

Πράσινη Χημεία. Εκπαίδευση.

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΠΡΑΣΙΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Μαρούλης Απόστολος¹, Χατζηαντωνίου Μαρούλη Κωνσταντίνα¹

Πουλιόπουλος Πούλιος², Χατζημπαλάση Θεοδώρα³

¹*Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας, apm@chem.auth.gr,*

²*ppoulio@sch.gr , ³xbalasi@sch.gr*

Η συνεχιζόμενη αύξηση του πληθυσμού γεννά προβληματισμούς σχετικά με το κατά πόσο θα μπορέσει ο άνθρωπος να καλύψει τις απαιτήσεις του σε τροφή και άλλα υλικά αγαθά, αλλά το σημαντικότερο, στο κατά πόσο θα μπορέσει να διαχειριστεί σωστά το περιβάλλον στην προσπάθειά του να καλύψει ανάγκες σε υλικά και ενέργεια. Είναι πλέον γεγονός ότι οι υπάρχοντες φυσικοί πόροι εξαντλούνται και πρέπει να στραφούμε σε νέες πηγές ενέργειας, με ταυτόχρονη αντιμετώπιση των σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων υιοθετώντας τρόπους και συμπεριφορές φιλικές προς το περιβάλλον.

Στον 21^ο αιώνα φαίνεται καθαρά, ότι η επιστήμη της Χημείας και τα προϊόντα που αυτή παράγει, αποτελούν τη βάση της οικονομίας κάθε ανεπτυγμένης βιομηχανικά χώρας. Έτσι είναι επιβεβλημένη μια εναλλακτική προσέγγιση στη βιομηχανική και βιοτεχνική παραγωγή προϊόντων, με βάση τις αρχές της βιώσιμης ανάπτυξης, με σκοπό αφενός την πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος και αφετέρου τη χρησιμοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η Επιστήμη της Χημείας μπορεί να συμβάλει στην εύρεση τέτοιων λύσεων, κατά τρόπο βιώσιμο, με τη βοήθεια της Πράσινης Χημείας. Στην επίτευξη των στόχων αυτών μπορεί να συμβάλει και η Πράσινη Ηλεκτροχημεία καθώς ορισμένα από τα οφέλη των πράσινων ηλεκτροχημικών διεργασιών είναι οι ήπιες συνθήκες διεργασιών, ευκολία στο έλεγχο, υψηλή επιλεκτικότητα, ασφαλέστερη λειτουργία συστημάτων και κυρίως η χρήση ανέξοδου αντιδραστηρίου που είναι το ηλεκτρόνιο.

Ορισμένες από τις εφαρμογές που θα παρουσιαστούν στην παρούσα εργασία και οι οποίες δείχνουν τη συμβολή της Ηλεκτροχημείας στη Βιωσιμότητα καθώς και εφαρμογές Πράσινης Ηλεκτροχημείας είναι:

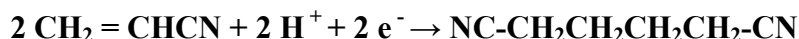
- 1) **Εξασφάλιση ηλεκτρικής ενέργειας, από ανανεώσιμες πηγές, για την παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση νερού που θα χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στη λειτουργία των κυψελών καυσίμου (fuel cells):** Η ηλεκτρόλυση του νερού, υπό την προϋπόθεση ότι η ενέργεια που απαιτείται προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, αποτελεί τη φιλικότερη προς το περιβάλλον μέθοδο παραγωγής υδρογόνου. Κατά την ηλεκτρόλυση το νερό διασπάται στα βασικά στοιχεία που το αποτελούν, υδρογόνο και οξυγόνο με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Το υδρογόνο ως γνωστό χρησιμοποιείται ευρέως στην πράξη σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, τέτοιες όπως η υδρογόνωση των ελαίων, η σύνθεση της αμμωνίας, της μεθυλικής αλκοόλης, του μεθανίου και πολλών άλλων οργανικών ενώσεων. Αυτά χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την παρασκευή άλλων προϊόντων όπως εκρηκτικά, λιπάσματα, αντιψυκτικά κ.λ.π. Η τεχνολογία τροφίμων χρησιμοποιεί το υδρογόνο για την παρασκευή υδρογονανθράκων. Επίσης μεγάλες ποσότητες αυτού χρησιμοποιούνται για την υδρογόνωση του άνθρακα προς παρασκευή συνθετικής βενζίνης. Μεγάλη εφαρμογή βρίσκει και στη σύγχρονη μεταλλουργία σαν αναγωγική ουσία. Με τις αναγωγικές αυτές διεργασίες στη

μεταλλουργία αποφεύγεται η ρύπανση του περιβάλλοντος. Χρησιμοποιείται και από την επιστήμη της φυσικής με εφαρμογή στη μελέτη στοιχειωδών σωματιδίων, ενώ με τη μορφή υγρού βρίσκει εφαρμογή στη μελέτη της υπεραγωγιμότητας. Σήμερα το υδρογόνο χρησιμοποιείται ευρύτατα και σαν καύσιμη ύλη στις νέες ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας, δηλαδή στα στοιχεία καύσης Υδρογόνου-Οξυγόνου. Τόσο η ηλεκτροχημική όσο και η απλή καύση του υδρογόνου δεν δημιουργούν φυσικά κανένα πρόβλημα ρύπανσης περιβάλλοντος. Τα γαλβανικά στοιχεία καύσης του H_2 λειτουργούν σήμερα με απόδοση πάνω από 80%. Αλλά και η απλή θερμική καύση του δίνει σχεδόν 100% της ενέργειάς του σαν θερμότητα. Τεράστια είναι και η σημασία του στην αποθήκευση ενέργειας. Άπαξ και η ηλεκτρική ενέργεια «μετατραπεί» σε H_2 αυτό μπορεί να αποθηκευτεί για οσοδήποτε χρονικό διάστημα, πριν να μετατραπεί και πάλι σε ηλεκτρική. Τεράστια ακόμα είναι η σημασία του ηλεκτρολυτικά παραγομένου υδρογόνου και στην χωρίς ρύπανση παραγωγή των μετάλλων. Όλα τα μέταλλα μπορούν σήμερα να παραχθούν από την αναγωγή των αντίστοιχων οξειδίων τους με H_2 . Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η τρομακτική ρύπανση και επιβάρυνση του αέρα από τα εξερχόμενα αέρια CO και CO_2 . Σήμερα, υπάρχουν μεγάλες εταιρίες που δραστηριοποιούνται αποκλειστικά με το υδρογόνο, ενώ τα «υδρογονικά» αυτοκίνητα όλων σχεδόν των κατασκευαστών κυκλοφορούν άνετα και αθόρυβα στους δρόμους. Δίχως υπερβολή, η χρήση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας στις ανθρώπινες δραστηριότητες μπορεί να παρομοιαστεί σαν κίνηση με τη χρήση της ψηφιακής τεχνολογίας στη μετάδοση πληροφορίας. Η επονομαζόμενη «Οικονομία του Υδρογόνου» χρειάζεται ακόμα την ώθηση που θα την βγάλει από το περιθώριο της «μη βιώσιμης εφαρμογής» και θα την καταστήσει αφετηρία της «Εποχής του Υδρογόνου» με γνώμονα το όφελος της ανθρωπότητας και του πλανήτη.

- 2) **Το υβριδικό αυτοκίνητο του μέλλοντος:** Η χρήση της τελευταίας τεχνολογίας, οδήγησε στη δημιουργία μιας ειδικής, ελαφριάς σε βάρος μπαταρίας, με βελτιωμένη πυκνότητα ισχύος, που τοποθετείται κάτω από το πάτωμα του αυτοκινήτου, ο ρόλος της οποίας είναι να τροφοδοτεί με ηλεκτρική ενέργεια έναν ηλεκτροκινητήρα, με σκοπό την κίνηση του αυτοκινήτου ή και την αύξηση των επιδόσεων του ακόμα και όταν αυτό κινείται με τη βοήθεια του βενζινοκινητήρα. Όταν το όχημα βρίσκεται σε λειτουργία, η μπαταρία επαναφορτίζεται συνεχώς κατά τη διάρκεια φρεναρίσματος και επιβράδυνσης. Αυτό σημαίνει ότι ποτέ δε θα χρειαστεί να φορτιστεί από εξωτερική πηγή ενέργειας. Όταν ο ηλεκτροκινητήρας λειτουργεί ως μοναδική πηγή ενέργειας του οχήματος, η απόδοση είναι εξαιρετική, οι εκπομπές ρύπων μηδενικές και η οδήγηση εντυπωσιακά αθόρυβη. Όταν το απαιτούν οι συνθήκες, συμπληρώνει την ισχύ του βενζινοκινητήρα επιτυγχάνοντας τη μέγιστη δυνατή απόδοση. Όταν το όχημα φρενάρει ή μειώνει την ταχύτητά του, η κινητική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική φορτίζοντας την μπαταρία. Το αποτέλεσμα είναι μείωση της κατανάλωσης καυσίμων κατά 40% σε σχέση με ένα συμβατικό βενζινοκινητήρα, μείωση της ηχορύπανσης, ενώ το επίπεδο εκπομπών ρύπων είναι κατά 40% χαμηλότερο από τα ευρωπαϊκά πρότυπα εκπομπής ρύπων που έχουν θεσπιστεί για το 2005.
- 3) **Ηλεκτροχημική παραγωγή αδιπονιτριλίου:** Η παραγωγή του αδιπονιτριλίου (AND) είναι σημαντική επειδή αυτή η ένωση χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενός ευρύτατα γνωστού πολυμερούς: του νάυλον. Η ένωση

αυτή παράγεται παραδοσιακά με πρώτη ύλη το βενζόλιο. Επιπρόσθετα, το τελευταίο στάδιο περιλαμβάνει μια οξειδωση με νιτρικό οξύ που δίνει νιτρώδες οξύ ως παραπροϊόν που είναι υπεύθυνο για το 10% των ετήσιων επιπέδων οξειδίων του αζώτου που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Μια εναλλακτική μέθοδος παραγωγής του, που αποφεύγει την εκπομπή τέτοιου είδους ρύπων είναι ο ηλεκτροϋδροδιμερισμός του ακρυλονιτριλίου (CAN) σε αδιπονιτρίλιο (AND), αποτελεί την μεγαλύτερης κλίμακας εμπορική ηλεκτροοργανική διαδικασία, με μια κατ'εκτίμηση συνολική παραγωγή παγκοσμίως περίπου 340.000 μετρικού τόνου/έτος.

Μετατροπή του ακρυλονιτριλίου σε αδιπονιτρίλιο



- 4) **Ηλεκτροχημική παραγωγή όζοντος:** Μια σημαντική συνεισφορά της ηλεκτροχημείας είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πολλών οξειδωτικών ουσιών με αποδεδειγμένη αποδοτικότητα μέσα από «πράσινες διαδικασίες». Ένα φιλικό προς το περιβάλλον οξειδωτικό σώμα θα πρέπει να έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: **α)** Να είναι δραστικό οξειδωτικό. **β)** Να μην παράγει ανεπιθύμητα προϊόντα κατά τη χρήση του. **γ)** Να είναι εύκολα διαθέσιμο. Συνήθη οξειδωτικά που χρησιμοποιούνται για την απολύμανση πόσιμου νερού, υδάτων πισινών, καταστροφή ανόργανων και οργανικών συστατικών στα απόβλητα είναι: **1)** το όζον (O₃), **2)** το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), **3)** το χλώριο (Cl₂), **4)** το διοξείδιο του χλωρίου (ClO₂), **5)** το υποχλωριώδες νάτριο και υποχλωριώδες ασβέστιο (NaClO, Ca(ClO)₂), **6)** το υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO₄). Τα πλεονεκτήματα της ηλεκτροχημικής παραγωγής των οξειδωτικών περιλαμβάνουν: **α)** Στενό έλεγχο στην απόδοση παραγωγής και στην καθαρότητα μέσω του ελέγχου της εφαρμοζόμενης τάσης. **β)** Ελαχιστοποίηση ή μηδενική παραγωγή χημικών υποπροϊόντων κατά τη διαδικασία σύνθεσης του οξειδωτικού. **γ)** Παραγωγή στο χώρο που το χρειαζόμαστε για να αποφευχθεί η μεταφορά και αποθήκευση που εγκυμονούν πιθανούς κινδύνους. **δ)** Οικονομικό πλεονέκτημα σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους ιδιαίτερα σε μικρής κλίμακας εφαρμογές. Τα πλεονεκτήματα του όζοντος ως οξειδωτικού είναι:

- Είναι ισχυρό οξειδωτικό (E⁰ = 1,51V).
- Η διάσπασή του οδηγεί σε φιλικά προς το περιβάλλον προϊόντα (O₂).
- Η αστάθειά του απαιτεί την παραγωγή του, επί τόπου, μειώνοντας τις δαπάνες και τον κίνδυνο κατά τη μεταφορά του και την αποθήκευσή του.
- Βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς όπως η κατεργασία ύδατος, η καύση ανθεκτικών οργανικών ουσιών, η επεξεργασία αποβλήτων αποχέτευσης, η λεύκανση του χαρτοπολτού.

Οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες που παράγονται από τη χρήση του χλωρίου ως οξειδωτικού, έχουν συνδεθεί με διάφορες καρκινογενέσεις, γι' αυτό και αντικαθίστανται από το όζον (O₃) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), των οποίων η παραγωγή πρέπει να αυξηθεί και να βελτιωθεί. Ειδικότερα στην επεξεργασία του χαρτοπολτού υπήρξε μια αυξανόμενη απαίτηση για εναλλακτικές χρήσεις οξειδωτικού (O₃), ώστε να αντικατασταθεί το ClO₂.

Η αντικατάσταση του ClO₂ από το O₃ ως συστατικού λεύκανσης οδήγησε στην ανάπτυξη της αποκαλούμενης TCF διαδικασίας (totally chlorine free),

που είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση σημαντικών φορτίων ρύπανσης και πιθανών κινδύνων υγείας από τα παράγωγα του χλωρίου.

Το όζον είναι ένα τριγωνικά διαμορφωμένο μόριο, ασταθές αέριο σε περιβαλλοντικές συνθήκες, με ισχυρή οξειδωτική δράση και χαρακτηριστική οσμή που είναι αντιληπτή στον αέρα, π.χ. κοντά σε φωτοτυπικά μηχανήματα, σε συγκέντρωση κάτω από 0,01 ppm για τους περισσότερους ανθρώπους. Είναι το δεύτερο ισχυρότερο οξειδωτικό μετά το φθόριο (F₂).

Δεδομένου ότι το O₃ είναι, κατά τη χρήση του, μη ρυπογόνο οξειδωτικό, (ανάγεται σε O₂ κατά τη διαδικασία οξείδωσης οργανικών ενώσεων), η χρήση του πλεονεκτεί αυτής του F₂.

Οι συσκευές παραγωγής όζοντος που χρησιμοποιήθηκαν για δεκαετίες περιλαμβάνουν τους υπεριώδεις λαμπτήρες και ειδικές γεννήτριες υψηλής τάσης. Και οι δύο απαιτούν πηγή αερίου οξυγόνου για να παράγουν όζον. Εντούτοις αυτές οι μέθοδοι πάσχουν από διάφορα μειονεκτήματα, στα οποία συμπεριλαμβάνονται η απόδοση, η αξιοπιστία και το κόστος.

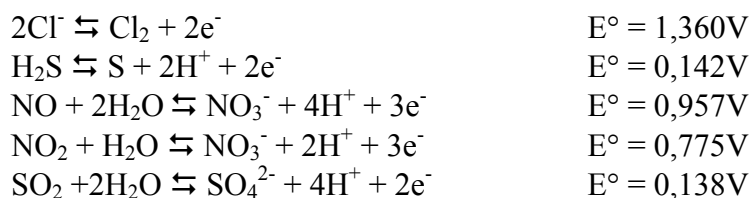
Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής διάσπασης του νερού, το O₃ παράγεται στο τμήμα της ανόδου του ηλεκτρολυτικού στοιχείου με απόδοση πολύ μεγαλύτερη από τις παραδοσιακές μεθόδους παραγωγής του.

Διάφοροι μηχανισμοί έχουν προταθεί για την ηλεκτροχημική παραγωγή του, μέσω της διάσπασης του νερού. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια Pt και ηλεκτρολύτης διάλυμα H₂SO₄. Μια σημαντική πρόοδος στην τεχνολογία της παραγωγής του, ήρθε με τη χρήση του PbO₂, ως υλικού ηλεκτροδίων, γιατί είναι πιο φθινό υλικό και με καλύτερη απόδοση.

- 5) **Ηλεκτροχημικές προσεγγίσεις στη διαχείριση αποβλήτων με χρήση βελτιωμένων ηλεκτροχημικών στοιχείων:** Η ηλεκτροχημεία προσφέρει τις ελπιδοφόρες προσεγγίσεις για την αντιμετώπιση και πρόληψη της ρύπανσης που οφείλεται στις βιομηχανικές διαδικασίες. Το κύριο πλεονέκτημα των ηλεκτροχημικών αυτών διαδικασιών είναι ότι το βασικό αντιδραστήριο, που χρησιμοποιείται, δηλαδή το ηλεκτρόνιο, είναι ένα καθαρό αντιδραστήριο. Οι στρατηγικές που εφαρμόζονται περιλαμβάνουν αφενός επεξεργασία αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων αφετέρου την ανάπτυξη νέων διαδικασιών για παραγωγή προϊόντων με λιγότερο επιβλαβείς επιδράσεις.
- **Η καθοδική και ανοδική επεξεργασία αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων** περιλαμβάνει όλες τις τεχνικές, όπου τοξικά μέταλλα αφαιρούνται από αέρια, υγρά ή και στερεά, σε ένα τελικό στάδιο μιας βιομηχανικής διαδικασίας.
 - **Η ολοκληρωμένη διαδικασία περιβαλλοντικής προστασίας** περιλαμβάνει ανακύκλωση πολύτιμων υλικών και αντικατάσταση των διαδικασιών που παράγουν απόβλητα, με μία καθαρότερη ηλεκτροχημική τεχνολογία, με μικρή ή και καθόλου παραγωγή αποβλήτων. Η απομάκρυνση και η καταστροφή των ρυπογόνων ουσιών μπορεί να πραγματοποιηθεί άμεσα ή έμμεσα με ηλεκτροχημικές διαδικασίες οξείδωσης και αναγωγής σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, χωρίς συνεχή τροφοδότηση στο στοιχείο των οξειδοαναγωγικών χημικών ουσιών. Επιπρόσθετα η υψηλή επιλεκτικότητα πολλών ηλεκτροχημικών διαδικασιών βοηθάει στην αποτροπή της παραγωγής ανεπιθύμητων υποπροϊόντων, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις πρέπει να αντιμετωπιστούν όπως τα απόβλητα.
 - **Η ανοδική επεξεργασία υδατικών λυμάτων και οργανικών αποβλήτων και συγκεκριμένα η ανοδική οξείδωση** είναι ένα ισχυρό εργαλείο για

την επεξεργασία των οργανικών ουσιών στα απόβλητα. Ο κύριος στόχος στην όλη διαδικασία είναι η οξείδωση όλων των οργανικών ουσιών προς H₂O και προς CO₂. Δύο διαφορετικές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για αυτή τη διαδικασία: **α) Άμεση ανοδική οξείδωση**, όπου οι οργανικές ουσίες είναι στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και **β) Έμμεση οξείδωση**, όπου ένας μεσολαβητής παράγεται ηλεκτροχημικά για να φέρει εις πέρας την οξείδωση.

- **Ο ηλεκτροχημικός καθαρισμός αερίων ρύπων.** Μια αυξανόμενη απαίτηση για τον καθαρισμό των αερίων, ιδιαίτερα σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, έχει ενθαρρύνει την ανάπτυξη τεχνικών για τον ηλεκτροχημικό καθαρισμό παραγόμενων αερίων της βιομηχανικής διαδικασίας. Πολλοί αέριοι ρύποι, όπως Cl₂, H₂S, NO, NO₂, SO₂, μπορούν να διασπαστούν με ηλεκτροχημικές μεθόδους σε υδατικό περιβάλλον, αφού τα κανονικά δυναμικά των αντίστοιχων αντιδράσεων επιτρέπουν τη χρήση τέτοιων ηλεκτροχημικών διαδικασιών μέσα σε κατάλληλα σχεδιασμένα ηλεκτροχημικά στοιχεία:



Σε κάθε περίπτωση το πρώτο βήμα είναι να απορροφηθούν οι αέριοι ρύποι μέσα στην υδάτινη φάση. Επειδή η διαλυτότητα διαφόρων αερίων στη φάση αυτή είναι πολύ μικρή, η μεταφορά τους, θα πρέπει να υποστηριχτεί από μία αντίδραση, η οποία να επιτρέπει τη μεταφορά των δυσδιαλύτων αερίων ρύπων στη φάση αυτή. Διαφορετικοί τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων έχουν κατασκευαστεί τα τελευταία χρόνια. Τα αποδοτικά σχέδια στοιχείων κατευθύνθηκαν στην ικανοποίηση της σχέσης χρόνου και χώρου παραγωγής και αντίστοιχης κατανάλωσης ενέργειας για αύξηση απόδοσης. Με βάση τέτοιου είδους κριτήρια τα ηλεκτροχημικά στοιχεία μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής: **1) Βελτιωμένης μαζικής μεταφοράς.** Παραδείγματα τέτοιων στοιχείων είναι τα Pumb στοιχεία, Chemelec στοιχεία, Eco στοιχεία, Beat στοιχεία ράβδων και στοιχεία παλλόμενων ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτών.

2) Βελτιωμένοι συντελεστές μαζικής μεταφοράς και διευρυνμένοι ειδικοί χώροι ηλεκτροδίων παρέχονται με τη χρήση των τρισδιάστατων ηλεκτροδίων. Παραδείγματα τέτοιων είναι το Porous flow-through στοιχείο, το Retec στοιχείο, το packed-bed στοιχείο, το fluidized bed στοιχείο και το rolling tube στοιχείο.

3) Προσπάθειες να προσαρμοστεί η μεγάλη περιοχή ηλεκτροδίων σε ένα μικρό όγκο στοιχείου οδήγησε στο σχεδιασμό στοιχείων όπως το στοιχείο πολλαπλών καθόδων (multiple-cathode cell), το Swiss-rolle στοιχείο και το στοιχείο εκτεταμένης επιφάνειας ηλεκτρόλυσης (ESE – extended surface electrolysis).

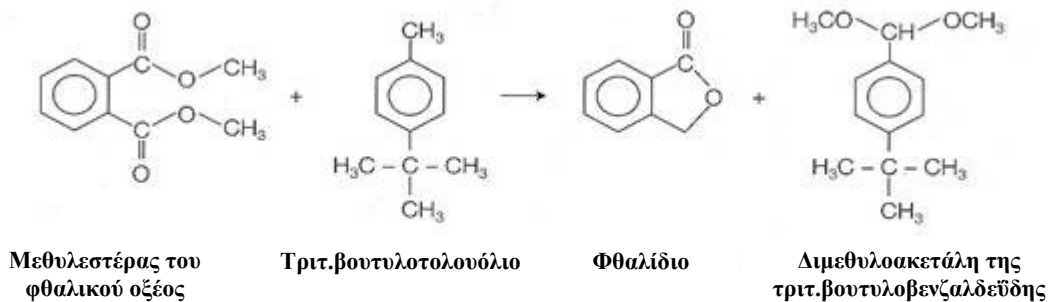
- 6) **Ηλεκτροχημικοί ανιχνευτές και βιοανιχνευτές στον περιβαλλοντικό έλεγχο:** Οι βιοανιχνευτές είναι αναλυτικά εργαλεία που έχουν ενσωματωμένο ένα βιολογικό ή βιολογικά προερχόμενο στοιχείο ανίχνευσης (π.χ. ένζυμο, αντιγόνο, μικροοργανισμό ή DNA) το οποίο συνδέεται με ένα φυσικοχημικό, συνήθως ηλεκτροχημικό ανιχνευτή. Εξαιτίας μιας σειράς πλεονεκτημάτων

που παρουσιάζουν, όπως εξειδίκευση, ανθεκτικότητα, μεγάλη διάρκεια ζωής, ευκολία ενσωμάτωσης σε φορητά αναλυτικά συστήματα, μικρού μεγέθους συσκευές σε σχέση με τα παραδοσιακά όργανα, γρήγορους χρόνους απόκρισης, χαμηλό κόστος, ευκολία χειρισμού, μείωση συμμετοχής του ανθρώπου και άρα αποφυγή επαφής με τα ρυπογόνα δείγματα κ.λ.π., είναι δυνατόν να βρουν πολλές εφαρμογές. Όσον αφορά στον περιβαλλοντικό έλεγχο, εφαρμογές αναφέρονται στη διαχείριση υγρών αποβλήτων, στον έλεγχο του μετασχηματισμού τοξικών προϊόντων, στην εκτίμηση της επικινδυνότητας απόθεσης αποβλήτων, στον έλεγχο των τασενεργών στο περιβάλλον, στον προσδιορισμό θειούχων ενώσεων, στην ανίχνευση μικροβιακής μόλυνσης, στην ανίχνευση μικροοργανισμών. Ωστόσο η περαιτέρω ερευνητική προσπάθεια εστιάζεται στην αύξηση της απόδοσής τους λόγω της συρρίκνωσης του μεγέθους τους.

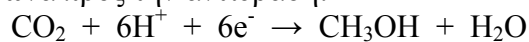
- 7) **Ταυτόχρονη παραγωγή ζεύγους οργανικών προϊόντων Φθαλιδίου-τριτ. Βουτυλοβενζαλδεΐδης (Phalide-t-Butylbenzaldehyde):** Ένα άριστο παράδειγμα μιας καινοτόμου βιομηχανικής οργανικής ηλεκτροσυνθετικής διαδικασίας είναι η ταυτόχρονη παραγωγή ενός ζεύγους προϊόντων, στην άνοδο και στην κάθοδο. Τα προϊόντα είναι το Φθαλίδιο και η τριτ. Βουτυλοβενζαλδεΐδη.

Το σημαντικό στην διαδικασία αυτή είναι ότι παράγονται χρήσιμα προϊόντα και στην άνοδο και στην κάθοδο καθώς επίσης ότι η μεθανόλη που χρησιμοποιείται είναι και αντιδραστήριο και διαλύτης. Όση μεθανόλη απελευθερώνεται από την αναγωγή του διεστέρα, τόση καταναλώνεται στην παραγωγή της τριτ. Βουτυλοβενζαλδεΐδης.

Ταυτόχρονη παραγωγή Φθαλιδίου και τριτ. Βουτυλοβενζαλδεΐδης

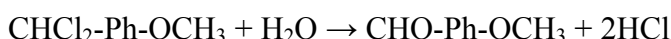
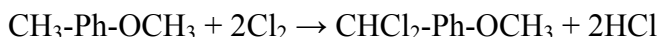


- 8) **Σύνθεση της μεθανόλης με χρήση υπερκρίσιμου CO₂ και απ' ευθείας ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂:** Η ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂ προς μεθανόλη θα επέτρεπε την μεταγενέστερη σύνθεση και άλλων οργανικών υλικών μεγάλης αξίας. Επίσης θα αποτελούσε και έναν αποδοτικό τρόπο για τη μείωση των εκπομπών του CO₂. Διάφορες πρόσφατες εργασίες έχουν δημοσιευτεί για την παραπάνω σύνθεση. Η όλη διαδικασία βασίζεται στην εφαρμογή υψηλής πίεσης στο διάλυμα αιθανόλης, νερού και υπερκρίσιμου CO₂, με χρήση ηλεκτρολύτη LiCl και μια κάθοδο Cu. Έτσι επιτυγχάνεται η σύνθεση μεθανόλης με απευθείας ηλεκτροχημική αναγωγή του CO₂ σύμφωνα προς την αντίδραση:



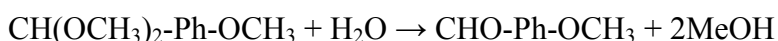
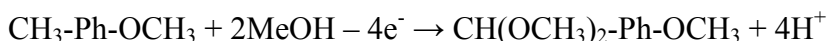
Η μεθανόλη παράγεται στους 80°C υπό πίεση 68 bar, με απόδοση περίπου 40%. Η απόδοση όμως αυτή δεν επιτρέπει ακόμη την εμπορική εφαρμογή της μεθόδου. Αυτή η σύνθεση χρησιμοποιεί ένα φιλικό προς το περιβάλλον διαλυτικό σύστημα Y.K CO₂. Επιπλέον ο διαλύτης Y.K CO₂ χρησιμοποιείται σαν πρώτη ύλη για τη σύνθεση.

- 9) **Ηλεκτροχημική σύνθεση του ζεύγους ενώσεων L-κυστεϊκό οξύ και L-κυστεΐνης σε ένα βήμα με τη χρήση L-κυστίνης:** Η ηλεκτροχημική σύνθεση και των δύο αυτών ενώσεων ταυτόχρονα, βελτιώνει τις οικονομικές παραμέτρους της σύνθεσής τους. Το κυστεϊκό οξύ είναι ένας μεσάζοντας για διάφορες συνθέσεις και χρησιμοποιείται **στη βιομηχανία καλλυντικών και στη φαρμακευτική βιομηχανία**. Αυτή η τεχνολογία είναι εμπορικά ενδιαφέρουσα λόγω της υψηλής απόδοσης στην παραγωγή του ζεύγους αυτού των προϊόντων σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής τους. Τα πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων παραγωγής τους είναι: α) Το μοναδικό χρησιμοποιούμενο αντιδραστήριο είναι το ηλεκτρόνιο. β) Έχει χαμηλό κόστος. γ) Αποφεύγεται η ρύπανση λόγω μη χρήσης χημικών αντιδραστηρίων όπως συμβαίνει στην παραδοσιακή μέθοδο σύνθεσης. δ) Έχει υψηλή απόδοση παραγωγής (ταυτόχρονη παραγωγή δύο προϊόντων στο ίδιο χρονικό διάστημα).
- 10) **Εναλλακτική ηλεκτροχημική σύνθεση της παρα-μεθοξυβενζαλδεΐδης (p-methoxybenzaldehyde) από παρα-μεθοξυτολουόλιο (p-methoxytoluene) με λιγότερη περιβαλλοντική επίδραση και αποδοτικότητα 100% (καλή οικονομία ατόμου):** Διάφορα ενδιάμεσα οργανικά αντιδραστήρια, απαραίτητα για τη σύνθεση διαφόρων προϊόντων, σχηματίζονται με συμβατικές μεθόδους μέσω της αντίδρασης με χλώριο. Κατά τη συμβατική διαδικασία παράγονται παραπροϊόντα όπως το HCl. Σύνθεση της παρα-μεθοξυβενζαλδεΐδης από παρα-μεθοξυτολουόλιο αποτελεί ένα τέτοιο παράδειγμα.



Για κάθε mole προϊόντος παράγονται 4 mole HCl. Το HCl είναι ευδιάλυτο σε υδατικό διάλυμα κάνοντας έτσι δύσκολη την επανάκτηση του Cl₂.

Η εταιρεία BASF έχει χρησιμοποιήσει μια εναλλακτική ηλεκτροχημική σύνθεση αυτού του προϊόντος που εμφανίζεται να έχει λιγότερη περιβαλλοντική επίδραση. Η διαδικασία της BASF χρησιμοποιεί διαλύτη μεθανόλη με ηλεκτρολύτη σουλφονικό άλας νατρίου του βενζολίου.



Αυτή είναι μια άμεση ηλεκτροσύνθεση. Έτσι η επιλεκτικότητα και η μετατροπή εξαρτώνται από το ηλεκτροδιακό υλικό. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μεθανόλη είναι ένα αντιδραστήριο που αναπαράγεται σ' αυτή την ηλεκτροχημική διαδικασία με συνέπεια η αποδοτικότητα να φτάνει το 100%. (καλή οικονομία ατόμου). Επίσης φαίνεται καθαρά ότι η μέθοδος αυτή έχει εξαλείψει τη χρήση του Cl₂ και την παραγωγή του HCl.

- 11) **Πράσινη διαδικασία προετοιμασίας ηλεκτροδίων για μπαταρίες Pb:** Όπως είναι γνωστό κατά τη διάρκεια της παραδοσιακής θερμικής μεταλλουργίας του Pb, υπάρχουν εκπομπές ατμών Pb και SO₂ που οδηγούν σε σοβαρή ατμοσφαιρική ρύπανση. Εν τω μεταξύ η σκόνη Pb βλάπτει όχι μόνο την υγεία των εργαζομένων αλλά και προκαλεί ρύπανση του αέρα και των υδάτων κατά την προετοιμασία των ηλεκτροδίων μπαταριών Pb. Για να ελεγχθεί και να εξαφανιστεί η ρύπανση στη θερμική μεταλλουργία, μια νέα προσέγγιση στην υδρομεταλλουργία Pb, χωρίς εκπομπές ατμών Pb και SO₂ προτάθηκε και μικρής κλίμακας παραγωγή μ' αυτή την πράσινη τεχνολογία, έχει πραγματοποιηθεί με επιτυχία **από την Κινέζικη ακαδημία επιστημών**. Σ' αυτή την διαδικασία ο γαληνίτης (PbS) μετασχηματίζεται σε PbCO₃. Στη συνέχεια S, Pb και διάφορες ενώσεις Pb παράγονται από τον PbCO₃ κάτω από κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασία 50-60°C. Οι εκπομπές ατμών Pb και SO₂ καθώς και η εκπομπή σκόνης Pb αποφεύγονται με τη νέα αυτή διαδικασία. Επιπλέον η νέα μέθοδος είναι απλούστερη από την παραδοσιακή και μειώνει την κατανάλωση ενέργειας.
- 12) **Χρήση ηλεκτροχημικών βιοαισθητήρων DNA για ανίχνευση αλληλουχίας νουκλεοτιδίων παρακάμπτοντας τη χρήση ραδιενεργών υλικών:** Είναι γνωστό ότι ο προσδιορισμός της αλληλουχίας νουκλεοτιδίων σε ένα μόριο DNA σε βιολογικά δείγματα μπορεί να οδηγήσει στην έγκαιρη διάγνωση κληρονομικών ανθρώπινων ασθενειών, τέτοιων όπως η μεσογειακή αναιμία, η δρεπανοκυτταρική αναιμία, η κυστική ίνωση κ.λ.π. Επίσης η δυνατότητα προσδιορισμού συγκεκριμένης αλληλουχίας νουκλεοτιδίων σε ένα βιολογικό δείγμα οδηγεί στη διάγνωση ασθενειών που οφείλονται σε ιούς όπως, το AIDS, η ηπατίτιδα C κ.λ.π. Σε γενικές γραμμές η όλη διαδικασία της παραδοσιακής μοριακής μεθόδου ανίχνευσης, απαιτεί τρία βήματα: προετοιμασία δειγμάτων, ενίσχυση συγκεκριμένων τμημάτων DNA που φέρουν την πληροφορία που μας ενδιαφέρει με τη μέθοδο της PCR (Polymerase change reaction) και ανίχνευση. Η παραδοσιακή αυτή μέθοδος ανίχνευσης αλληλουχιών DNA είναι η ηλεκτροφορητική μέθοδος όπου η διαδικασία της υβριδοποίησης για την ταυτοποίηση των τμημάτων DNA γίνεται με ραδιενεργά επισημασμένες φθορίζουσες ουσίες. Υπάρχουν βέβαια και εναλλακτικές μέθοδοι ταυτοποίησης προκειμένου να αποφευχθεί η χρήση των ραδιενεργών ουσιών, οι οποίες όμως είναι διαδικασίες μακροχρόνιες με περίπλοκα βήματα και με υψηλό κόστος.
- Μια νέα, ευαίσθητη, χαμηλού κόστους μέθοδος υβριδοποίησης νουκλεϊκού οξέος για την ανίχνευση συγκεκριμένων αλληλουχιών νουκλεοτιδίων είναι η χρησιμοποίηση των λεγόμενων ηλεκτροχημικών βιοαισθητήρων DNA. Πρόκειται για πλήρως αυτοματοποιημένα συστήματα ανίχνευσης όπου δείγματα αίματος χρησιμοποιούνται και οι διαδικασίες προετοιμασίας, ενίσχυσης και ανίχνευσης ολοκληρώνονται αυτόματα. Δεν χρησιμοποιούνται ραδιενεργές ουσίες, η μέθοδος είναι λιγότερο χρονοβόρα και είναι ευαίσθητη. Ωστόσο ένα σοβαρό μειονέκτημα εξακολουθεί να είναι το υψηλό κόστος, γι' αυτό και ο στόχος των ερευνητικών προσπαθειών είναι η δημιουργία τσιπ DNA χαμηλότερου κόστους, με σκοπό να κερδίσουν την εμπορική αποδοχή σε σχέση με τις παραδοσιακές διαγνωστικές μεθόδους. Οι ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες DNA αποτελούν μεγάλη υπόσχεση για φαρμακευτικές, κλινικές, περιβαλλοντικές και δικαστικές εφαρμογές (π.χ. τεστ πατρότητας).

13) Χρήση ιοντικών υγρών (RTILs), στην ηλεκτροχημική επεξεργασία αποβλήτων, στην οξείδωση οργανικών ενώσεων, στην παραγωγή κραμάτων αλουμινίου και στην ηλεκτροχημική επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων: Μια μέθοδος φιλική προς το περιβάλλον για την πλήρη οξείδωση χλωριωμένων υγρών αποβλήτων με χρήση ιοντικών υγρών είναι η εξής: Το δραστικό οξειδωτικό μέσο της επεξεργασίας είναι το ιόν του σουπεροξειδίου (O_2^-), που παράγεται σε απρωτικό ιοντικό υγρό, θερμοκρασίας δωματίου, χρησιμοποιώντας μία κατάλληλη κάθοδο. Πετυχαίνουμε έτσι την οξείδωση των αποβλήτων σε χαμηλή θερμοκρασία μέσω της ηλεκτροχημικής παραγωγής του μεσάζοντα σουπεροξειδίου στα νέα αυτά ιοντικά υγρά. Η οξείδωση των υγρών αποβλήτων σε χαμηλή θερμοκρασία είναι μια σημαντική εναλλακτική λύση για τους αποτεφρωτήρες αποβλήτων, που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, των οποίων η λειτουργία περιπλέκεται πολύ από τις απαιτήσεις ρύθμισης και τις κατάλληλες περιοχές εντόπισης. Αντίθετα τα ιοντικά υγρά είναι αμετάβλητα, άφλεκτα και μπορούν έτσι να ελαχιστοποιήσουν τα προβλήματα των δευτεροβάθμιων υγρών αποβλήτων και να συμβάλλουν στην απομόνωση χρήσιμων προϊόντων απ' αυτά.

Μια οικονομική και βιώσιμη διαδικασία στην οξείδωση οργανικών ενώσεων είναι η εξής: Το δραστικό οξειδωτικό μέσο της επεξεργασίας είναι το ιόν του σουπεροξειδίου (O_2^-), που παράγεται μέσα σε ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου. Η οξείδωση των οργανικών υποστρωμάτων που ακολουθεί, γίνεται επίσης στα RTILs. Τα RTILs είναι φιλικό προς το περιβάλλον διαλύτες αντίδρασης για την επίτευξη της ηλεκτροοργανικής χημικής διαδικασίας. Γίνονται προσπάθειες να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία με την επιλογή των κατάλληλων RTILs. Επιπλέον προτάθηκε και η χρήση αντιδραστήρων μεμβρανών που αυξάνει την τρέχουσα αποδοτικότητα της ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή του ενδιαμέσου σουπεροξειδίου. Ο νέος αυτός αντιδραστήρας χρησιμοποιεί μια λεπτή πολυμερική μεμβράνη που χωρίζει την άνοδο από την κάθοδο. Οι μέχρι τώρα μέθοδοι για την παραγωγή ενδιάμεσων που χρησιμοποιούνται σε χημικές εφαρμογές, όπως είναι το σουπεροξείδιο, απαιτούν τη χρήση οργανικών διαλυτών, ακριβών καταλυτών ή ακόμα και χρήση φωσγενίου. Κατά συνέπεια υπάρχει ένα ισχυρό κίνητρο για καλύτερες και βιώσιμες προσεγγίσεις στην παραγωγή αυτών των ενδιάμεσων.

Η ηλεκτροαπόθεση του αργιλίου από τα υδατικά διαλύματα των ενώσεων του αργιλίου περιπλέκεται από το γεγονός ότι το υδρογόνο παράγεται προτού αποτεθεί αργίλιο. Το αργίλιο και πολλά από τα κράματά του μπορούν να ηλεκτροαποτεθούν με τη βοήθεια ιοντικών υγρών chloroaluminate όπως του $AlCl_3$ -EtMelmCl. Πρόσφατη έρευνα στο Ερευνητικό Εργαστήριο του Πανεπιστημίου Mississippi, έχει κατευθυνθεί στην ηλεκτροαπόθεση κραμάτων αργιλίου με μεταβατικά μέταλλα, με την όξινη σύνθεση αυτού του ιοντικού υγρού. Τα κράματα που παίρνουμε με τη χρήση των ιοντικών υγρών είναι ανθεκτικότερα στη διάβρωση από το καθαρό αργίλιο και επομένως θεωρούνται πολύ καλά αντιδιαβρωτικά επιστρώματα για τις επιφάνειες των μετάλλων που εκτίθενται σε διαλύματα αλάτων. Τα κράματα που έχουν ερευνηθεί μέχρι σήμερα περιλαμβάνουν: Al-Hf , Al-Mo , Al-Ti , Al-Zr , Al-W. Επειδή η διαλυτότητα των μετάλλων μεταβατικής κατάστασης (Hf, Mo, Ti, Zr, W) είναι οριακή, προετοιμάζουν αυτά τα κράματα με θερμικές μεθόδους επεξεργασίας, λιώσιμο και ιονική εμφύτευση. Αντίθετα η παραγωγή

τους με τα ιοντικά υγρά chloroaluminate, γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον.

Μεγάλες ποσότητες υδατικών ραδιενεργών αποβλήτων προκύπτουν από την επεξεργασία των καυσίμων πυρηνικών αντιδραστήρων. Τα κύρια συστατικά αυτών των αποβλήτων είναι τα ιόντα των μακροβίων ραδιενεργών ισοτόπων όπως Cs-137 και Sr-90. Η έρευνα στο Εθνικό Εργαστήριο **Oak Ridge (Η.Π.Α)**, έχει διαπιστώσει ότι ορισμένοι αιθέρες-στέμματα όπως Κάλιξ[4]αρένιο-δισ(τριπ.οκτυλοβενζοαιθέρας στέμμα-6) {Calix[4]arene-bis(tert-octylbenzo crown-6)}, είναι αποδοτικά και εκλεκτικά μέσα εξαγωγής για Cs⁺, ενώ οι αιθέρες στέμματα όπως δικυκλοεξιλο-18-αιθέρας στέμμα-6 (dicyclohexyl-18-crown-6), είναι αποδοτικά και εκλεκτικά μέσα εξαγωγής για Sr⁺⁺, όταν διαλύονται στα ιοντικά υγρά, όπως το άλας του 1-αιθυλο-3-μεθυλοϊμιδαζολίου (1-ethyl-3-methylimidazolium) Tf₂N⁻ ή PF₆⁻. Εντούτοις η ανάπτυξη μιας οικονομικής μεθόδου για την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων βασισμένη στα ιοντικά υγρά αντιμετωπίζει προς το παρόν διάφορα εμπόδια. Ένα τέτοιο εμπόδιο είναι η ανακύκλωση του διαλύτη εξαγωγής.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) James Clark and Duncan Macquarrie, *Handbook of Green Chemistry & Technology*, Blackwell science 2002 .
- 2) Α. Αρδίτσογλου –Κ. Φυτιάνος, *Βιοανιχνευτές στον Περιβαλλοντικό Έλεγχο, Χημικά Χρονικά* , Ιανουάριος 2004, Τεύχος 1 ,Τόμος 66.
- 3) Δ. Κατάκης *Υδρογόνο: Καύσιμο για το άμεσο μέλλον* , Χημικά Χρονικά , Φεβρουάριος 2001, Τεύχος 2 ,Τόμος 63.
- 4) *Εφαρμογές ηλεκτροχημείας για την επεξεργασία λυμάτων*, Ιούλιος 2004, Τεχνική Επιθεώρηση.
- 5) *Παραγωγή Υδρογόνου για βιομηχανία και ενέργεια*, Ιούνιος 2002, Τεχνική Επιθεώρηση
- 6) Κ. Πούλος, *Πράσινη και Βιώσιμη Χημεία*, Περιοδικό Περιβάλλον 21.
- 7) Π. Σκαρλάτος, *Οι εξελίξεις στην Επιστήμη της Χημείας Βασικός Παράγοντας για την επίτευξη των στόχων της Βιώσιμης ανάπτυξης της Χημικής Βιομηχανίας*, 1^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πράσινη χημεία και Βιώσιμη Ανάπτυξη.
- 8) J. Grimm, D. Bessarabov and R. Sanderson, *Review of Electro-assisted methods for water purification*, *Desalination* 115 (1998) 285-294.
- 9) K. Juttner, U. Calla, H. Schmieder, *Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry*, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2575-2594.

- 10) Z.-X. Dai, D.-H. Wang, J.-Y. Zou, and Y.-H. Zhou, *A Green Route to prepare Electrodes for Lead-Acid Batteries*, *Electrochemistry and Solid-State Letters*, 3(4) 180-182 (2000).
- 11) Michael A. Matthews, *Green Electrochemistry Examples and Challenges*, *Pure. Appl. Chem. Vol. 73, No 8*, pp. 1305-1308 2001.
- 12) Leonardo M. da Silva e Mario H.P. Santana Julien F.C. Boodts, *Electrochemistry and Green chemical processes :Electrochemical ozone production*, *Quim. Nova*, Vol 26, No.6, 880-888, 2003.
- 13) <http://www.allforums.gr/alito/modules.php?name=News&file=print&sid=77>
- 14) http://www.geocities.com/sfetel/gr/metals_g.htm#lathe
- 15) <http://www.fctec.com/index.asp>
- 16) http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html
- 17) <http://www.iupac.org/publications/pac/2001/pdf/7308x1305.pdf>
- 18) <http://www.chem.monash.edu.au/green-chem/undergrad/CHM3971.doc>
- 19) http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000600017
- 20) http://www.sc.doe.gov/bes/brochures/BES_CRAs/CRA_19_Chemical_Energy_and_Chemical_Engineering.pdf
- 21) <http://www.turchemsoc.org/icce/web/proceeding-3.pdf>
- 22) <http://www.chemistry.upatras.gr/hgcn/todiktyo.htm>
- 23) <http://www.electrosynthesis.com/>
- 24) <http://www.toyota.gr/>
- 25) <http://www.electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-001-org-ind.html>
- 26) <http://www.hy2.gr/>
- 27) http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Fluka_Riedel_Home.html
- 28) http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Fluka_Riedel_Home/Organic_Synthetic/Ionic_Liquids.html
- 29) <http://www.olemiss.edu/depts/chemistry/web/hussey.html>