

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση υδάτινων έμμονων οργανικών ρυπαντών με χημική οξείδωση βασισμένη στο μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων, η οποία αποτελεί μέρος των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ). Οι ρυπαντές που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ήταν η καφεΐνη (διεγερτική ουσία), το *ibuprofen* (αναλγητική) και το *diuron* (οργανοχλωριωμένο ζιζανιοκτόνο), λόγω της χημικής δομής που παρουσιάζουν ως προς τον τρόπο που επιτίθενται οι θεικές ρίζες. Η οξείδωση των πιο πάνω ουσιών, επιτεύχθηκε με τη χρήση υπερμονοθειϊκού άλατος καλίου (PMS), του οποίου η δράση ενεργοποιήθηκε στην παρουσία δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}), τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) και μηδενικού σθένους σιδήρου (ZVI). Η *in-situ* παραγωγή ριζών περιλάμβανε κυρίως θεικές ρίζες ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), οι οποίες έχουν υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής για απόσπαση ηλεκτρονίων (2.5 έως 3.1V). Ωστόσο, μέσω των πλευρικών αντιδράσεων, μπορούν να σχηματιστούν άλλα είδη ριζών, όπως υδροξυλικές ρίζες (HO^{\cdot}) και υπεροξυμονοθειικές ρίζες ($\text{SO}_5^{\cdot-}$). Τα αποτελέσματα της μελέτης συγκρίθηκαν με μία αντίστοιχη έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Rodríguez et al. (2012), όπου όλες οι πηγές σιδήρου που αναφέρθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν για την ενεργοποίηση του υπερθειικού καλίου (PS) και για να είναι εφικτή η σύγκριση όλες οι πειραματικές συνθήκες διατηρήθηκαν οι ίδιες. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν υπό συνεχή ανάδευση και σε θερμοκρασία δωματίου ($T=20^{\circ}\text{C}$), με αρχική συγκέντρωση ρυπαντή 0,1mM και αρχικό pH 3,5. Λήφθηκαν δείγματα σε τακτά χρονικά διαστήματα για τον προσδιορισμό της εναπομείνουσας συγκέντρωσης των ρυπαντών (HPLC) και του οξειδωτικού (Tiamo[®]). Μελετήθηκαν οι μοριακές αναλογίες Fe(II)/PMS 1:100, 1:10, 1:5 και 1:1 και ως βέλτιστη αναλογία ορίστηκε η 1:5, η οποία επιτρέπει την εύρεση κινητικών από την καμπύλη αποικοδόμησης των ρυπαντών και ελέγχθηκε για τις υπόλοιπες πηγές σιδήρου. Μεταξύ των πηγών σιδήρου που δοκιμάστηκαν, το σύστημα ZVI/PMS βρέθηκε να είναι το πιο δραστικό, λόγω της αργής και συνεχής απελευθέρωσης του Fe(II), αφού τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται ευνοούν την παραγωγή ενός μεγαλύτερου ποσοστού $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Η αντίδραση μεταξύ ZVI και PMS γίνεται στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων ZVI, όπου η διάμετρος του κάθε σωματιδίου ZVI που χρησιμοποιείται, καθορίζει την απελευθέρωση του Fe(II). Η ελεγχόμενη απελευθέρωση του Fe(II) από τον μεταλλικό σίδηρο, ελαχιστοποιεί την ανεπιθύμητη κατανάλωση των $\text{SO}_4^{\cdot-}$ από το Fe(II), καθιστώντας το ZVI την προτεινόμενη μέθοδο για την ενεργοποίηση του PMS. Συνολικά,

ο ρυπαντής με το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης, ανεξάρτητα από το οξειδωτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε, ήταν το ibuprofen λόγω της απλής του χημικής σύστασης και των παράπλευρων χημικών ομάδων, οι οποίες εμφανίζουν υψηλή κινητική δευτέρας τάξης με τις ελεύθερες ρίζες. Ο λιγότερο αποικοδομήσιμος ρυπαντής ήταν η καφεΐνη, λόγω των ετεροατόμων (N) στη δομή του, με αποτέλεσμα να μειώνεται η κινητική δευτέρας τάξης. Το diuron, φάνηκε να έχει σημαντική μείωση της συγκέντρωσής του λόγω του ότι εκτός από τη διάσπαση του δακτυλίου υπόκειται και σε αποχλωρίωση.

Σημαντικό για αυτή την εργασία αποτελεί το γεγονός ότι είναι η πρώτη μελέτη που συγκρίνει την αποτελεσματικότητα του συστήματος οξείδωσης Fe/PMS ενεργοποιώντας το (PMS) με διαφορετικές πηγές σιδήρου για την απομάκρυνση μίγματος έμμονων οργανικών ενώσεων κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Λέξεις-κλειδιά: ενεργοποιημένο υπεροξυμονοθειικό, μηδενικού σθένους σίδηρος (ZVI), δισθενής σίδηρος (Fe^{2+}), τρισθενής σίδηρος (Fe^{3+}), μόνιμοι υδάτινοι οργανικοί ρυπαντές, θεικές ρίζες, SR-AOPs

ABSTRACT

This project studied the removal of persistent organic pollutants from water with novel Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs). The model contaminants included caffeine (stimulant), ibuprofen (analgesic), and diuron (herbicide) and were chosen because of structural differentiations and susceptibility of their functional groups to the radical species formed. Chemical oxidation was achieved through electron transfer activation of peroxymonosulfate (PMS), from different iron sources including the ferrous ion (Fe^{2+}), the ferric ion (Fe^{3+}) and zero-valent iron (ZVI). The *in-situ* generated radical species mainly included sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), which have high redox potential for electron abstraction (2.5-3.1 V). However, other radical species can also be formed through side reactions such hydroxyl radicals (HO^{\bullet}) and peroxymonosulfate radicals ($\text{SO}_5^{\bullet-}$). The obtained results of this study were compared with a previous study by Rodríguez et al. (2012), where all the previously mentioned iron sources were used for persulfate (PS) activation instead of PMS. To enable comparison, all the experimental conditions were kept the same as in Rodríguez et al. (2012), including initial contaminant concentration (0,1mM), temperature ($T= 20^{\circ}\text{C}$), initial solution pH (pH= 3.5), and estimation of the added oxidant concentrations for each model contaminant. Samples were taken at specific time intervals for the determination of the remaining contaminant concentration (HPLC-PDA), and the remaining oxidant concentration (Tiemo-system). Initially, the objective was to find the optimum molar ratio between Fe^{2+} /PMS (1:100, 1:10, 1:5 and 1:1) that results in the highest contaminant removal. Among the tested molar ratios (Fe^{2+} /PMS=1:100, 1:10, 1:5 and 1:1), Fe^{2+} /PMS=1:5 was found to be the optimum one and was further tested for the remaining iron sources. Among the iron sources tested, ZVI was the most efficient and reactive form because of the slow and continuous release of Fe(II) and electrons that favors the production of a greater percentage $\text{SO}_4^{\bullet-}$. The reaction between ZVI and PMS takes place on the outer surface of the ZVI particles, where the diameter of each ZVI particle used, determines the release of Fe(II). Controlled Fe(II) release, minimizes undesirable quenching (consumption) of $\text{SO}_4^{\bullet-}$ by the Fe(II), making ZVI the preferred method for PMS activation. Overall, the contaminant with the highest removal percentage, irrespectively of the oxidizing system used, was ibuprofen because of its

aromatic ring and lack of electron withdrawal groups in its structure. The least degradable was caffeine, due to heteroatoms (N) in its structure that has reduced second order kinetic constants. The diuron appeared to have a significant decrease in its concentration due to dechlorination that takes place when radicals attack.

To the best of our knowledge, this is the first study that compared the efficiency of the iron/PMS oxidation system activated with different iron sources for the removal of a mixture of persistent organic compounds under the same experimental conditions.

Keywords: activated peroxymonosulfate, zero-valent iron (ZVI), ferrous iron (Fe^{2+}), ferric iron (Fe^{3+}), persistent water pollutants, sulfates radicals, SR-AOPs