 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2\text{-A} + 2.6 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{pH}_0=8$, (◆) $0.056 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}^{+3} + 1.5 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $\text{pH}_0=3.3$.



Σχήμα 9: Αποικοδόμηση φυτοφαρμάκων σε πιλοτικό ηλιακό αντιδραστήρα παρουσία του αντιδραστηρίου Photo-Fenton.

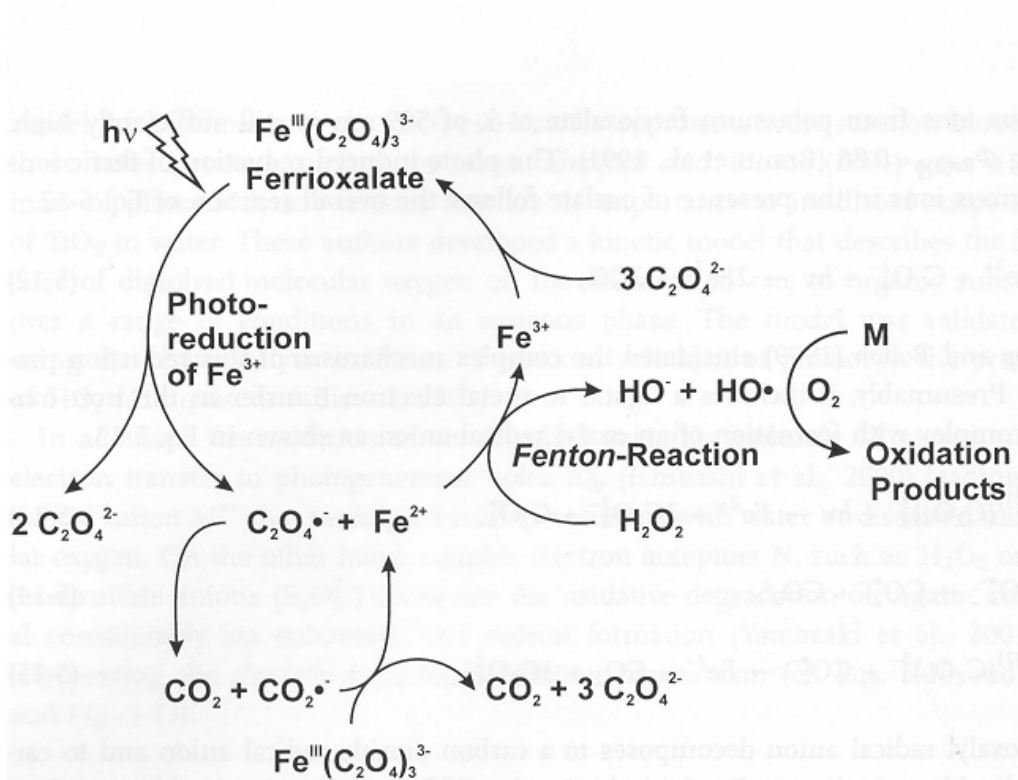
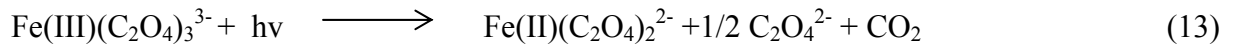
Άλλες οργανικές ενώσεις που αποικοδομούνται αποτελεσματικά με τη μέθοδο αυτή είναι: κινίνη, ξυλιδίνη, φαινόλες, ανισόλη, βενζόλιο, καρβοξυλικά οξέα, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, αιθύλενο γλυκόλη και πολυβυνιλική αλκοόλη κ.α.

Η αντίδραση Fenton και photo-Fenton φέρεται να είναι εν μέρει υπεύθυνη και για την οξείδωση των χημικών μορφών του θείου από S(IV) σε S(VI), η οποία είναι πολύ σημαντική γιατί αποτελεί μια από τις διαδικασίες που οδηγούν στο σχηματισμό της όξινης βροχής στην ατμόσφαιρα. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι παρόν στο νερό της ατμόσφαιρας καθώς επίσης και ίχνη μετάλλων, όπως ο σίδηρος οπότε οι συνθήκες είναι κατάλληλες για να λάβει χώρα η αντίδραση.

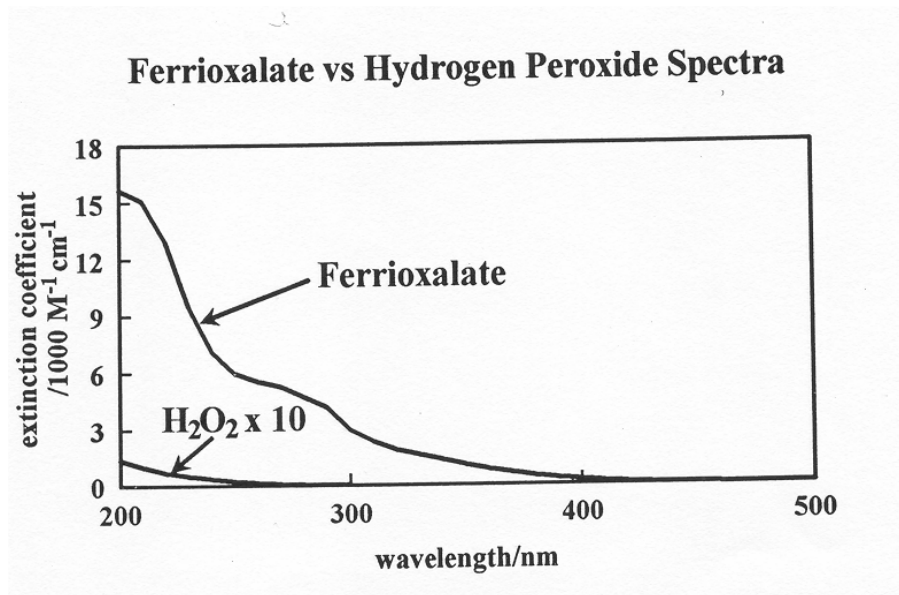
4. Τροποποιημένο αντιδραστήριο Photo-Fenton (Ferrioxalate)

Η φωτοχημική αναγωγή του Fe^{+3} στην περίπτωση του αντιδραστηρίου photo-Fenton είναι μία αντίδραση η οποία έχει έναν σχετικά χαμηλό συντελεστή κβαντικής απόδοσης στην περιοχή του ορατού φωτός (0.14 στα 300 nm). Οι προσπάθειες για αύξηση της απόδοσης του συστήματος στην περιοχή του ορατού φάσματος, με στόχο την μέγιστη δυνατή αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας, οδήγησαν στο τροποποιημένο αντιδραστήριο photo-Fenton. Στο αντιδραστήριο αυτό αντί του Fe^{+3} χρησιμοποιείται το σύμπλοκο του οξαλικού σιδήρου του

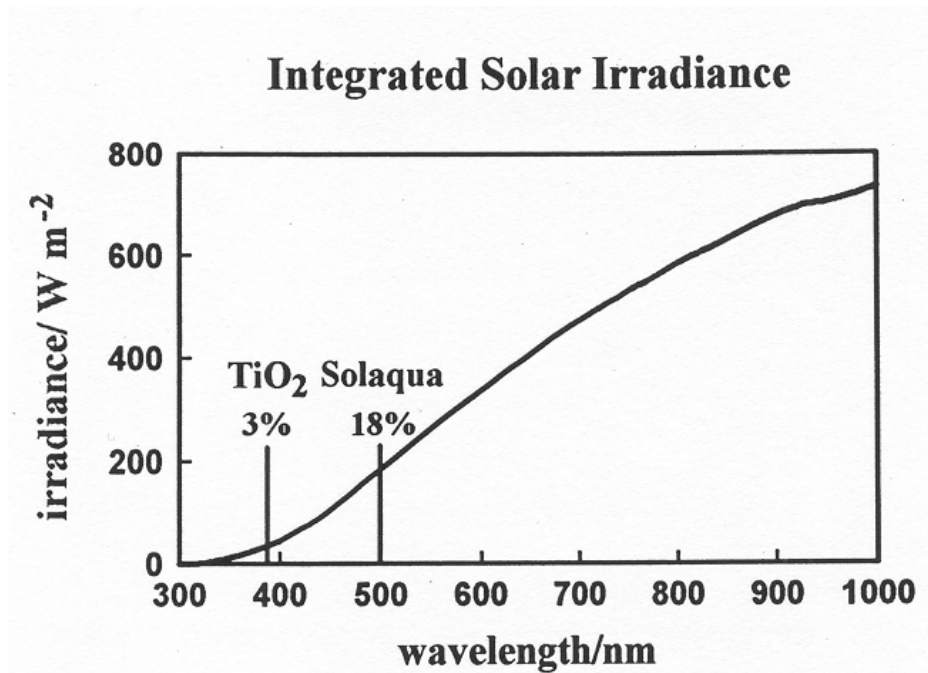
οποίου η κβαντική απόδοση στην περιοχή του ορατού φωτός είναι ~ 1.24 (300 nm) και 0.84 (500 nm). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες δίδονται στο Σχήμα 10.



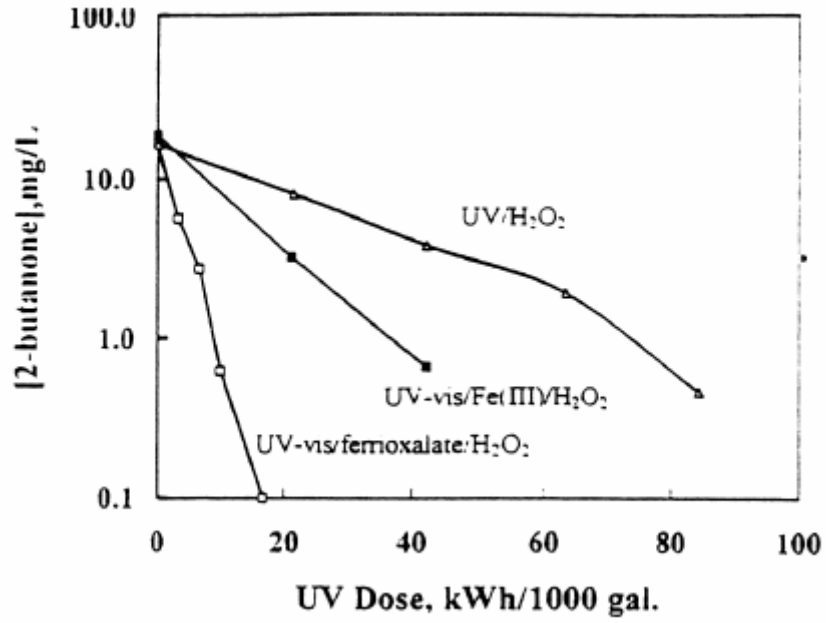
Σχήμα 10: Μηχανιστική παρουσίαση των πιθανών αντιδράσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση του τροποποιημένου αντιδραστήριου Photo-Fenton.



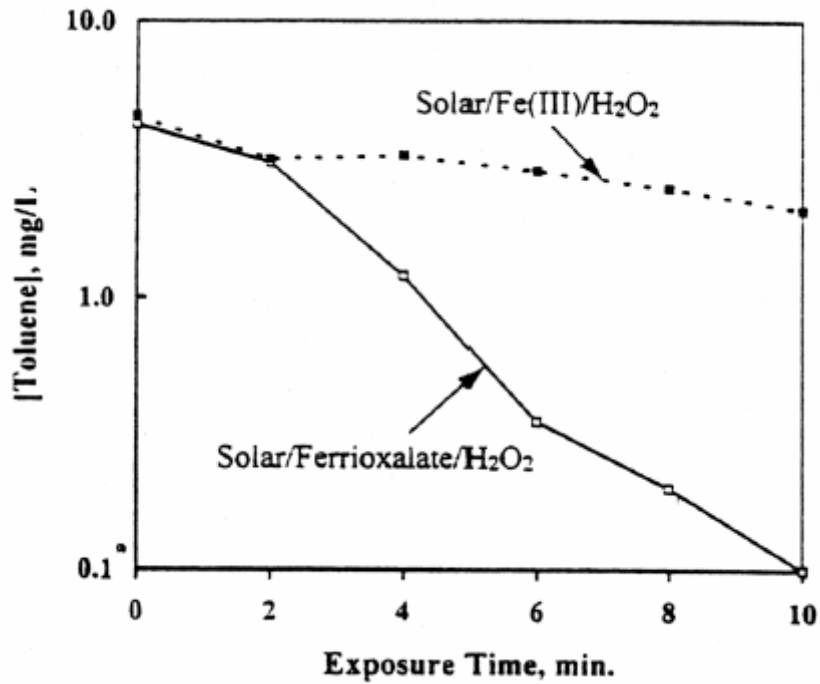
Σχήμα 11 : Σύγκριση της οπτικής απορρόφησης του H_2O_2 και του οξαλικού σιδήρου.



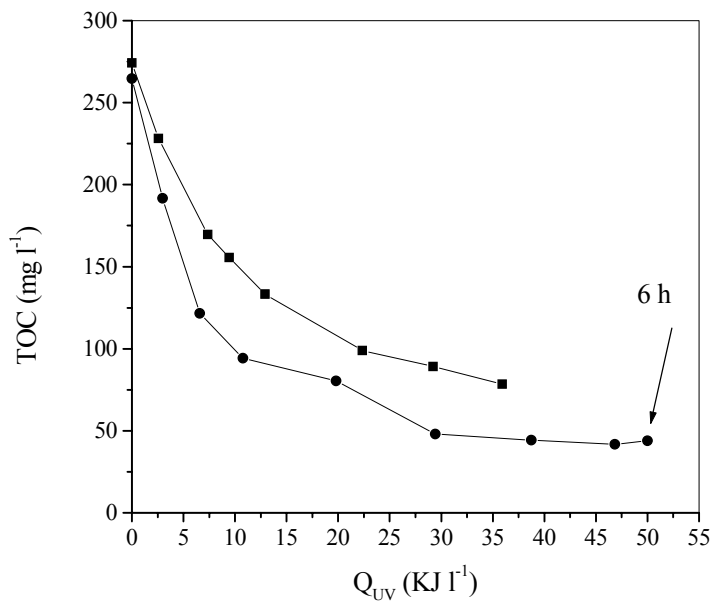
Σχήμα 12: Σύγκριση της ικανότητας απορρόφησης τμήματος του ηλιακού φωτός από το TiO_2 και τον οξαλικό σίδηρο.



Σχήμα 13: Σύγκριση της αποτελεσματικότητας των τριών ομογενών οξειδωτικών μεθόδων



Σχήμα 14: Οξείδωση του τολουενίου με το αντιδραστήριο Photo-Fenton και το τροποποιημένο αντιδραστήριο Photo-Fenton.



Σχήμα 15: Φωτοκαταλυτική επεξεργασία προσομειωμένων αστικών λυμάτων παρουσία του τροποποιημένου αντιδραστηρίου *Photo-Fenton* και του ηλιακού φωτός με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe^{+3} .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-ΕΠΙΛΟΓΗ

A.Amiri, J. Bolton, S. Cater, The use of Iron in Advanced oxidation Processes, J. Adv. Oxid. Technologies, 1(1996) 18.

J. Bolton, S. Stevens, The potential for UV-based advanced oxidation processes for the destruction of chemical warfare agents, Calgon Carbon Oxidation Technologies.

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.

G. Helz, R. Zepp and D. Crosby, *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publs., CRC Press, 1994.

Gregor, K.H. (1989) "Oxidative Decolorization of Textile Waste Water with H_2O_2 ", *Eng. Sci. Tech.*, 23, 12.

Ollis, D. F., H. Al-Ekabi (eds.) (1993) *Proceedings of 1st International Conference on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam.

Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, Raffaele Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today* 53 (1999) 51–59.

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

T. Oppenlaender, *Photochemical Purification of Water and Air*, Wiley-VCH, 2003.