

**ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ
ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ**

(Π.Ο.Μ.Α)

**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 ποιοτική υποβάθμιση του περιβάλλοντος (αέρας, νερό, έδαφος) τα τελευταία 50 χρόνια, ως αποτέλεσμα της έντονης βιομηχανικής/αγροτικής δραστηριότητας, καθώς και της αλόγιστης καθημερινής χρήσης, καθιστούν επιτακτική την ανάγκη, εκτός από την πιο σάφρονα διαχείριση των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων, της εύρεσης μεθόδων ικανών να επιλύουν τα εμφανιζόμενα προβλήματα ρύπανσης, χωρίς όμως τη δημιουργία νέων.

Οι κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι αντιμετώπισης της ρύπανσης του νερού και του αέρα, όπως η καθίζηση, η διήθηση, η προσρόφηση π.χ. σε ενεργό άνθρακα, κ.τ.λ. από μόνες τους δεν κρίνονται ικανοποιητικές, διότι κατά μεγάλο μέρος κάνουν απλά μεταφορά του προβλήματος από την μία φάση στην άλλη. Ειδικά στην περίπτωση του πόσιμου νερού η χρήση αυτών μόνο των μεθόδων κρίνεται ως πλήρως ανεπαρκής.

Αλλά και οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σήμερα, σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και αντιοικονομικές, λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν βιοαποικοδομούνται ή αποικοδομούνται πολύ δύσκολα (π.χ. τασενεργές ουσίες, χρωστικές κ.α.). Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες (π.χ. φυτοφάρμακα, χρωστικές, κ.τ.λ.).

Η πλήρης καταστροφή (οξειδωση) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερο κίνδυνο για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση χημικών μεθόδων οξειδωσης που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές σε πλέον ακίνδυνες μορφές (CO_2 , H_2O , ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποικοδομηθούν ευκολότερα.

Ο ρόλος του χλωρίου και των παραγώγων του (Cl_2 , ClO^-) ως απολυμαντικά και οξειδωτικά είναι ευρέως γνωστός. Αποτελούν φθηνά και αποτελεσματικά μέσα, που ατυχώς παρουσιάζουν σοβαρά μειονεκτήματα, αφενός λόγω της δημιουργίας χλωριωμένων οργανικών παραγώγων, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν μεγάλο κίνδυνο (τοξικά, καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα), εφετέρου, διότι σε πολλές περιπτώσεις αδυνατούν να αδρανοποιήσουν τους οργανικούς ρύπους, λόγω της

χαμηλής σχετικά οξειδωτικής τους δράσης. Επιπλέον η απελευθέρωση των χλωροϊόντων προκαλεί αύξηση της αλατότητας των υδάτων, με γνωστά σε όλους αποτελέσματα.

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων **"Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes, AOP, Advanced Oxidation Technologies, AOT)" (ΠΟΜΑ)**. Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), η οζονόλυση (O₃, O₃/UV-B, O₃/H₂O₂), H₂O₂/UV-B, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO₂/UV-A), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton, η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση, κ.α. (βλέπε Πίνακα 1). Η ραγδαία ανάπτυξη τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Μερικές από αυτές βρίσκονται ήδη στο στάδιο της εφαρμογής, άλλες δε, στο στάδιο της ανάπτυξης ή της εφαρμογής σε πιλοτική κλίμακα.

Πίνακας 1: Διαχωρισμός των ΠΟΜΑ σε φωτοχημικές και μη φωτοχημικές

Φωτοχημικές	Μη-Φωτοχημικές
Φωτόλυση	Οζονόλυση με ή χωρίς H₂O₂
O₃/UV-C	Υγρή οξείδωση
H₂O₂/UV-C	Fenton (Fe⁺²/H₂O₂)
Photo-Fenton (Fenton+UV-A,B) (solar detoxification)	Ηλεκτροχημική Οξείδωση
TiO₂/UV-Aν(solar detoxification)	Ραδιόλυση
	Οξείδωση σε Υπερκρίσιμες Συνθήκες

Η αποτελεσματικότητά τους, με εξαίρεση την φωτόλυση, στηρίζεται στην δημιουργία ριζών του υδροξυλίου (OH·), οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον (βλέπε Πιν. 2 και Σχ.1). Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου H (κορεσμένοι

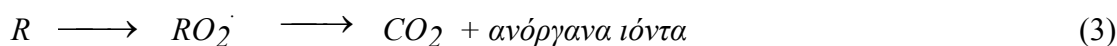
υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO₂, H₂O και ανόργανα άλατα (Αντιδράσεις 1-3).

Πίνακας 2: Δυναμικό αναγωγής διαφόρων οξειδωτικών μέσων με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον (σε Volt ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, ΚΗΥ)

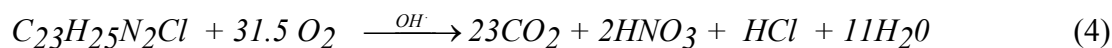
F ₂	3.03	MnO ₄	1.68
<u>OH·</u>	<u>2.80</u>	ClO ₂	1.57
O	2.42	HClO	1.49
O ₃	2.07	Cl ₂	1.36
H ₂ O ₂	1.78	Br ₂	1.09

Πίνακας 3: Σύγκριση των σταθερών ταχύτητας (κ', mol⁻¹ l s⁻¹) της οξείδωσης διαφόρων χημικών ενώσεων με OH· και O₃

Ενώσεις	OH·	O ₃
C _x H _y Cl _z	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ⁻¹ -10 ³
Φαινόλες	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ³
Αρωμ. Υδρογονάνθρακες	10 ⁹ -10 ¹⁰	1-10 ²
Κετόνες	10 ⁹ -10 ¹⁰	1
Αλκοόλες	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ⁻² -1
Αλκάνια	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ⁻²



π.χ. πλήρης οξείδωση (καύση) της χρωστικής Malachite Green μέσω OH·



Στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων ανεξαρτήτως μηχανισμού η πορεία πλήρους οξειδωσης σχηματικά ακολουθεί την παρακάτω πορεία.



Στην πραγματικότητα ο μηχανισμός αδρανοποίησης των διαφόρων ρύπων με τη χρήση των οξειδωτικών μεθόδων, είναι μία πολύπλοκη διεργασία πολλών σταδίων η οποία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το pH, την ύπαρξη άλλων ανόργανων και οργανικών συστατικών, τη συγκέντρωση των ρύπων, κτλ.

Η πλήρης χημική καύση (οξειδωση) των ρύπων δεν είναι πάντα απαραίτητη. Καθοριστικής σημασίας είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδυασμός της χημικής οξειδωσης με μία χαμηλού κόστους κλασσική επεξεργασία (π.χ. βιολογική επεξεργασία) να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος.

Οι περισσότερες από τις μεθόδους που περικλείει ο όρος ΠΟΜΑ συναντώνται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη φύση (νερό, αέρας, έδαφος) παρουσία του οξυγόνου και του φωτός και οι οποίες συντελούν στην διαδικασία αυτοκαθαρισμού και ισορροπίας σ' αυτή. Στόχος της επιστημονικής κοινότητας είναι η επιτυχής μεταφορά των προαναφερθέντων φυσικών διεργασιών σε τεχνικό επίπεδο ώστε να αποτελέσουν εναλλακτικές προτάσεις αντιμετώπισης της ρύπανσης.

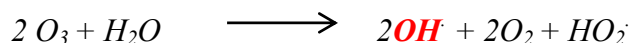
Για την ευκολότερη κατανόηση των διεργασιών που οδηγούν στη δημιουργία των OH^\cdot , οι οποίες αποτελούν το επιθυμητό προϊόν, οι ΠΟΜΑ μπορούν να χωρισθούν σχηματικά σε δύο κατηγορίες, τις φωτοχημικές και τις μη φωτοχημικές, χωρίς αυτό να αποτελεί απόλυτο κριτήριο. Στις φωτοχημικές κατατάσσονται εκείνες οι μέθοδοι, όπου η παρέμβαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την δημιουργία των ριζών του υδροξυλίου. Για την ενεργοποίηση των αντιδράσεων προς δημιουργία των δραστικών συστατικών χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον το υπεριώδες και το ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Ξεχωριστή θέση κατέχουν η ετερογενής και ομογενής φωτοκαταλυτική οξειδωση, διότι σ' αυτές τις περιπτώσεις είναι δυνατή η ενεργοποίηση των αντιδράσεων δημιουργίας OH^\cdot με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός. Το γεγονός αυτό εξασφαλίζει την ουσιαστική συμβολή των ήπιων μορφών ενέργειας (ηλιακή ενέργεια) στη διαδικασία καθαρισμού και αποκατάστασης του περιβάλλοντος. Στη

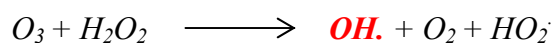
συνέχεια δίδονται σχηματικά οι αντιδράσεις οι οποίες οι οποίες οδηγούν σε κάθε μέθοδο στη δημιουργία των OH·.

2. ΜΗ-ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ Π.Ο.Μ.Α

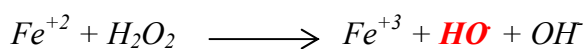
Οζονόλυση (σε αλκαλικό περιβάλλον)



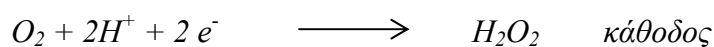
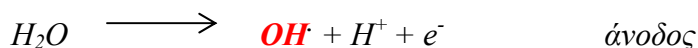
Οζονόλυση + H₂O₂



Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)



Ηλεκτροχημική Οξείδωση



Οξείδωση σε Υπερκρίσιμες Συνθήκες

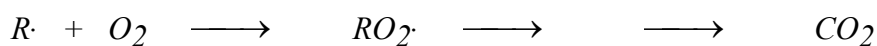
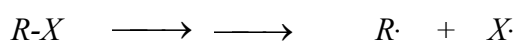
Νερό σε υπερκρίσιμες συνθήκες (374°C και 218 Atm): Άριστο διαλυτικό μέσο για όλους τους οργανικούς ρύπους

Σε υψηλές θερμοκρασίες (>400 °C) πλήρης οξείδωση των οργανικών μορίων μέσω δημιουργίας ισχυρών οξειδωτικών, όπως OH·, e⁻, H₂O₂, κ.τ.λ.

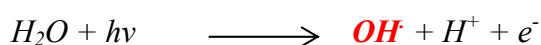
3. ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ Π.Ο.Μ.Α

Φωτόλυση

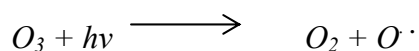
Υπεριώδες-ορατό



Vacuum UV (<200 nm)



O₃/UV-C (200<hv<280, UV-C)



H₂O₂/UV (210<hv<300, UV-B,C)

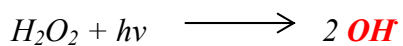
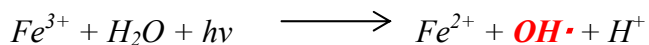
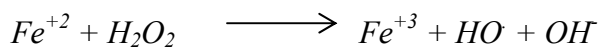
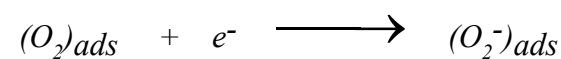
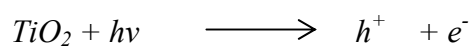


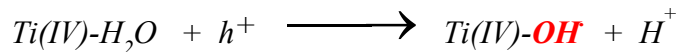
Photo-Fenton (Fenton+UV-A,B και ορατό) (254<hv<450 nm)

(ομογενής φωτοκατάλυση, solar detoxification)

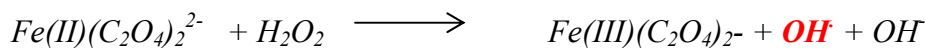


TiO₂/UV-A (hv<400 nm) (solar detoxification, ετερογενής φωτοκατάλυση)

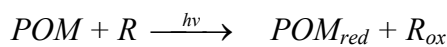




Ferrioxalate/H₂O₂ (hv<500 nm) (solar detoxification, ομογενής φωτοκατάλυση)



Πολυοξομεταλλικές ενώσεις (POM)



Ραδιόλυση



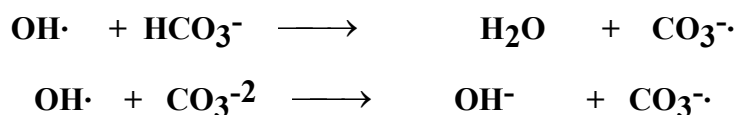
Οι τεχνολογίες που περικλείει ο όρος ΠΟΜΑ αποτελούν ελπιδοφόρες λύσεις αντιμετώπισης του προβλήματος "ρύπανση" λόγω του ότι

- ❖ Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος.
- ❖ Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές-τοξικές οργανικές και ανόργανες ουσίες. Σημαντικό πλεονέκτημα των OH· είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διάφορων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- ❖ Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις ΠΟΜΑ διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- ❖ Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.

- ❖ χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- ❖ συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.

Με την πάροδο του χρόνου οι ΠΟΜΑ γίνονται όλο και πιο ανταγωνιστικές σε σχέση με τις κλασσικές μεθόδους αντιρρύπανσης, λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, της ολοένα και εντονότερης επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, καθώς και λόγω της ανάγκης επίλυσης και όχι μεταφοράς των εμφανιζόμενων προβλημάτων ρύπανσης. Επιπλέον οι προαναφερθείσες μέθοδοι καταστροφής των τοξικών και βλαβερών ουσιών που συναντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα, στο έδαφος και στον αέρα, καθώς και η απολυμαντική ικανότητά τους προσφέρουν λύσεις οι οποίες όχι απλώς επιβραδύνουν (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος του παρελθόντος.

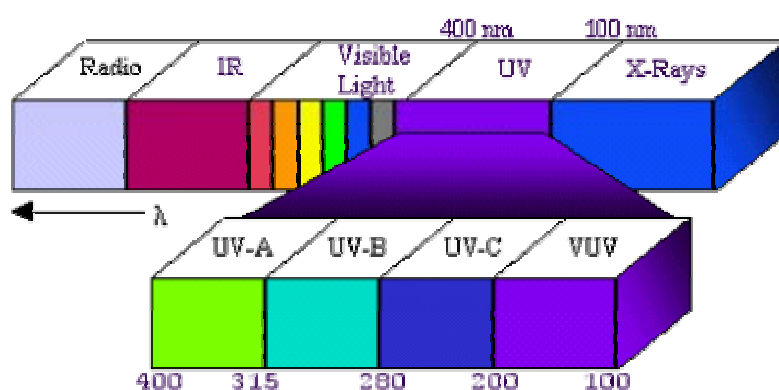
Το κύριο μειονέκτημα των διεργασιών αποικοδόμησης οργανικών ενώσεων με τη βοήθεια ριζών στα φυσικά νερά είναι η παρουσία των ιόντων HCO_3^- και CO_3^{2-} , τα οποία αντιδρούν με τις $\text{OH}\cdot$ δημιουργώντας ρίζες με χαμηλότερο δυναμικό αναγωγής.



Οι μέθοδοι που θα αναπτυχθούν στα επόμενα κεφάλαια αποτελούν μια πρώτη προσέγγιση μερικών από αυτές που αναπτύσσονται την τελευταία δεκαετία με απώτερο στόχο την εύρεση εναλλακτικών τρόπων αντιμετώπισης του προβλήματος της υγρής και αέριας ρύπανσης. Πρόκειται για μεθόδους οι οποίες ως στόχο δεν έχουν την αντικατάσταση των ήδη υπαρχόντων, αλλά την παρέμβασή τους για την επίλυση εκείνων των προβλημάτων τα οποία αδυνατούν να επιλύσουν οι κλασσικές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων. Επιπλέον η αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που σχετίζονται με θέματα ρύπανσης απαιτεί τον συνδυασμό περισσότερων της μίας μεθόδων με στόχο την εύρεση λύσεων οι οποίες θα είναι περιβαλλοντικά και οικονομικά αποδεκτές.

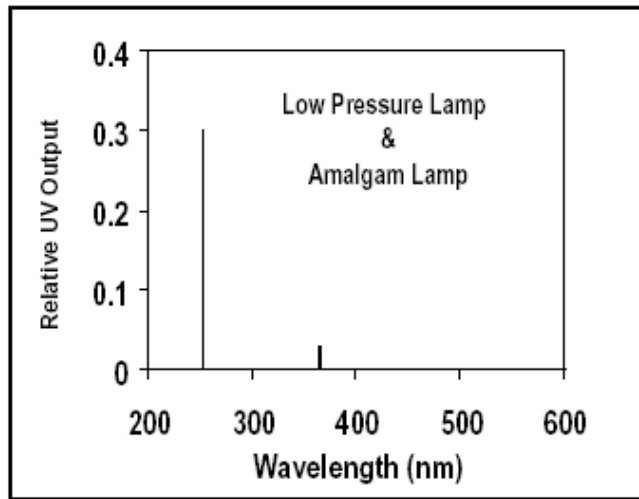
4. ΠΗΓΕΣ ΦΩΤΟΣ

Στην περίπτωση των φωτοχημικών ΠΟΜΑ όπου η φωτεινή ενέργεια συμβάλλει καθοριστικά στην δημιουργία των ΟΗ, η επιλογή της φωτεινής πηγής είναι καθοριστικής σημασίας. Ως πηγές φωτός, ανάλογα με την μέθοδο που επιλέγεται, μπορούν να χρησιμοποιηθούν λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους και ορατού φωτός, καθώς και σε συγκεκριμένες περιπτώσεις η ηλιακή ακτινοβολία. Η τελευταία περίπτωση αποκτά ιδιαίτερη σημασία διότι μέσω αυτών των μεθόδων είναι δυνατή η ένταξη της ηλιακής ενέργειας (ανανεώσιμη πηγή) στην διαδικασία καθαρισμού και αποκατάστασης του περιβάλλοντος. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως πολλές από τις φωτοχημικές ΠΟΜΑ στηρίζονται στη γνώση που αποκτήθηκε από την παρατήρηση των φωτοχημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στη φύση (νερό, αέρας).

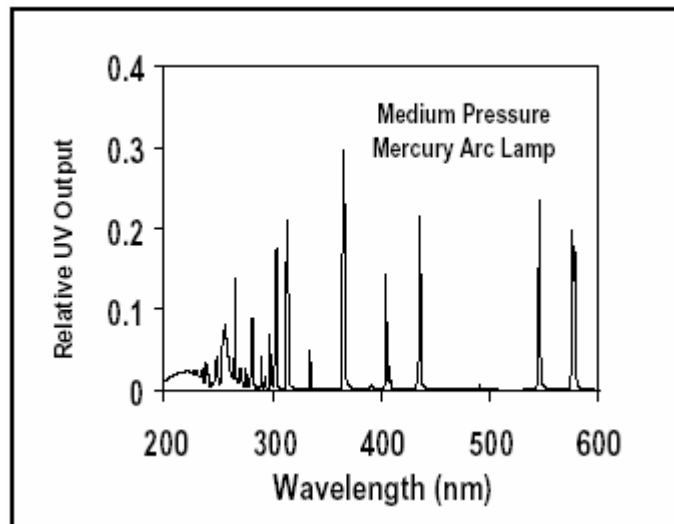


Σχήμα 1: Περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

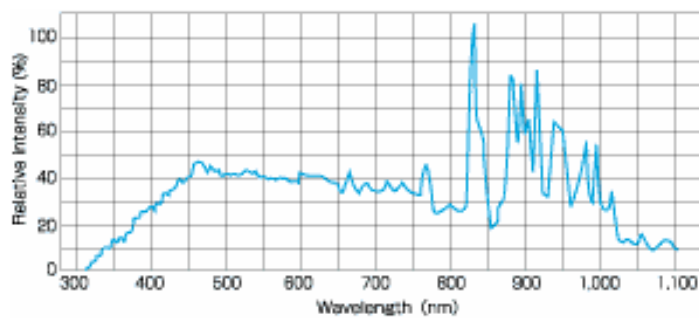
Παρακάτω δίδονται ενδεικτικά τα φάσματα εκπομπής των φωτεινών πηγών που συνήθως χρησιμοποιούνται.



Σχήμα 3 : Φάσμα εκπομπής λυχνίας υδραργύρου χαμηλής πίεσης



Σχήμα 4 : Φάσμα εκπομπής λυχνίας υδραργύρου



Σχήμα 5 : Φάσμα εκπομπής λάμπας Xe

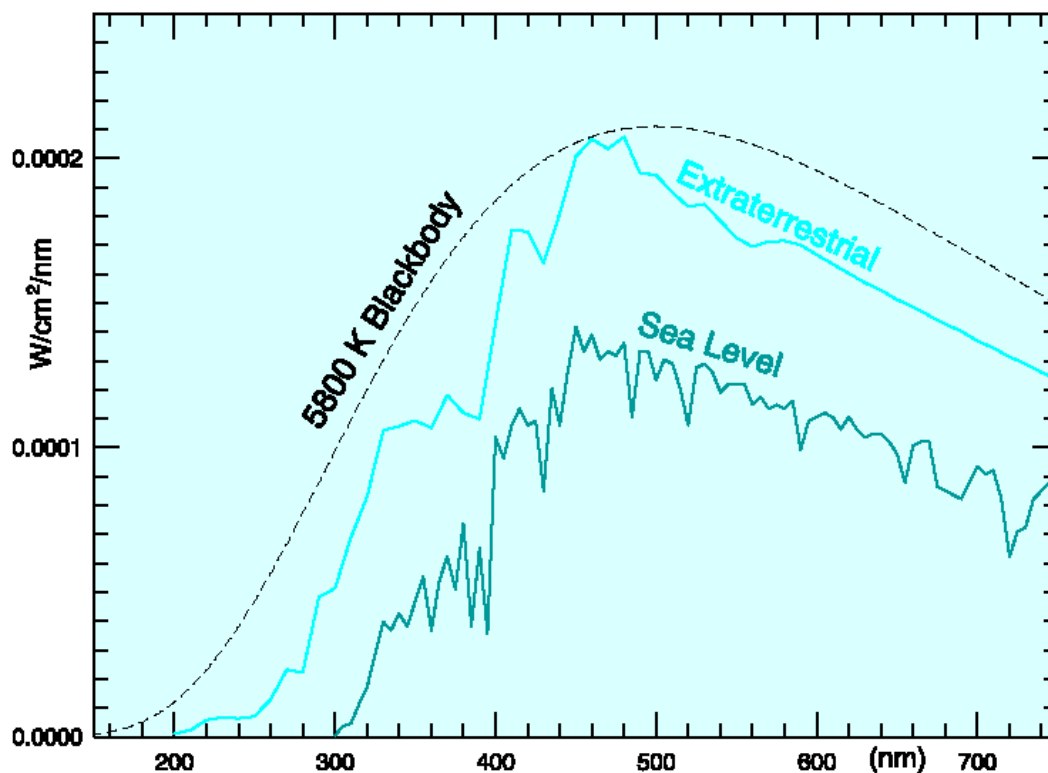


Fig. 5.8 Solar irradiance at sea level.

Σχήμα 6: Φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-ΕΠΙΛΟΓΗ

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

Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA publications.

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.

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

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