

ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΛΟΓΙΑΣ- ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Εφαρμοσμένη Οικολογία & Διαχείριση Περιβάλλοντος

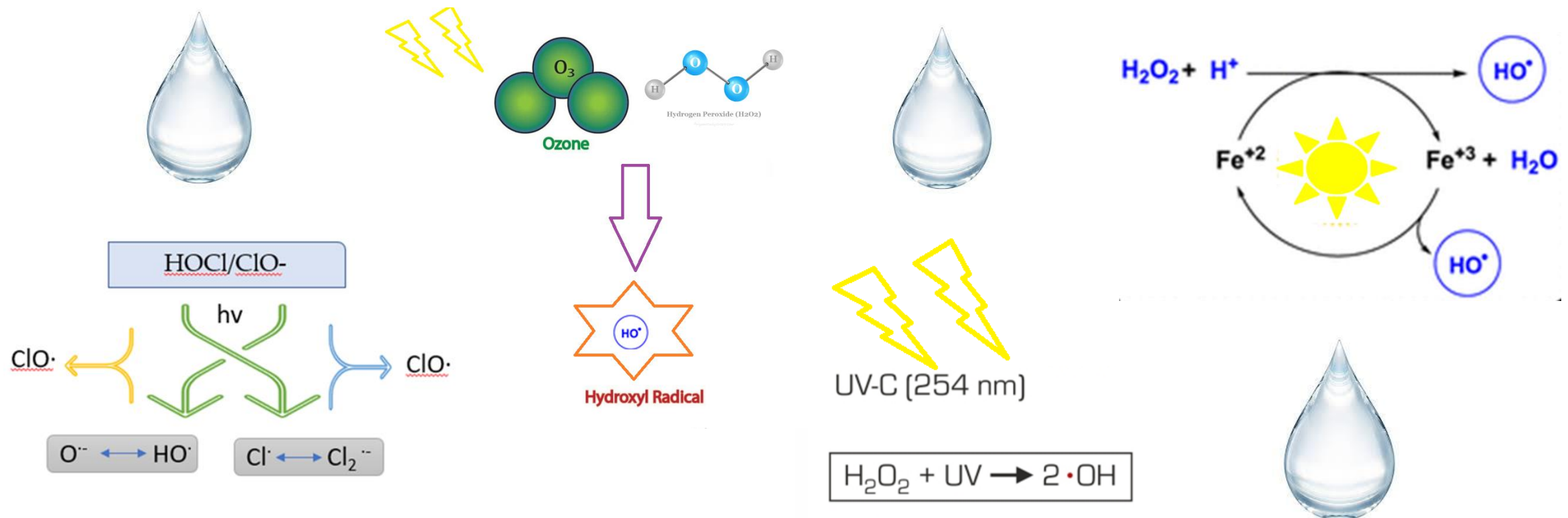
Μάθημα:

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ, ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

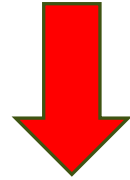
**Μαρία Αντωνοπούλου
Αναπλ. Καθηγήτρια
Τμήμα Αειφορικής Γεωργίας
Παν. Πατρών**

Προχωρημένες Τεχνολογίες Διαχείρισης Αστικών Υγρών Αποβλήτων:

Ομογενείς Προηγμένες Οξειδωτικές Διεργασίες



- ❖ Η συνεχής αύξηση των πηγών ρύπανσης σε συνδυασμό με την ευαισθητοποίηση της κοινωνίας για την περιβαλλοντική υποβάθμιση.
- ❖ Αντιμέτωπιση των μειονεκτημάτων των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας που εφαρμόζονται σήμερα οι οποίες πολλές φορές αποδεικνύονται μη αποτελεσματικές (μεταφέρουν το πρόβλημα της ρύπανσης από τη μία φάση στην άλλη, αδυνατούν να αποδημήσουν σταθερούς μη-βιοαποικοδομήσιμους οργανικούς ρύπους από το προς επεξεργασία νερό ή απόβλητο (βιολογική επεξεργασία)).



Ανάγκη έρευνας, εφαρμογής και ανάπτυξης καινοτόμων μεθόδων για την επεξεργασία των αποβλήτων και την αποδόμηση νέων και αναδυόμενων ρύπων.

- ❖ Τα τελευταία χρόνια μελετάται εναλλακτικά η εφαρμογή των Προηγμένων οξειδωτικών διεργασιών (Advanced Oxidation Processes, AOPs).
- ❖ Οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Διεργασίες (Advanced Oxidation Processes, AOPs)", κερδίζουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σε παγκόσμιο επίπεδο χρησιμοποιώντας φιλικά προς το περιβάλλον αντιδραστήρια που μπορούν να οδηγήσουν στην ολική καταστροφή/οξείδωση των χημικών ειδών ή στη μετατροπή τους σε πλέον ακίνδυνες μορφές μέσω μιας σειράς οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Προηγμένες Οξειδωτικές Διεργασίες (Advanced Oxidation Processes – AOPs)

- ❖ Ορίζονται οι χημικές οξειδωτικές διεργασίες που στηρίζονται στην παραγωγή δραστικών οξειδωτικών ειδών, κυρίως ριζών υδροξυλίου ($\text{HO}^\bullet$), οδηγώντας στην ολική αποδόμηση του στοχευόμενου ρύπου
- ❖ Περιλαμβάνουν τη χρήση συγκεκριμένων χημικών ουσιών και άλλων παραγόντων (π.χ. ακτινοβολίας) για την παραγωγή $\text{HO}^\bullet$
- ❖ Οι ρίζες υδροξυλίου έχουν αποδειχθεί να είναι πολύ ισχυρό και μη επιλεκτικό οξειδωτικό μέσο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία διαφόρων ρύπων υπογείων υδάτων (οργανικών και ανόργανων) και γενικότερα αποβλήτων, μέσω της διεργασίας της οξείδωσης.

Η αποτελεσματικότητα τους στηρίζεται στη δημιουργία ενδιάμεσων υψηλής δραστηρότητας και κυρίως ριζών υδροξυλίου (HO•), οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο (2,8 V)

Παρουσιάζουν υψηλή και μη εκλεκτική δραστηρότητα και μπορούν να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις οργανικές ενώσεις σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό

Σταθερές ταχυτήτων οξείδωσης (k: M⁻¹s⁻¹) διαφόρων οργανικών ενώσεων με ρίζες υδροξυλίου και όζον (Oppenländer, 2003)

Ενώσεις	OH•	O ₃
Χλωρο-βενζόλιο	4×10 ⁹	0,75
Βενζόλιο	7,8×10 ⁹	2
Τολουόλιο	7,8×10 ⁹	14
Φαινόλες	10 ⁹ – 10 ¹⁰	10 ³
Αρωματικές	10 ⁸ – 10 ¹⁰	1 – 10 ²
Κετόνες	10 ⁹ – 10 ¹⁰	1
Αλκοόλες	10 ⁸ – 10 ⁹	10 ⁻² – 1
Αλκάνια	10 ⁶ – 10 ⁹	10 ⁻²
Χλωριωμένα αλκένια	10 ⁹ – 10 ¹¹	10 ⁻¹ – 10 ³
Τρίχλωρο-αιθυλένιο	4×10 ⁹	17
Τετράχλωρο-αιθυλένιο	1,7×10 ⁹	<0,1
n-βουτανόλη	4,6×10 ⁹	0,6
tert- βουτανόλη	0,4×10 ⁹	0,03



Χαρακτηριστικές ιδιότητες των ριζών HO• (Oppenländer , 2003)

Η επεξεργασία υδάτων με ΑΟΡs αποτελεί αντικείμενο εκτενούς έρευνας καλύπτοντας ποικίλους τομείς

Ενδεικτικά:

- ❖ Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων π.χ. απόβλητα διυλιστηρίων/ποτοποιείων, κλωστοϋφαντουργίας, κοιτασμάτων πετρελαίου, χαρτοπολτού και χαρτιού, επιμετάλλωσης και αγροχημικών αποβλήτων.
- ❖ Επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων συμπεριλαμβανομένων των νοσοκομειακών και αποβλήτων σφαγείων.
- ❖ Απομάκρυνση παθογόνων και επίμονων/ανθεκτικών φαρμακευτικών υπολειμμάτων από επεξεργασμένα αστικά απόβλητα (μετά από δευτεροβάθμια επεξεργασία).
- ❖ Απομάκρυνση οργανικών μικρορύπων όπως φυτοφαρμάκων και βαρέων μετάλλων (π.χ. χρώμιο, αρσενικό) από το νερό.....

Πλεονεκτήματα AOPs

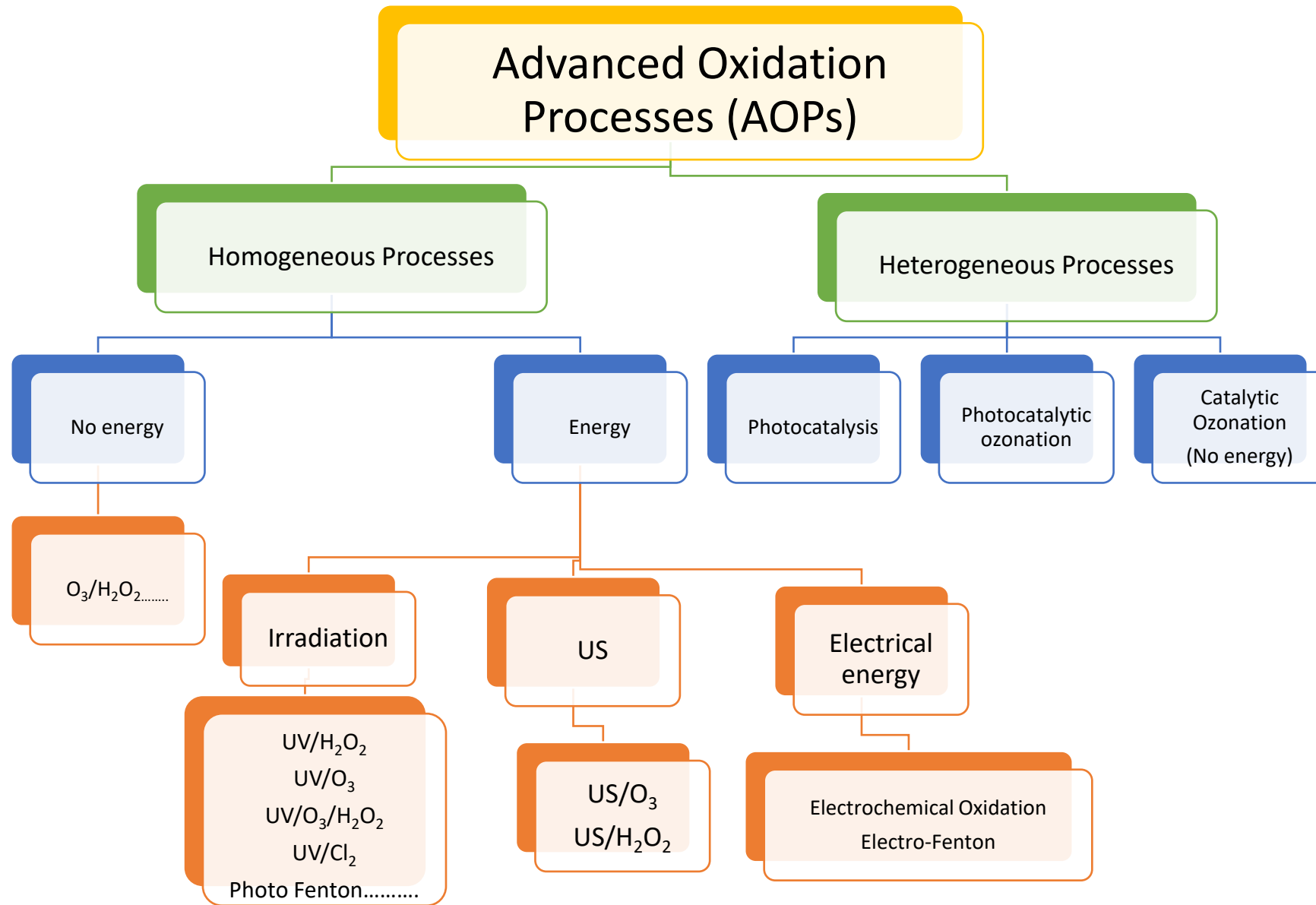
- ☑ Δημιουργία δραστικών ειδών και κυρίως των $\text{HO}^\bullet$ (ισχυρά, μη εκλεκτικά οξειδωτικά που αντιδρούν πολύ γρήγορα με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις).
- ☑ Η παραγωγή των ριζών $\text{HO}^\bullet$ και των άλλων δραστικών ειδών πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους, επιτρέποντας την εναρμόνιση με της εκάστοτε ειδικές απαιτήσεις επεξεργασίας.
- ☑ Εφαρμόζονται για την αντιμετώπιση ενός ευρέως φάσματος περιβαλλοντικών προβλημάτων ρύπανσης.
- ☑ Σε πολλές περιπτώσεις, απαιτούν μικρότερη κατανάλωση ενέργειας από μερικές συμβατικές μεθόδους, ιδιαίτερα για επεξεργασία αποβλήτων με τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, COD, μικρότερες των 5 g L^{-1} .
- ☑ Μπορούν να αποδομήσουν έμμενους ρύπους οι οποίοι παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε άλλες μεθόδους επεξεργασίας όπως τη βιολογική.

Πλεονεκτήματα AOPs

- ☑ Δεν δημιουργούν δευτερογενή ρύπανση και σε ιδανικές συνθήκες επιτυγχάνεται πλήρης ανοργανοποίηση προς CO_2 , H_2O και ανόργανα συστατικά.
- ☑ Δεν απαιτούν ειδικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.
- ☑ Εφαρμόζονται με επιτυχία ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων που αγγίζουν τα επίπεδα των $\mu\text{g L}^{-1}$.
- ☑ Δυνατότητα χρήσης ηλιακής ακτινοβολίας μειώνοντας το κόστος λειτουργίας.
- ☑ Δυνατότητα σύζευξης με άλλες μεθόδους και χρησιμοποίησης τους ως μεθόδους προ-επεξεργασίας και μετα-επεξεργασίας.

Μειονεκτήματα AOPs

- ⊗ Υψηλό κόστος. Συγκεκριμένα, κάνουν χρήση αντιδραστηρίων όπως όζον (O_3), υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) κλπ. και τεχνητών πηγών ακτινοβολίας όπως η υπεριώδης με αποτέλεσμα την αύξηση τόσο του λειτουργικού όσο και του ενεργειακού κόστους.
- ⊗ Η πλειοψηφία των μεθόδων αυτών κρίνεται βέλτιστη για την εφαρμογή σε απόβλητα με τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, COD, μικρότερες των 5 g L^{-1} , καθώς υψηλότερες συγκεντρώσεις COD απαιτούν κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων των αντιδραστηρίων ή ηλεκτρική ενέργεια για την ακτινοβολήση και κατά συνέπεια αύξηση του κόστους.
- ⊗ Ένας επιπλέον περιοριστικός παράγοντας είναι η παρουσία ανόργανου ή/και οργανικού φορτίου καθώς και αιωρούμενων σωματιδίων στο προς επεξεργασία νερό και απόβλητο τα οποία δρουν ανασταλτικά στη λειτουργία των AOPs.

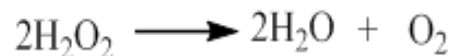
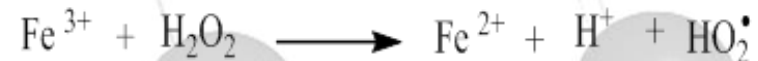
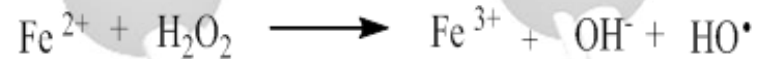


Fenton & Photo-Fenton

Στην ομογενή φωτοκατάλυση τα αντιδρώντα και ο φωτοκαταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση.

Το πλέον ενδεικτικό παράδειγμα φωτοκαταλύτη αποτελεί το αντιδραστήριο Fenton (μίγμα $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{O}_2$)

Ο μηχανισμός αντίδρασης για την κλασσική διεργασία Fenton μπορεί να περιγραφεί με τις αντιδράσεις



Η αντίδραση του Fe(II) με το H₂O₂ οδηγεί στο γρήγορο σχηματισμό των πολύ ισχυρών οξειδωτικών ριζών HO•

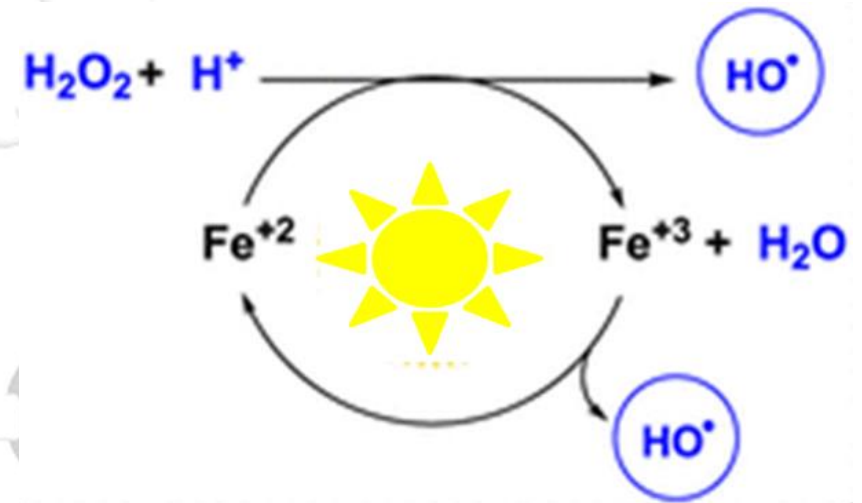
Σημαντικός ρόλος των κατιόντων H⁺ στη διάσπαση του H₂O₂ (όξινο περιβάλλον)



Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης διεργασίας βελτιώνεται σημαντικά κατά την ακτινοβολή του συστήματος με υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία (διεργασία photo-Fenton).

Με εφαρμογή της ακτινοβολίας επιτυγχάνεται η επαναφορά του σιδήρου στην αρχική του οξειδωτική βαθμίδα (Fe(II)) μέσω αναγωγής του Fe(III), παράγοντας έτσι ένα φωτοκαταλυτικό κύκλο όπου ο σίδηρος παίζει το ρόλο του καταλύτη και παράλληλα επιτυγχάνεται δημιουργία ριζών HO• από τη φωτόλυση των συμπλοκών του Fe (III)

Photo-Fenton process



➤ Η αποδοτικότητα αυτών των μεθόδων εξαρτάται άμεσα από το pH (βέλτιστο σε pH 3), τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του καταλύτη, του H_2O_2 και του οργανικού ρύπου, καθιστώντας απαραίτητη τη βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων.

✓ Πλεονεκτήματα: δυνατότητα χρησιμοποίησης του ηλιακού φωτός, τα χαμηλού κόστους αντιδραστήρια, ο σίδηρος είναι από τα πιο άφθονα στοιχεία στην φύση και μη τοξικός, το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι περιβαλλοντικά ασφαλές και εύκολο στην χρήση)

✗ Οι χαμηλές τιμές pH, η δημιουργία λάσπης και η δυσκολία απομάκρυνσης του καταλύτη από το επεξεργασμένο νερό ή απόβλητο αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες

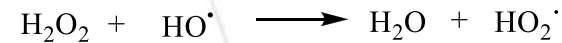
UV/H₂O₂

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία επιδρά στη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και συγκεκριμένα επιφέρει την ομολυτική διάσπαση του δεσμού O-O και την παραγωγή ριζών HO•

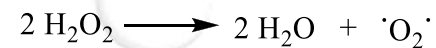
Εναρξη



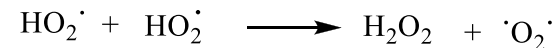
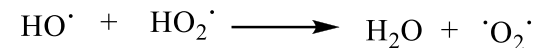
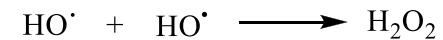
Διάδοση



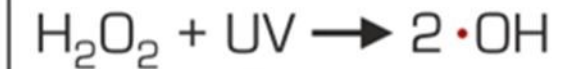
Ολική αντίδραση:



Τερματισμός

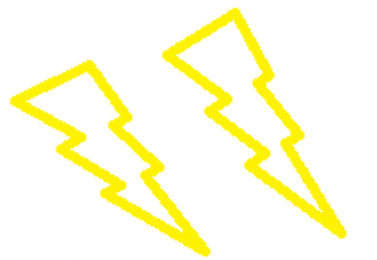


UV-C (254 nm)

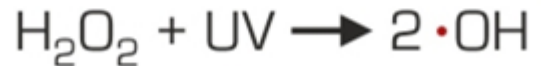


UV/H₂O₂

Η διεργασία έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την αποδόμηση ενός μεγάλου φάσματος οργανικών ρύπων όπως φαρμακευτικών ουσιών, χρωστικών ενώσεων, πτητικών οργανικών ενώσεων, φυτοφαρμάκων, επιφανειοδραστικών ουσιών, ενώσεων που προσδίδουν γεύση και οσμή κ.α.



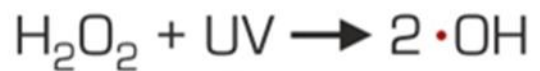
UV-C (254 nm)



Κυριότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει συνοψίζονται στα εξής: i) το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι εμπορικά διαθέσιμο, θερμικά σταθερό και παρουσιάζει ευκολία στη μεταφορά και αποθήκευση του, ii) λόγω απεριόριστης διαλυτότητας στο νερό, αποτελεί σημαντική πηγή ριζών HO• παράγοντας 2 ρίζες HO• ανά μόριο H₂O₂, iii) απλός σχεδιασμός του συστήματος και εύκολη εφαρμογή της μεθόδου και iv) δεν παρουσιάζει εκπομπές αερίων

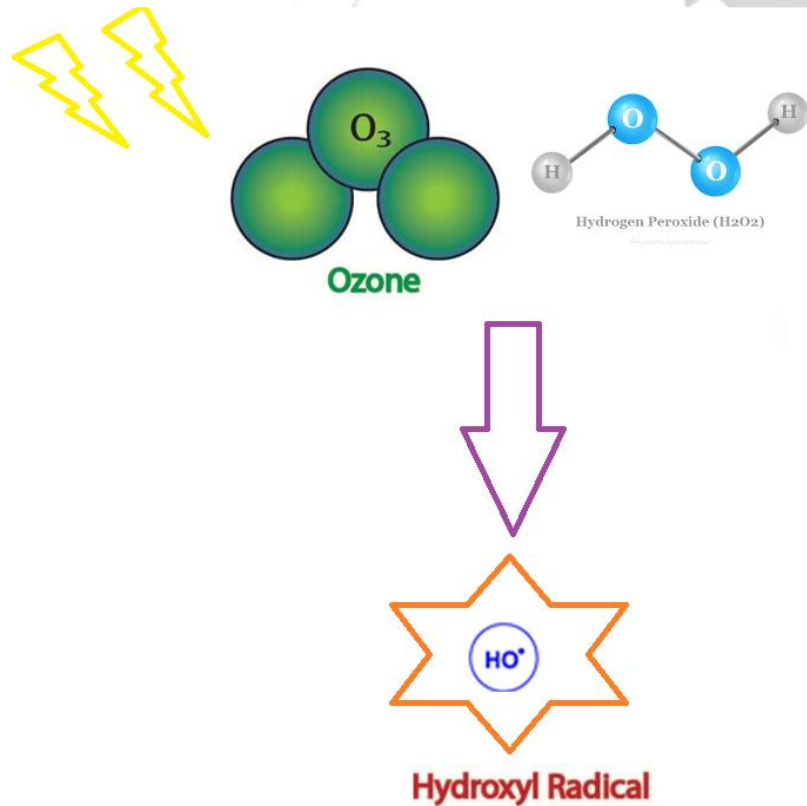
UV/H₂O₂

- ❑ Το σημαντικότερο μειονέκτημα της τεχνικής αυτής σχετίζεται με το χαμηλό συντελεστή μοριακής απορρόφησης του υπεροξειδίου του υδρογόνου, $19,66 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ στα 254 nm, με αποτέλεσμα να μπορεί να εκμεταλλευτεί μόνο ένα μικρό τμήμα του φάσματος.
- ❑ Ειδικά σε περιπτώσεις που οι οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στο διάλυμα απορροφούν επίσης, λειτουργώντας ως εσωτερικά φίλτρα, η χρήση ιδιαίτερα υψηλών συγκεντρώσεων H₂O₂ είναι απαραίτητη.
- ❑ Ο ρυθμός της φωτολυτικής διάσπασης σε υδατικά διαλύματα υπεροξειδίου του υδρογόνου εξαρτάται από την τιμή του pH του διαλύματος και βρέθηκε να ευνοείται σε αλκαλικές συνθήκες.



$\text{O}_3/\text{UV} - \text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

Το όζον (O_3) είναι μια αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου που παράγεται με τη διαβίβαση οξυγόνου ή αέρα δια μέσω ηλεκτρικών εκκενώσεων.

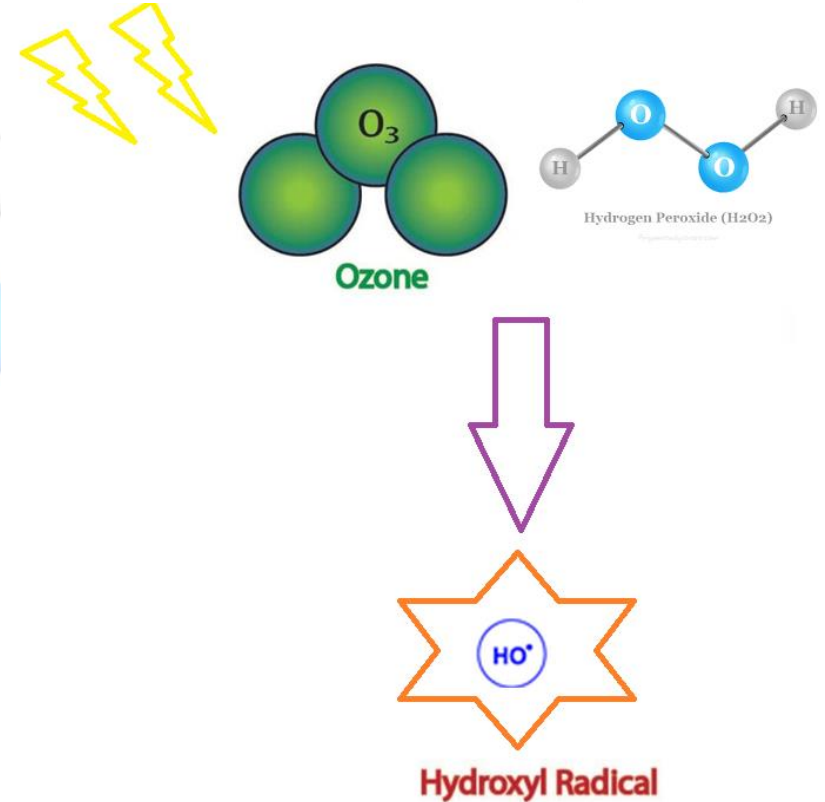


Το όζον μπορεί να αντιδράσει άμεσα με τις περισσότερες ενώσεις οι οποίες περιέχουν διπλούς δεσμούς (όπως $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$ κτλ.), συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες (OH , OCH_3 , CH_3) και άτομα οξυγόνου, αζώτου, φωσφόρου και θείου με μεγάλες ταχύτητες αντίδρασης και έμμεσα μέσω ριζών $\text{HO}^\bullet$, παραγόμενων από τη διάσπαση του υπό αλκαλικές συνθήκες.

Η διάσπαση του όζοντος σε υδατικά διαλύματα λαμβάνει χώρα μέσω σχηματισμού ριζών υδροξυλίου και ευνοείται σε αλκαλικές συνθήκες

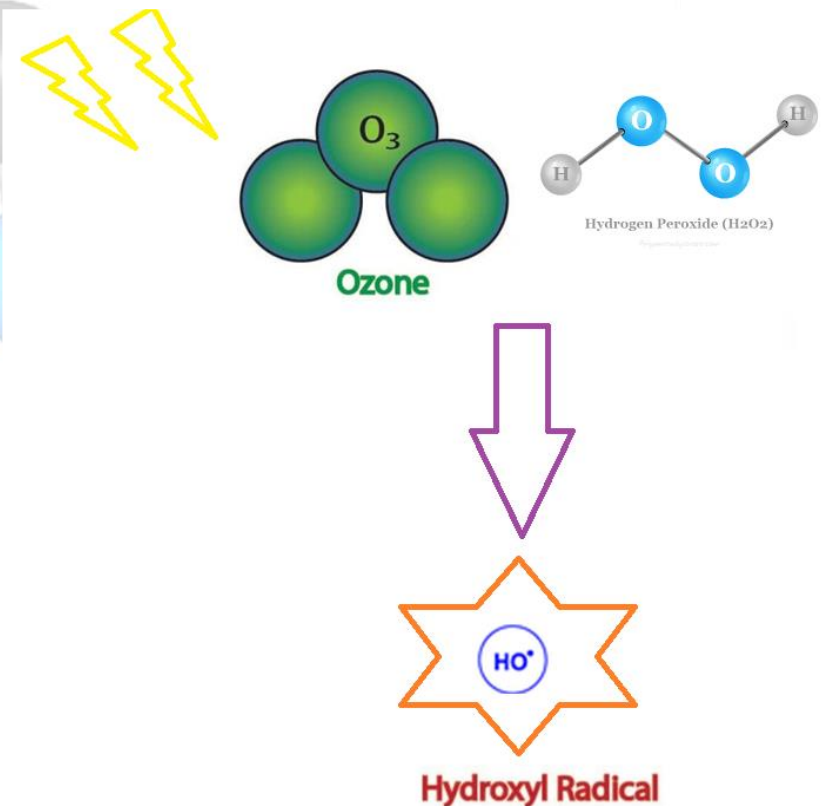
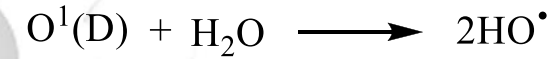
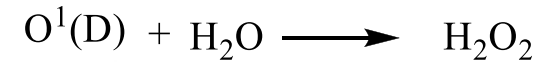
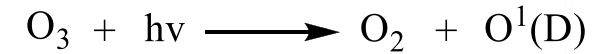
$\text{O}_3/\text{UV} - \text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης τεχνικής συχνά βελτιώνεται είτε με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας είτε με την προσθήκη H_2O_2 . Η προσθήκη H_2O_2 οδηγεί σε σημαντική βελτίωση του συστήματος καθώς εκκινεί τη διάσπαση του όζοντος και ως εκ τούτου την παραγωγή $\text{HO}^\bullet$.



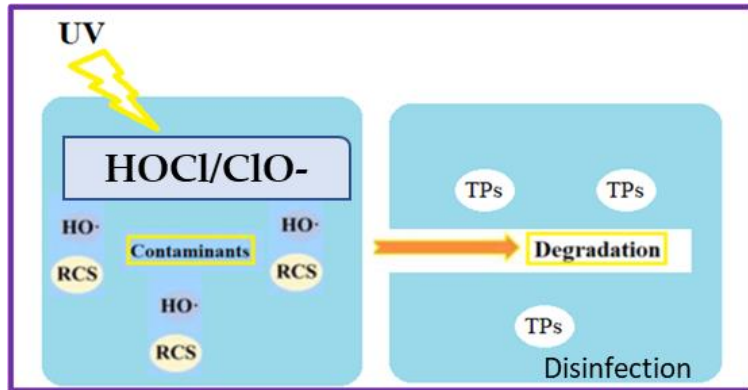
$\text{O}_3/\text{UV} - \text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

Όμοια, ο συνδυασμός της υπεριώδους ακτινοβολίας με το όζον επιφέρει σημαντική βελτίωση και η τεχνική αυτή αποτελεί σήμερα μία από τις πλέον χρησιμοποιούμενες AOPs. Η επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκη κύματος μικρότερα από 300 nm περιλαμβάνει τη φωτολυτική ομόλυση του όζοντος και στη συνέχεια την παραγωγή ριζών $\text{HO}^\bullet$.



Η ταυτόχρονη δε ακτινοβόληση του συστήματος $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ επιφέρει ακόμη πιο σημαντική βελτίωση στην αποδοτικότητα της διεργασίας

UV/Chlorine



Ο συνδυασμός ελεύθερου χλωρίου, ενός ευρέως χρησιμοποιούμενου απολυμαντικού με ακτινοβολία UV θα μπορούσε να μετατρέψει αποτελεσματικά την υπάρχουσα μέθοδο απολύμανσης με βάση το χλώριο σε AOP.

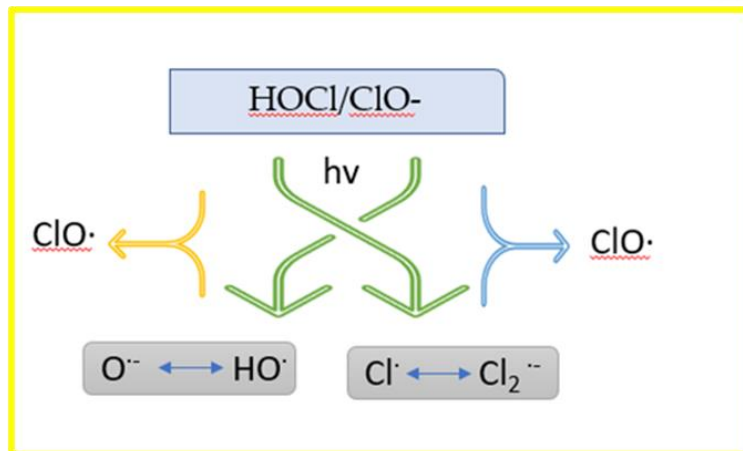
Σε αυτή την προσέγγιση, η υπάρχουσα υποδομή μπορεί να αξιοποιηθεί ενώ απαιτείται μόνο η προσθήκη κατάλληλης πηγής UV.



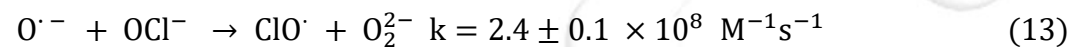
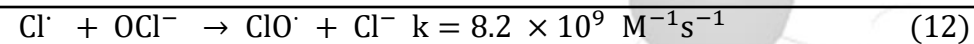
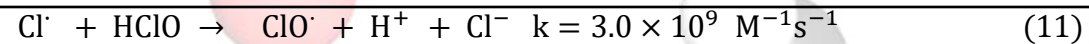
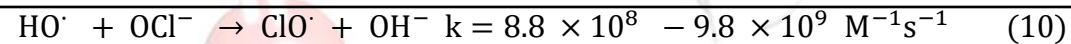
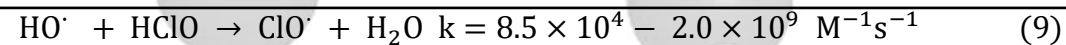
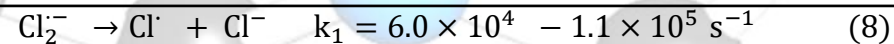
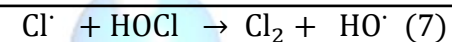
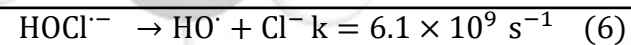
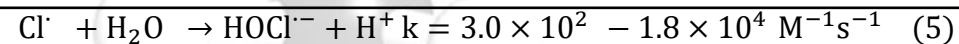
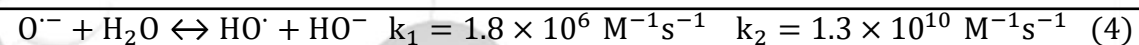
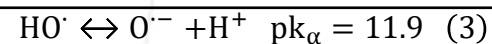
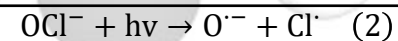
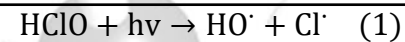
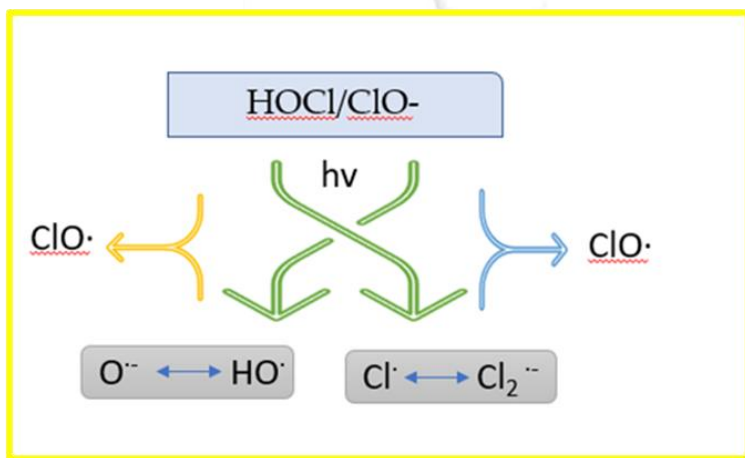
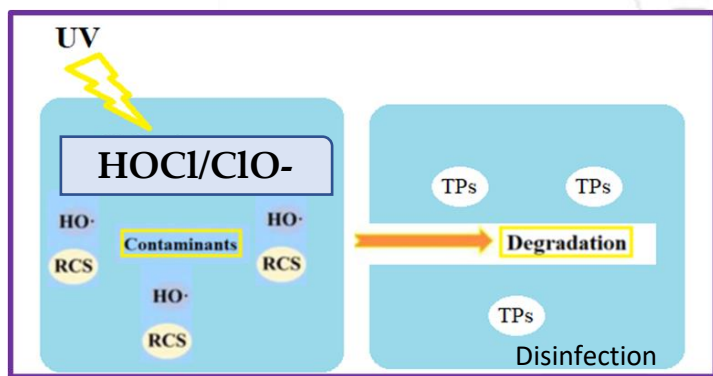
Η συνύπαρξη εκλεκτικών οξειδωτικών ειδών χλωρίου (RCS) και των HO· καθιστά τη διαδικασία UV/Chlorine αποτελεσματική για οξείδωση και απολύμανση.

Δυνατότητα για την οξείδωση μιας ποικιλίας χημικών ρύπων.

Για την απολύμανση, η διαδικασία UV/Chlorine μπορεί να ξεπεράσει τους περιορισμούς της UV ή της χλωρίωσης καταστρέφοντας πλήρως τους μικροοργανισμούς



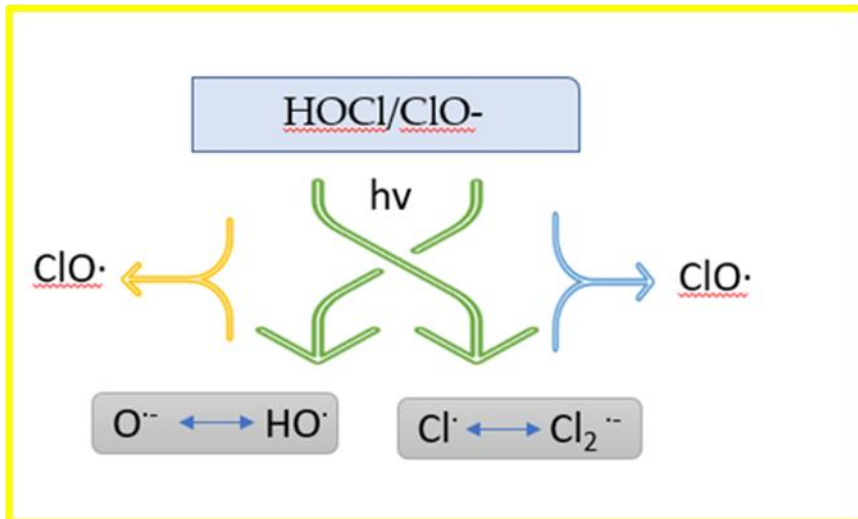
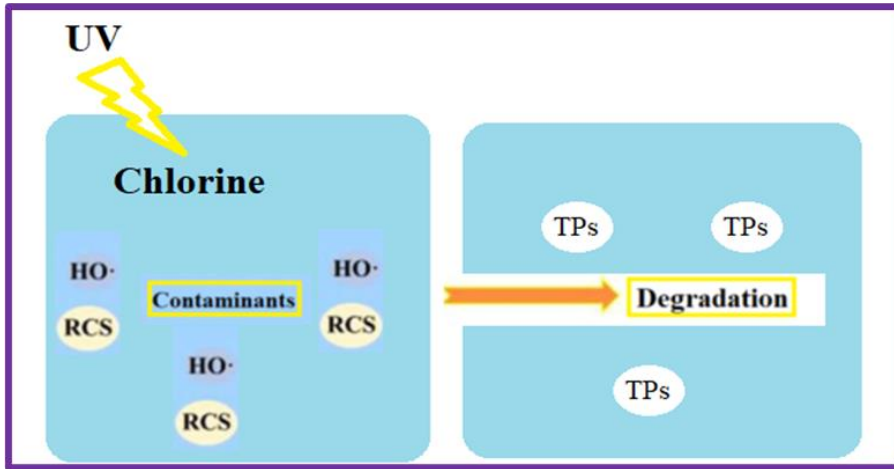
UV/Chlorine process



UV/Chlorine process

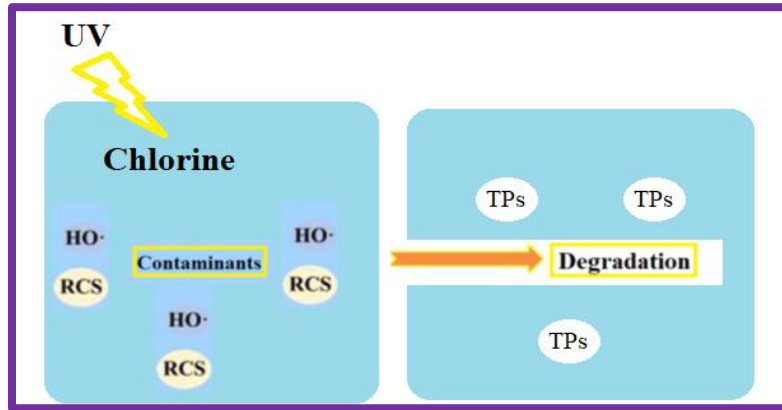
Έχει εφαρμοστεί για την αποτελεσματική απομάκρυνση:

- ❖ Antibacterial agents
- ❖ Chelating agents
- ❖ Dyes
- ❖ Pesticides and pesticide degradation products
- ❖ Pharmaceutical and personal care products (PPCPs)
- ❖ Aliphatic acids
- ❖ Aromatic sulfonic acids
- ❖ Taste and odor compounds
- ❖ Disinfection by-products.....



UV/Chlorine process

Η φωτόλυση του χλωρίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος και τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας.



- ❖ Το pH του διαλύματος είναι κρίσιμο επειδή η σταθερά διάστασης οξέος (pK_a) του υποχλωριώδους οξέος είναι περίπου 7,5 που είναι κοντά στο pH πολλών φυσικών υδάτων.
- ❖ Τα κυρίαρχα είδη χλωρίου: HOCl και OCl^- στο εύρος pH σε εφαρμογές επεξεργασίας νερού
- ❖ Τα δύο είδη χλωρίου έχουν διαφορετικά φάσματα απορρόφησης
HOCl: λ_{max} 235 nm
 OCl^- : λ_{max} 292 nm.

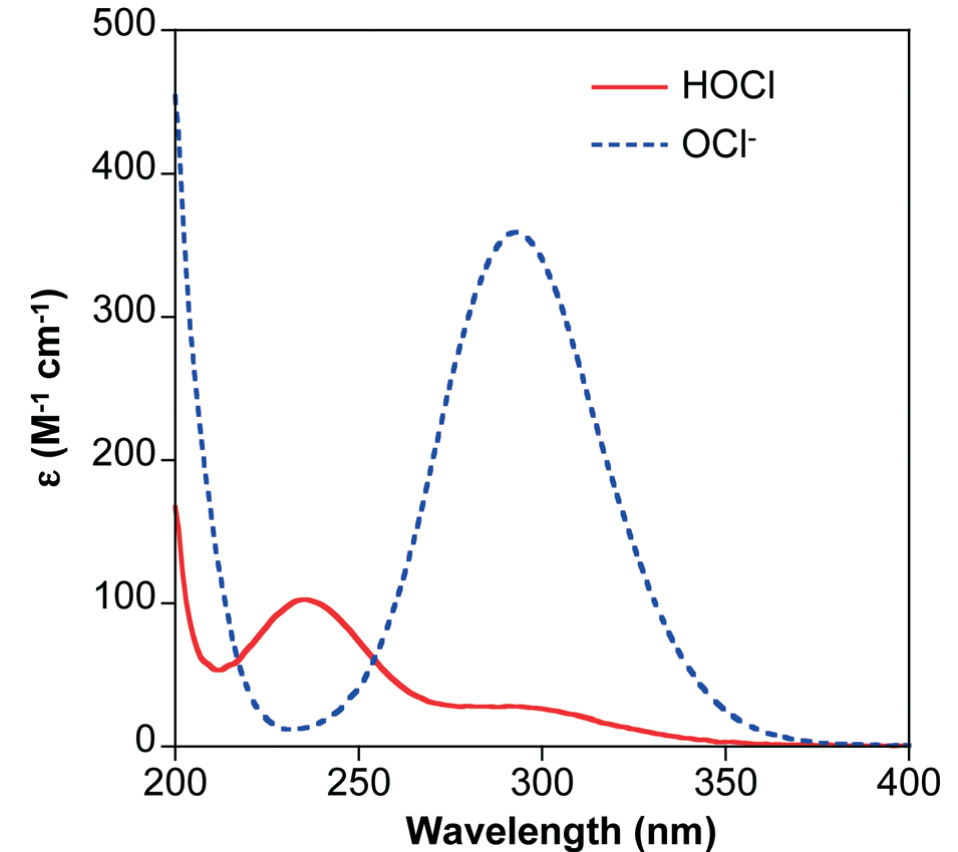
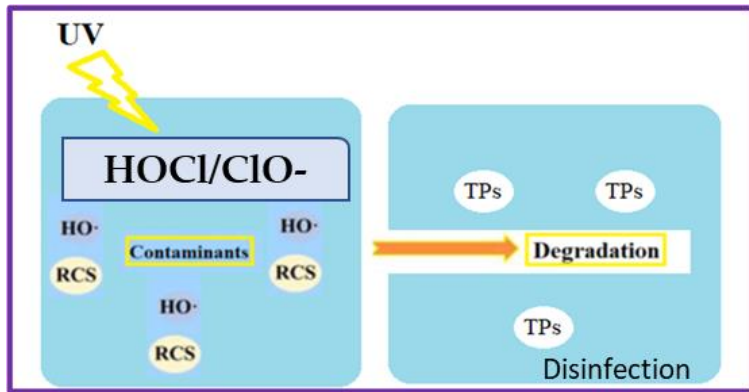


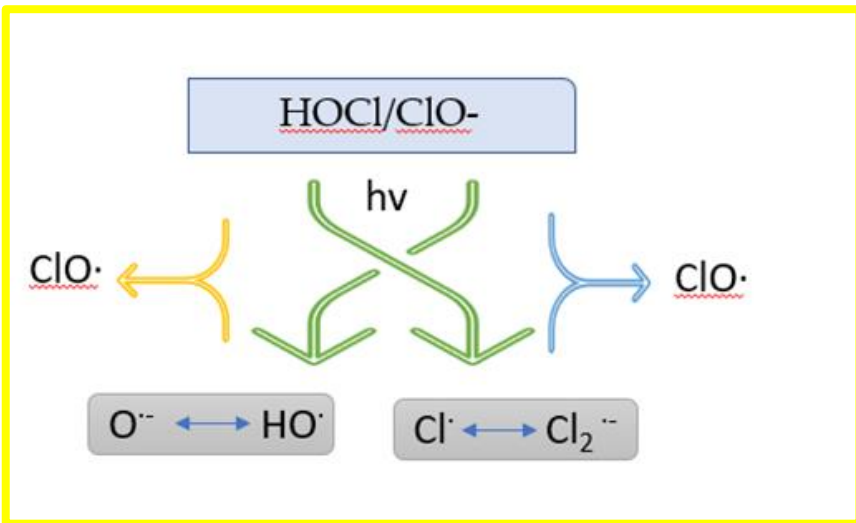
Figure. Molar absorption coefficients (ϵ) of HOCl and OCl^- as a function of wavelength. The spectra were collected using solutions of free available chlorine in ultrapure water at pH 6 (HOCl) and pH 9 (OCl^-) (Remucal and Manley, 2016)

UV/Chlorine process

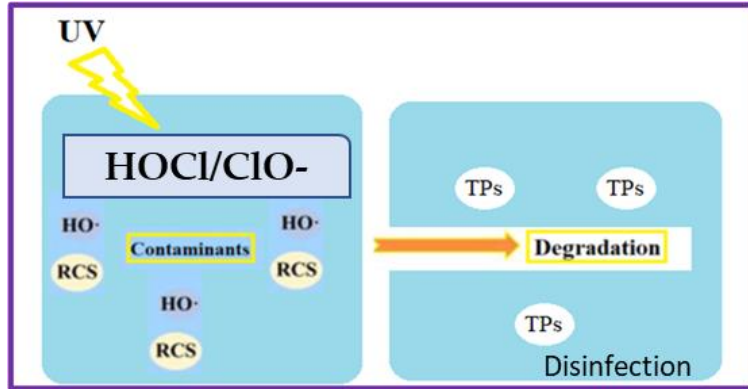
Role of Reactive Species



- ❖ Συνεισφορά RCS & HO·
- ❖ Η έκταση της συνεισφοράς εξαρτάται από τις χημικές δομές.
- ❖ HO• είναι γνωστό ότι είναι εξαιρετικά δραστικό για πολλές οργανικές χημικές ουσίες.
- ❖ RCS είναι πιο επιλεκτικά για ενώσεις πλούσιες σε ηλεκτρόνια.
- ❖ redox potential HO· : 2.8 V ενώ Cl·, Cl₂·- & ClO· είναι 2.4, 2.0, & 1.5–1.8 V, αντίστοιχα .
- ❖ Υψηλή απόδοση για την απομάκρυνση των ρύπων που αντιδρούν τόσο με RCS όσο και με HO·, όπως αλκοξυβενζόλια.....



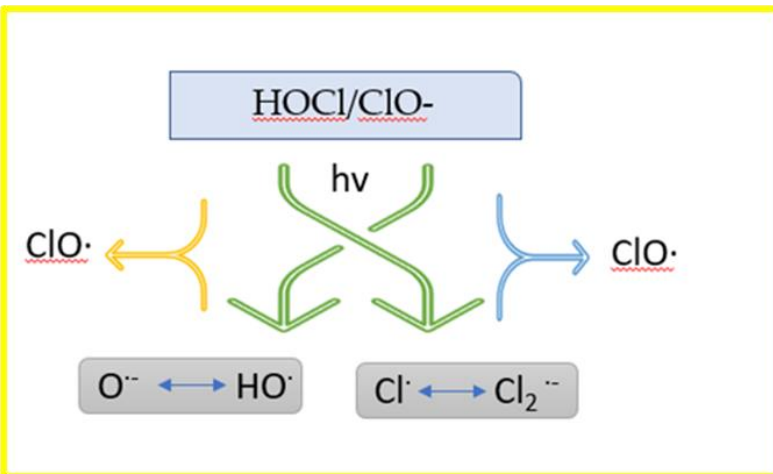
UV/Chlorine process APPLICATION CONCERNS



✗ Σχηματισμός παραπροϊόντων απολύμανσης (DBPs)



Διαλυτή οργανική ύλη

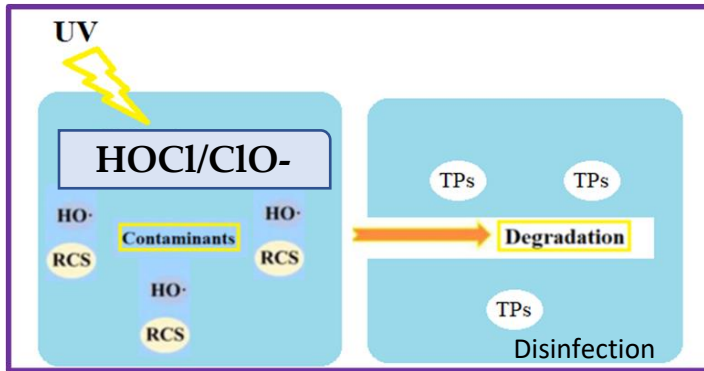


✗ Ο σχηματισμός ανόργανων παραπροϊόντων μπορεί επίσης να λάβει χώρα

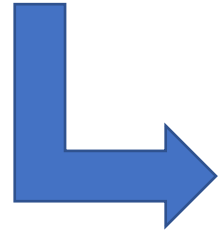


O(³P)- and O₃-mediated pathways

UV/Chlorine



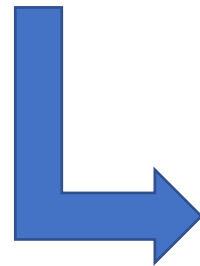
- ✓ Ρύθμιση των παραμέτρων της διεργασίας



Για την αποικοδόμηση των ρύπων που αποδομούνται με $\text{HO}\cdot$, ο σχηματισμός DBP μπορεί να μειωθεί με μείωση της δόσης χλωρίου.

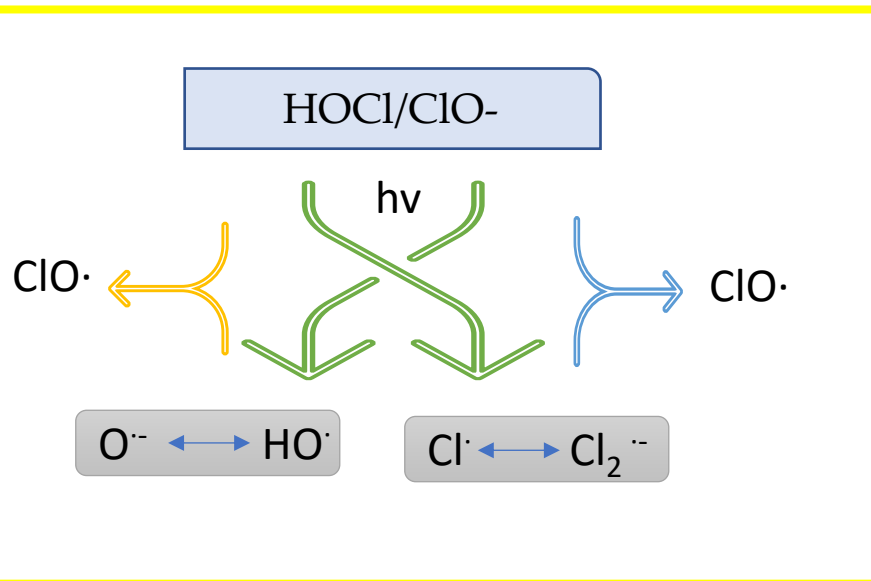
Η αποδόμηση των χλωριωμένων ενδιάμεσων μπορεί να ενισχυθεί με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας UV.

- ✓ Σύζευξη με άλλες μεθόδους

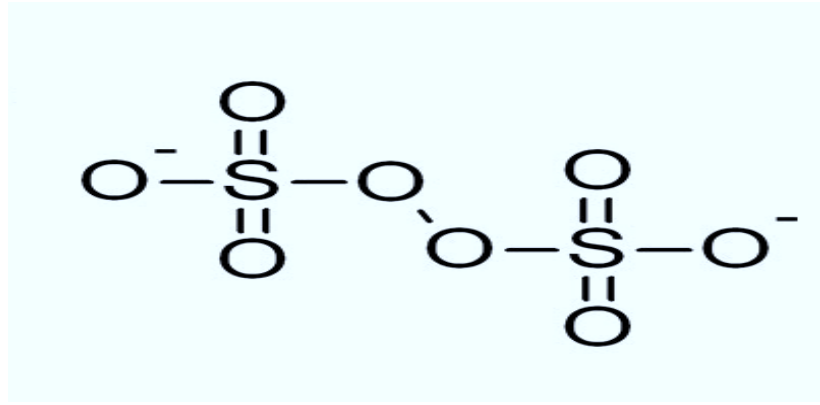


Η προεπεξεργασία με συμβατικές μεθόδους μπορεί να μειώσει/αλλάξει τις πρόδρομες ουσίες έτσι, να μειώσει τον σχηματισμό DBPs.

Η προσρόφηση με ενεργό άνθρακα μειώνει κατά προτίμηση τα χλωριωμένα DBPs



Διεργασία UVC-PS (persulfate)



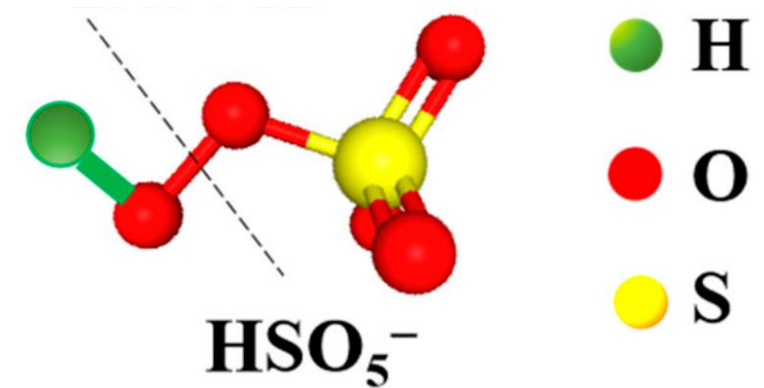
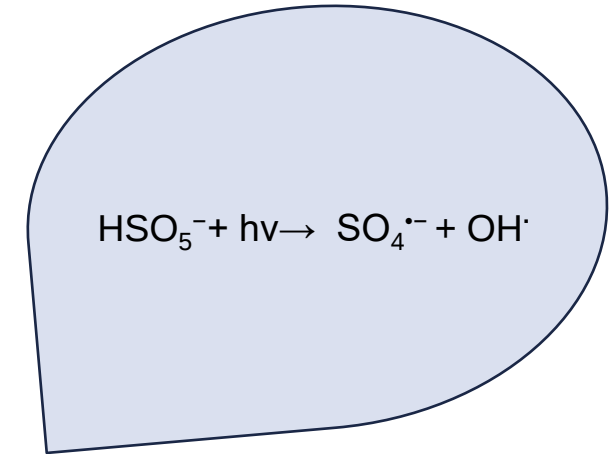
Εικόνα : Δομή του $S_2O_8^{2-}$



- Βασίζεται στην παραγωγή θειϊκών ριζών ($SO_4^{\bullet -}$) και ριζών υδροξυλίου ($\bullet OH$), μέσω ενεργοποίησης του PS με υπεριώδη ακτινοβολία (UVC).
- Οι $SO_4^{\bullet -}$ δημιουργούνται λόγω της θραύσης του δεσμού -O-O- που υπάρχει στο PS.
- Η ακτινοβόληση, είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές τεχνικές για την ενεργοποίηση του PS, λόγω της υψηλής ενέργειας που παράγεται από την υπεριώδη ακτινοβολία.
- Το μήκος κύματος υπεριώδους ακτινοβολίας που χρειάζεται για την ενεργοποίηση του PS είναι τα 254 nm.

Διεργασία UVC-PMS (peroxymonosulfate)

- Βασίζεται στην παραγωγή θειϊκών ριζών ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) και ριζών υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$), μέσω ενεργοποίησης του PS με υπεριώδη ακτινοβολία (UVC).
- Οι $\text{SO}_4^{\bullet-}$ και οι $\bullet\text{OH}$ είναι πιο ισχυρά οξειδωτικά από ότι το PS.
- Η κύρια αντίδραση για την παραγωγή ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) και ($\text{OH}^{\bullet}$) ριζών από την ενεργοποίηση του PMS με την UV-C ακτινοβολία είναι αποτέλεσμα της διάσπασης ενός δεσμού O-O.



Σχήμα: Χημική δομή του HSO_5^-

ΚΥΡΙΟΙ
ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ
ΠΟΥ
ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ
ΤΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Αρχική συγκέντρωση
οξειδωτικού

pH

Παρουσία ανιόντων

Παρουσία χουμικών οξέων

Πηγή ακτινοβολίας

- *Επίδραση pH*

Η τιμή του pH αποτελεί μία από τις κύριες παραμέτρους που επηρεάζουν την απομάκρυνση των ρύπων από το νερό. Αυτό γιατί το pH ελέγχει τη δημιουργία και την συγκέντρωση των δραστικών ριζών.

- *Επίδραση Συγκέντρωσης Οξειδωτικού*

Η αυξημένη συγκέντρωση του οξειδωτικού μπορεί να οδηγήσει σε πιο γρήγορη αποικοδόμηση των ρύπων. Οι υψηλές συγκεντρώσεις οδηγούν στην παραγωγή περισσότερων υδροξυλικών ριζών και μπορούν να οδηγήσουν σε ταχύτερη και πιο εκτεταμένη αποικοδόμηση των ρύπων.

Ωστόσο οι υπερβολικά υψηλές δόσεις οξειδωτικού μπορεί να αναστείλουν την αντίδραση λόγω του φαινομένου της αυτό-παγίδευσης (self-scavenging). Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται στην κατανάλωση του οξειδωτικού παράγοντα από την ίδια την αντίδρασή του με ορισμένα συστατικά που υπάρχουν στο σύστημα.

- *Επίδραση του υδατικού υποστρώματος*

Το υδατικό υπόστρωμα επηρεάζει σημαντικά την κινητική και την αποικοδόμηση των ρύπων λόγω της αλληλεπίδρασης των ιόντων και της διαλυμένης οργανικής ύλης με τις ρίζες που παράγονται κατά τη διεργασία. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα ιόντα που υπάρχουν στα φυσικά ύδατα/απόβλητα όπως (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) να αντιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα την παραγωγή λιγότερο δραστικών ριζών από τις αρχικές και τη μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης των ρύπων.

Η οργανική ύλη και τα ανιόντα μπορούν να απορροφήσουν μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μειώνοντας έτσι την απορρόφηση φωτονίων από τα οξειδωτικά ή/και μόρια των ρύπων.

- *Πηγή ακτινοβολίας*

Η αυξημένη ένταση οδηγεί πολλές φορές σε αυξημένη παραγωγή δραστικών ριζών.

Συνδυασμός των AOPs με άλλες μεθόδους επεξεργασίας



Με σκοπό τη βελτίωση της αποδοτικότητας και την επίτευξη του βέλτιστου αποτελέσματος, στο μικρότερο δυνατό χρόνο και με το μικρότερο δυνατό κόστος στον τομέα της επεξεργασίας καθίσταται απαραίτητη η συνδυαστική χρήση των διαθέσιμων τεχνικών επεξεργασίας

Ο προσδιορισμός της βέλτιστης μεθόδου ή του βέλτιστου συνδυασμού για κάθε περίπτωση επεξεργασίας παρουσιάζει ιδιαίτερη πολυπλοκότητα ενώ εξαρτάται άμεσα από το βαθμό της απομάκρυνσης που επιδιώκεται και από την επεξεργασία που θα συνδυάζει τη μέγιστη απόδοση με το χαμηλότερο κόστος

Οι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή τεχνολογιών είναι:

- ✧ Οι ποιοτικές παράμετροι του αρχικού αποβλήτου.
- ✧ Η απομάκρυνση των αρχικών ρύπων.
- ✧ Οι υπάρχουσες εναλλακτικές συμβατικές μέθοδοι.
- ✧ Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου απορρύπανσης.
- ✧ Η ολική απόδοση των συστημάτων επεξεργασίας.
- ✧ Η εκτίμηση του ολικού κόστους.
- ✧ Η εκτίμηση του κύκλου ζωής για την αξιολόγηση της περιβαλλοντικής επίδοσης των τεχνολογιών επεξεργασίας αποβλήτων.
- ✧ Η δυνατότητα χρήσης του επεξεργασμένου νερού.

Ενδεικτικά η σύζευξη μπορεί να πραγματοποιηθεί :

- 1) Ταυτόχρονη εφαρμογή δύο τεχνικών της κατηγορίας των AOPs όπως UV/H₂O₂, UV/O₃, O₃/H₂O₂, UV/O₃/H₂O₂, κλπ. Η σύζευξη δύο AOPs στοχεύει στην αύξηση του ρυθμού παραγωγής των δραστικών ειδών και ως εκ τούτου στη βελτίωση της απόδοσης του συστήματος
- 2) Εφαρμογή μιας μεθόδου AOPs ως πρωτογενής επεξεργασία, με στόχο την αύξηση της ικανότητας βιοδιάσπασης και τη μείωση της τοξικότητας του αποβλήτου ακολουθούμενη από μια δευτερογενή επεξεργασία βιολογικής μεθόδου.
- 3) Σύζευξη φυσικών, βιολογικών και προηγμένων οξειδωτικών μεθόδων.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ- ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

ΣΚΟΠΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

- ❖ Η μελέτη της ταυτόχρονης απομάκρυνσης τριών ρύπων, υπό διαφορετικές συνθήκες, με τη χρήση UVC/PMS.
- ❖ Η διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων, στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας.
- ❖ Η μελέτη της επίδρασης του οξειδωτικού, του υδατικού υποστρώματος, καθώς και του pH, στη διεργασία.
- ❖ Η μελέτη της επίδρασης διαφόρων ιόντων και χουμικών οξέων στην αποδόμηση των ρύπων.
- ❖ Η ταυτοποίηση των προϊόντων διάσπασης
- ❖ Η μελέτη της τοξικότητας κατά τη διάρκεια της διεργασίας.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Assessment of UV-C/peroxymonosulfate process for the degradation of parabens mixture: Efficiency under different conditions, transformation pathways and ecotoxicity evolution

Maria Antonopoulou ^{a,*}, Anastasios Liles ^a, Alexandra Spyrou ^a, Dimitris Vlastos ^b, Lelouda-Athanasia Koronaiou ^{c,d}, Dimitra Lambropoulou ^{c,d}

^a Department of Sustainable Agriculture, University of Patras, GR-30131 Agrinio, Greece

^b Department of Biology, Section of Genetics Cell Biology and Development, University of Patras, GR-26500 Patras, Greece

^c Laboratory of Environmental Pollution Control, Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, GR-541 24 Thessaloniki, Greece

^d Center for Interdisciplinary Research and Innovation (CIRI-AUTH), Balkan Center, GR-57001 Thessaloniki, Greece

ARTICLE INFO

Editor: Luigi Rizzo

Keywords:

Advanced Oxidation Processes

Parabens

UV-C/peroxymonosulfate

Reactive species

Transformation products

Ecotoxicity

ABSTRACT

The extensive use of parabens in various products in combination with the low removal when treated with conventional methods have resulted in their widespread environmental occurrence. Ethyl-paraben (EtP), methylparaben (MeP) and propylparaben (PrP) are characteristic compounds of this category. Over the last years, Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs) have shown promising results for the removal of organic micropollutants. As parabens commonly coexist in mixtures in aquatic systems, this study investigates the efficiency of UV-C/PMS process to remove EtP, MeP and PrP as a mixture in ultrapure water (UPW) and wastewater (WW). UV-C/PMS process was found to be efficient and high removal percentages were observed for all the parabens. However, the removal was dependent on the complexity of the water matrix. Different ions, as well as the dissolved organic matter that exist in wastewater can significantly influence the degradation of the mixture of parabens in UV-C/PMS process. The transformation was found to proceed through hydroxylation, desalkylation, radical coupling and cleavage of the aromatic rings. Although the toxicity was increased at the first stages in both UPW and WW, almost complete detoxification was achieved after prolonged time accompanied by the degradation of all the generated TPs. UV-C/PMS was also found being able to significantly reduce the toxicity from the wastewater.

1. Introduction

Parabens are a characteristic group of chemicals often used as preservatives in various products consumed by humans such as cosmetics, pharmaceuticals, and food, as they possess broad-spectrum antimicrobial activity [1,2]. This category includes several compounds with a quite similar molecular structure which differ only in the group linked in the oxygen of the ester group. Methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, and benzyl-paraben (MeP, EtP, PrP, BuP, and BzP, respectively) have been reported as the most used compounds of this category [3,4].

Parabens possess some significant physicochemical properties such as stability, activity over a wide pH range, lack of taste and odor, amongst others, which render them prevalent ingredients in various products consumed by humans [5]. Their wide use as preservatives was

further supported by early toxicological studies, conducted before 2000, that recognised parabens as safe chemicals that can be added in consumer products [4]. However, more recent scientific results indicated that parabens could have adverse effects on human health [6]. In general, parabens are characterized as endocrine disrupting chemicals (EDCs) due to their ability to interfere with the hormonal system resulting in harmful consequence to humans and other living organisms [7].

Meanwhile, the release of parabens in various natural resources can cause pollution, which results in long-term effects on the environment and can also affect directly or indirectly human health. Although the high social concern about the safety of these compounds has led to the production of “paraben free” personal care products, research studies report significant paraben levels in humans and the environment [2].

* Corresponding author.

E-mail address: mantonop@upatras.gr (M. Antonopoulou).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112044>

Received 9 October 2023; Received in revised form 27 December 2023; Accepted 23 January 2024

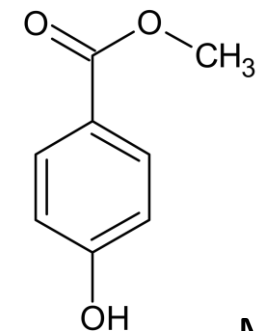
Available online 26 January 2024

2213-3437/© 2024 Elsevier Ltd. All rights reserved.

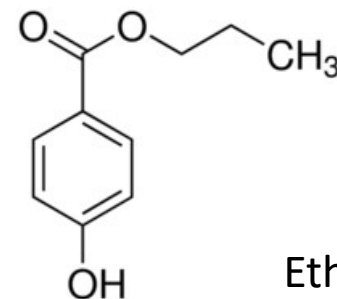
PARABENS

Ανήκουν στην κατηγορία των PPCPs.

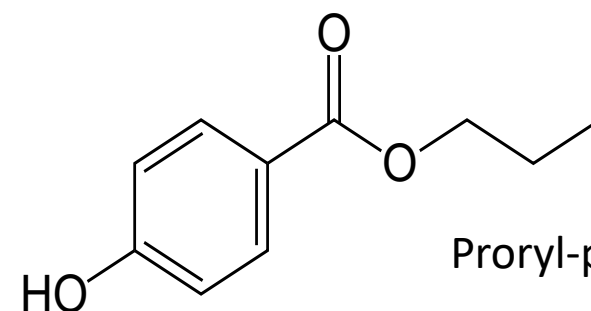
Είναι εστέρες.



Methyl-paraben



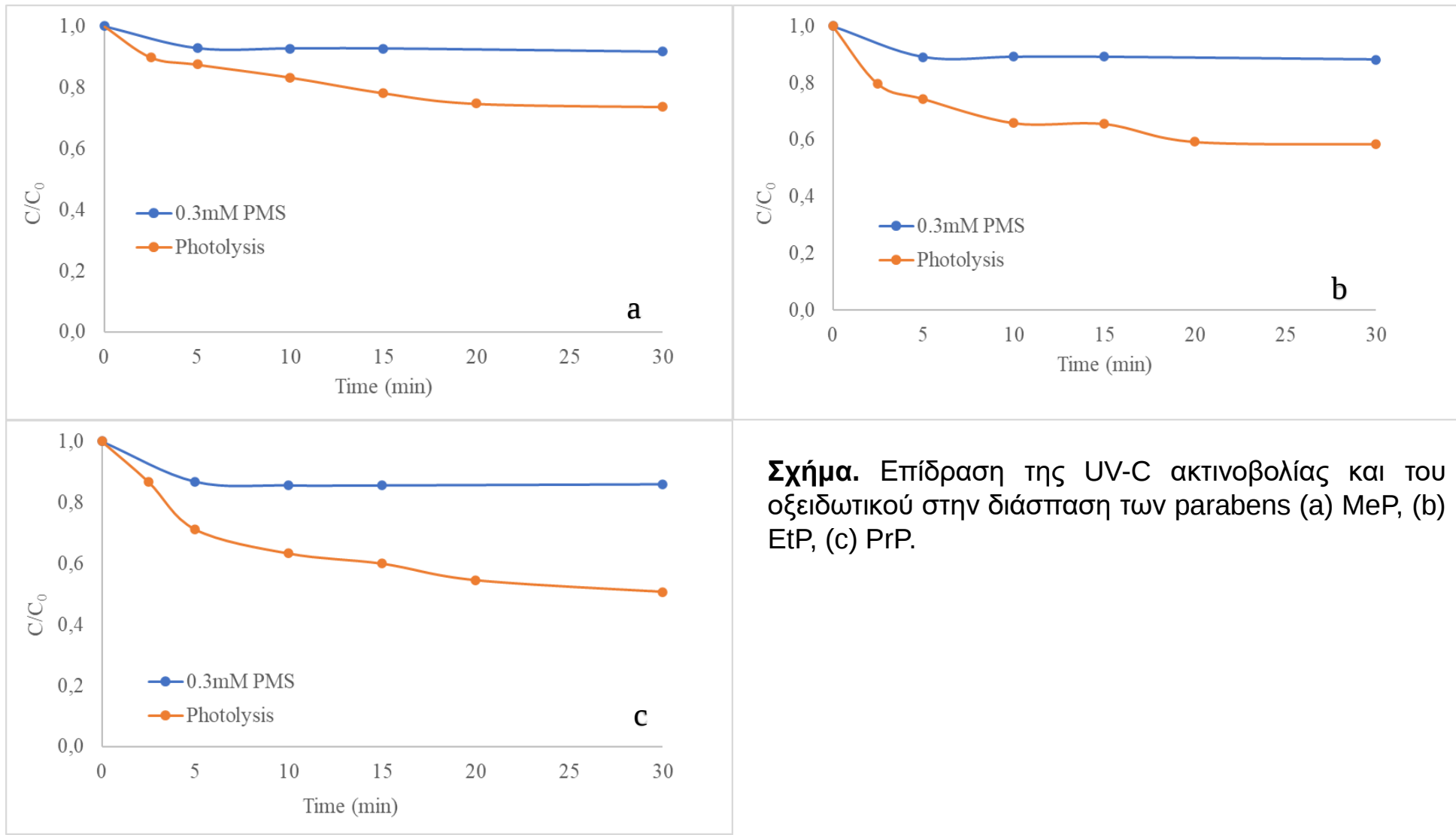
Ethyl-paraben



Proryl-paraben

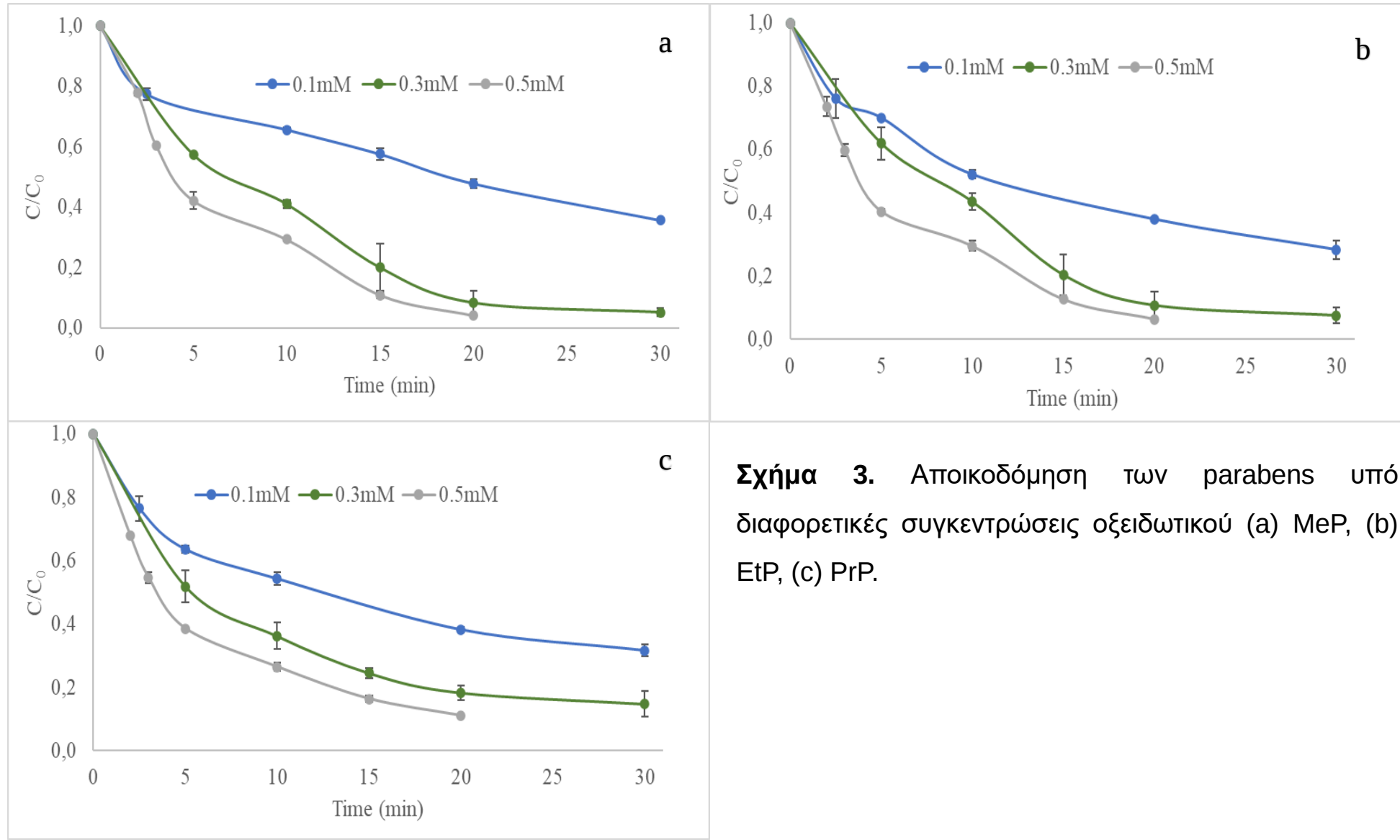
Antonopoulou et al., 2024. Journal of Environmental Chemical Engineering 12, 2, 112044 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112044>

Αποτελέσματα φωτόλυσης και οξείδωσης

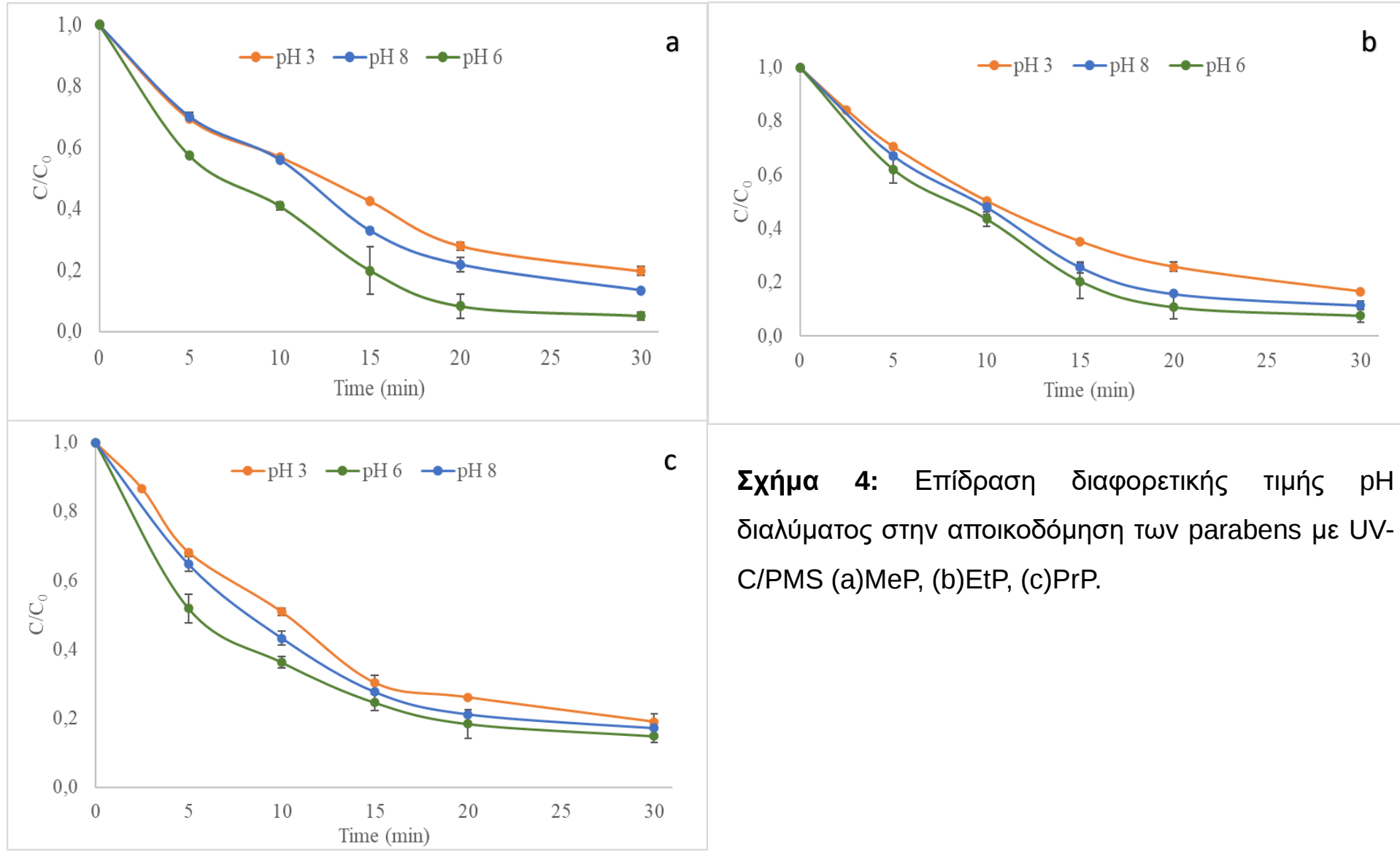


Σχήμα. Επίδραση της UV-C ακτινοβολίας και του οξειδωτικού στην διάσπαση των parabens (a) MeP, (b) EtP, (c) PrP.

Επίδραση της Συγκέντρωσης Οξειδωτικού

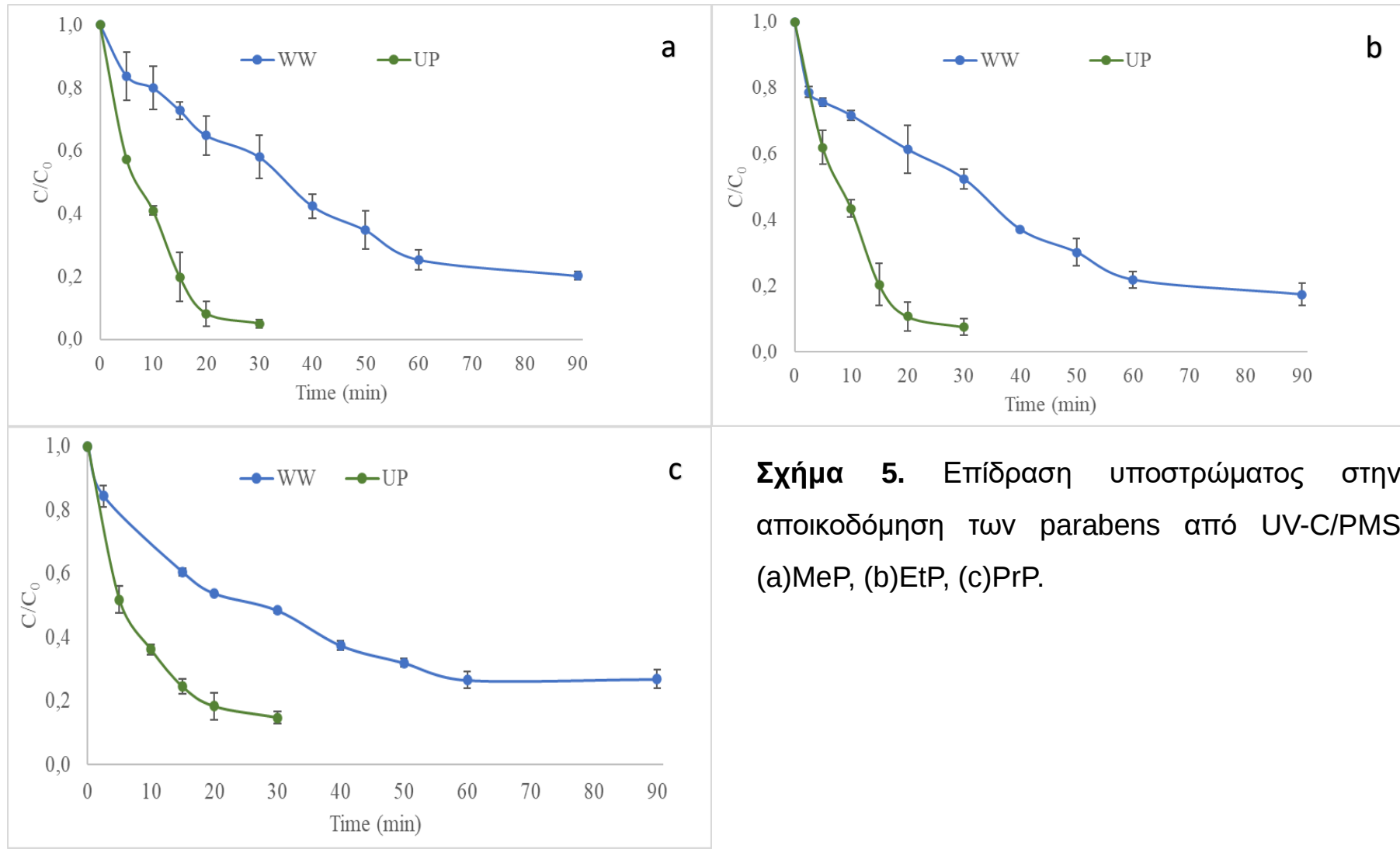


Επίδραση pH



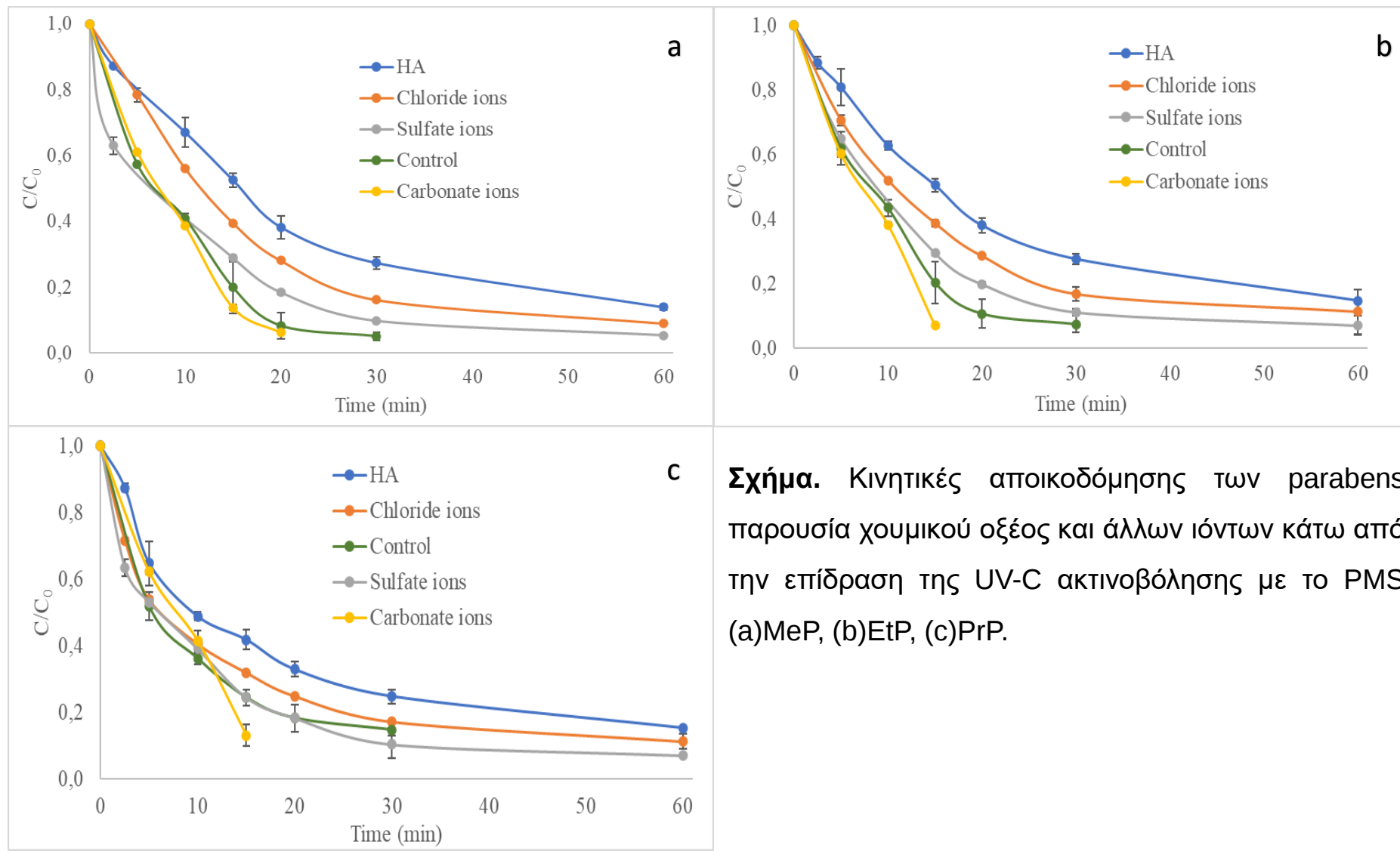
Σχήμα 4: Επίδραση διαφορετικής τιμής pH διαλύματος στην αποικοδόμηση των parabens με UV-C/PMS (a)MeP, (b)EtP, (c)PrP.

Επίδραση υποστρώματος



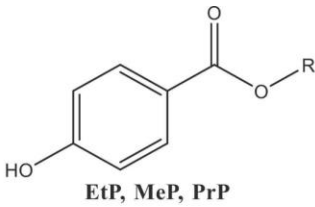
Σχήμα 5. Επίδραση υποστρώματος στην αποικοδόμηση των parabens από UV-C/PMS (a)MeP, (b)EtP, (c)PrP.

Επίδραση ιόντων και χουμικών ενώσεων στην αποικοδόμηση



Σχήμα. Κινητικές αποικοδόμησης των parabens παρουσία χουμικού οξέος και άλλων ιόντων κάτω από την επίδραση της UV-C ακτινοβολήσης με το PMS (a)MeP, (b)EtP, (c)PrP.

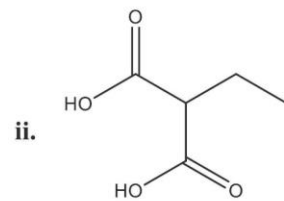
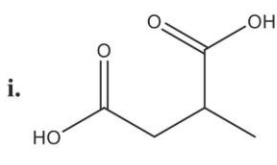
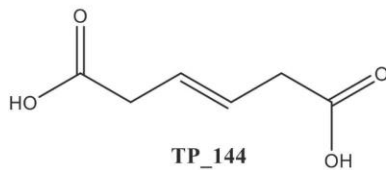
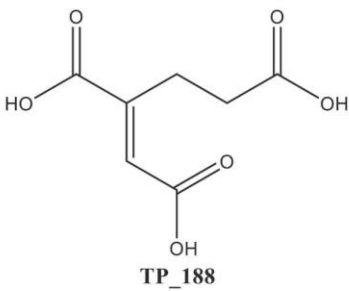
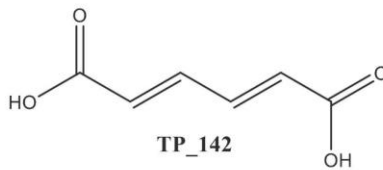
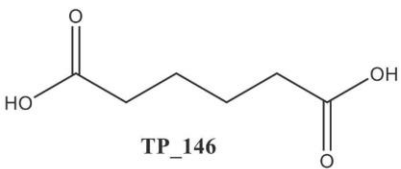
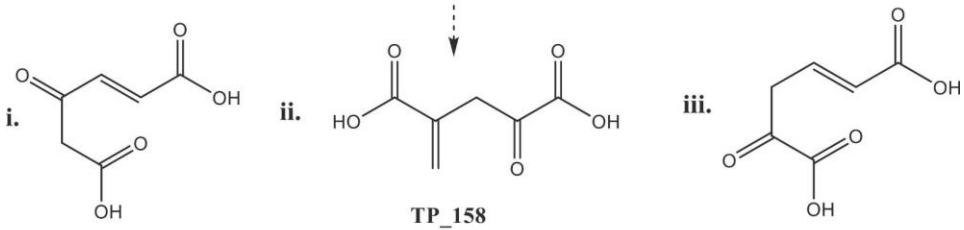
Μηχανισμός αποικοδόμησης



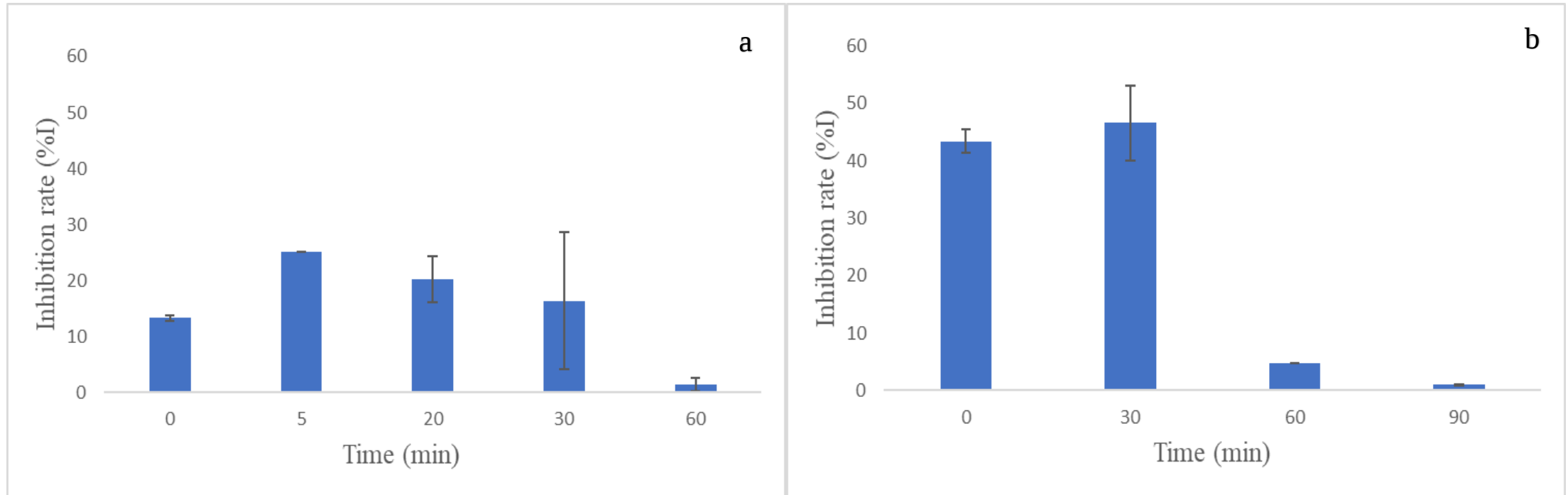
EtP, MeP, PrP

Hydroxylation

Dealkylation



Μελέτη τοξικότητας



Σχήμα 8: Μεταβολή τοξικότητας κατά τη διάρκεια της διεργασίας UV-C/PMS σε (a) υπερκάθαρο νερό (milli-Q) και (b) επεξεργασμένο απόβλητο (Wastewater).

Εφαρμογή UV-A/Chlorine διεργασίας για την απομάκρυνση ουσιών γεύσης & οσμής 2-isopropyl-3-methoxy pyrazine (IPMP)



Kinetic and mechanistic investigation of water taste and odor compound 2-isopropyl-3-methoxy pyrazine degradation using UV-A/Chlorine process

Maria Antonopoulou ^{a,*}, Nikolaos Ioannidis ^b, Triantafyllos Kaloudis ^a, Theodoros M. Triantis ^a, Anastasia Hiskia ^a

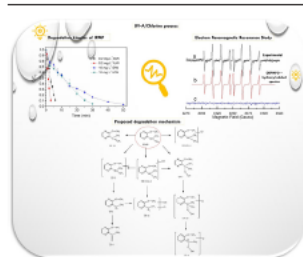
^a Laboratory of Photo-Catalytic Processes and Environmental Chemistry, Institute of Nanoscience & Nanotechnology, NCSR "Demokritos", Patr. Gregoriou E & 27 Neapoleos Str, 15341 Agia Paraskevi, Athens, Greece

^b Laboratory of Molecular Magnetic and Bioinorganic Spectroscopy, Institute of Nanoscience & Nanotechnology, NCSR "Demokritos", Patr. Gregoriou E & 27 Neapoleos Str, 15341 Agia Paraskevi, Athens, Greece

HIGHLIGHTS

- First study investigating the performance of UV-A/Chlorine on IPMP degradation.
- UV-A/Chlorine process can be effective in degrading IPMP.
- Degradation efficiency of IPMP was partially decreased in real drinking water.
- Degradation was mainly initiated by HO[•] and chlorine species.
- Formation of chlorinated intermediates was insignificant.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 February 2020
Received in revised form 31 March 2020
Accepted 31 March 2020
Available online 18 April 2020

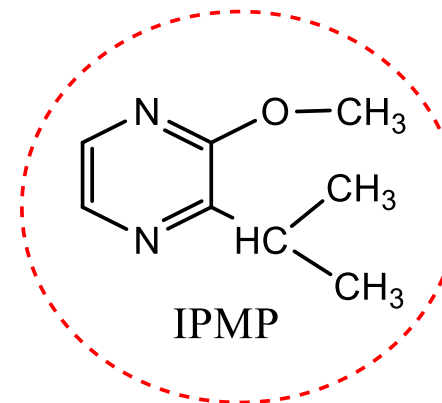
Editor: Damis Barcelo

Keywords:
Water taste and odor
UV-A/Chlorine
Reactive species
Advanced oxidation process
EPR
Transformation products

ABSTRACT

The present study was launched as a continuation of global efforts to tackle problems associated with two important aesthetic characteristics, taste and odor (T&O), of drinking water. The UV-A/Chlorine process, a promising advanced oxidation process (AOP), was evaluated for the first time for the removal of 2-isopropyl-3-methoxy pyrazine (IPMP), a widely reported compound in the literature that causes unpleasant taste and odor when present in water at or below the ng L⁻¹ level. It was found that the studied process was efficient for the removal of IPMP in both ultrapure and drinking water. The initial chlorine dosage influenced significantly the degradation efficiency under initial neutral pH values. Degradation efficiency of IPMP was slightly inhibited by using drinking water as matrix. Scavenging experiments highlighted the significant role of various reactive species (e.g. HO[•], ClO[•], Cl₂^{•-}) generated during the process that have not been studied comprehensively until now. In addition, the significant role of HO[•] was further verified by Electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) experiments. Overall, the formation of diverse radicals during the UV-A/Chlorine treatment enhanced the degradation of IPMP, promoting mainly the formation of hydroxy, hydroperoxy and dealkylated derivatives. In contrast, chlorinated by-products were only identified in traces.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



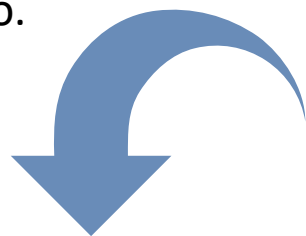
Αντιπροσωπευτική Τ&Ο ένωση
Δυσάρεστη οσμή
όριο οσμής : 0.2 ng L⁻¹

* Corresponding author at: Institute of Nanoscience & Nanotechnology, Patr. Gregoriou E & 27 Neapoleos Str, 15341 Agia Paraskevi, Athens, Greece.
E-mail address: m.antonopoulou@im.demokritos.gr (M. Antonopoulou).

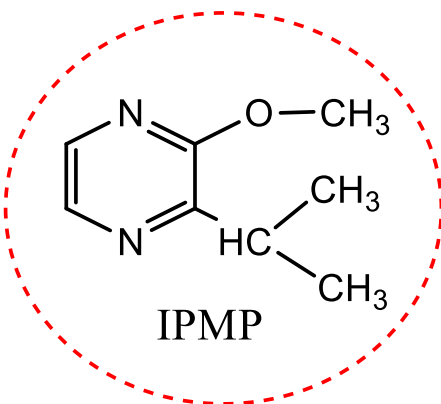
Εφαρμογή UV-A/Chlorine διεργασίας για την απομάκρυνση ουσιών γεύσης & οσμής 2-isopropyl-3-methoxy pyrazine (IPMP)

Η απομάκρυνση των περισσότερων ενώσεων T&O είναι μια δύσκολη εργασία, καθώς το όριο οσμής τους είναι εξαιρετικά χαμηλό, συνήθως στην περιοχή ng L^{-1}

Τις τελευταίες δεκαετίες, οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs) έχουν καθιερωθεί ως πολλά υποσχόμενες μέθοδοι για τον έλεγχο των ουσιών T&O στο πόσιμο νερό.

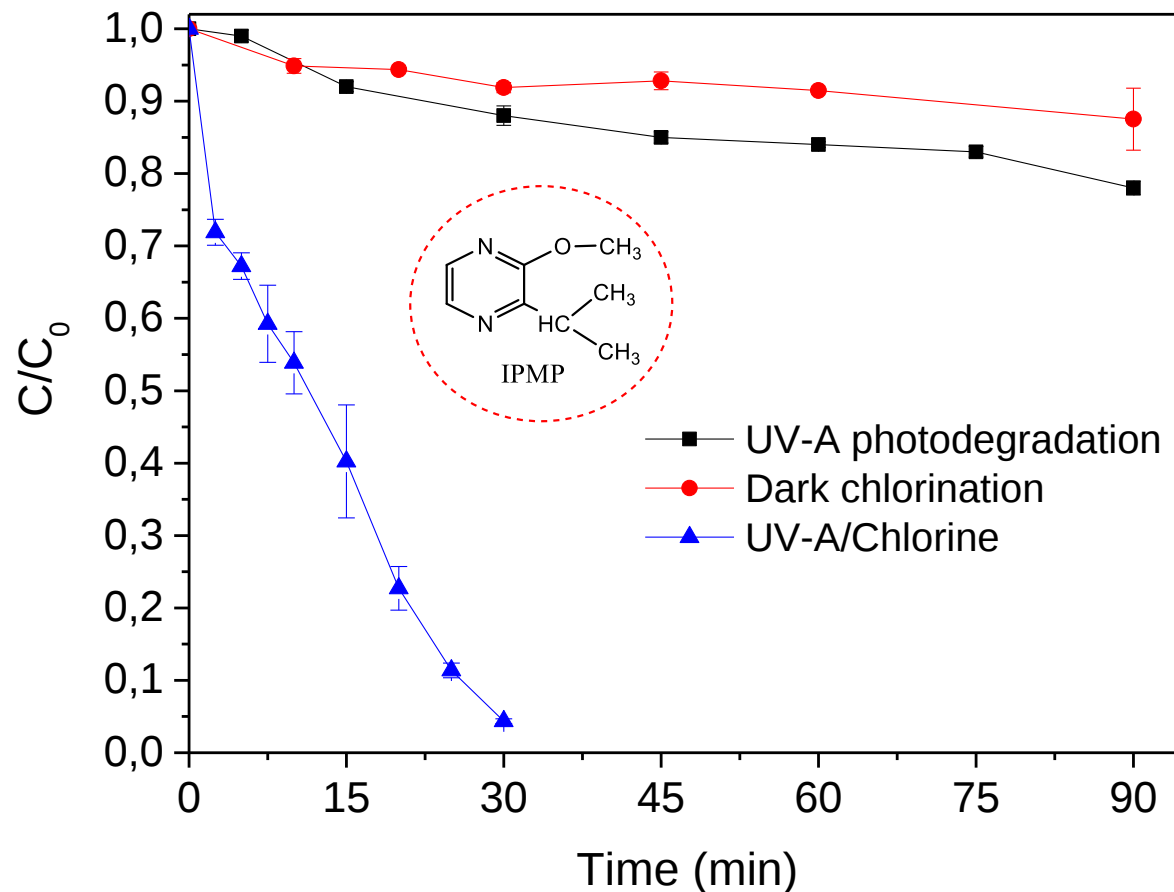


Αποδοτικότητα UV-A/Chlorine για την αποτελεσματική απομάκρυνση 2-isopropyl-3-methoxy pyrazine (IPMP)



Αντιπροσωπευτική T&O ένωση
Δυσάρεστη οσμή
όριο οσμής : 0.2 ng L^{-1}

Κινητικές αποικοδόμησης IPMP



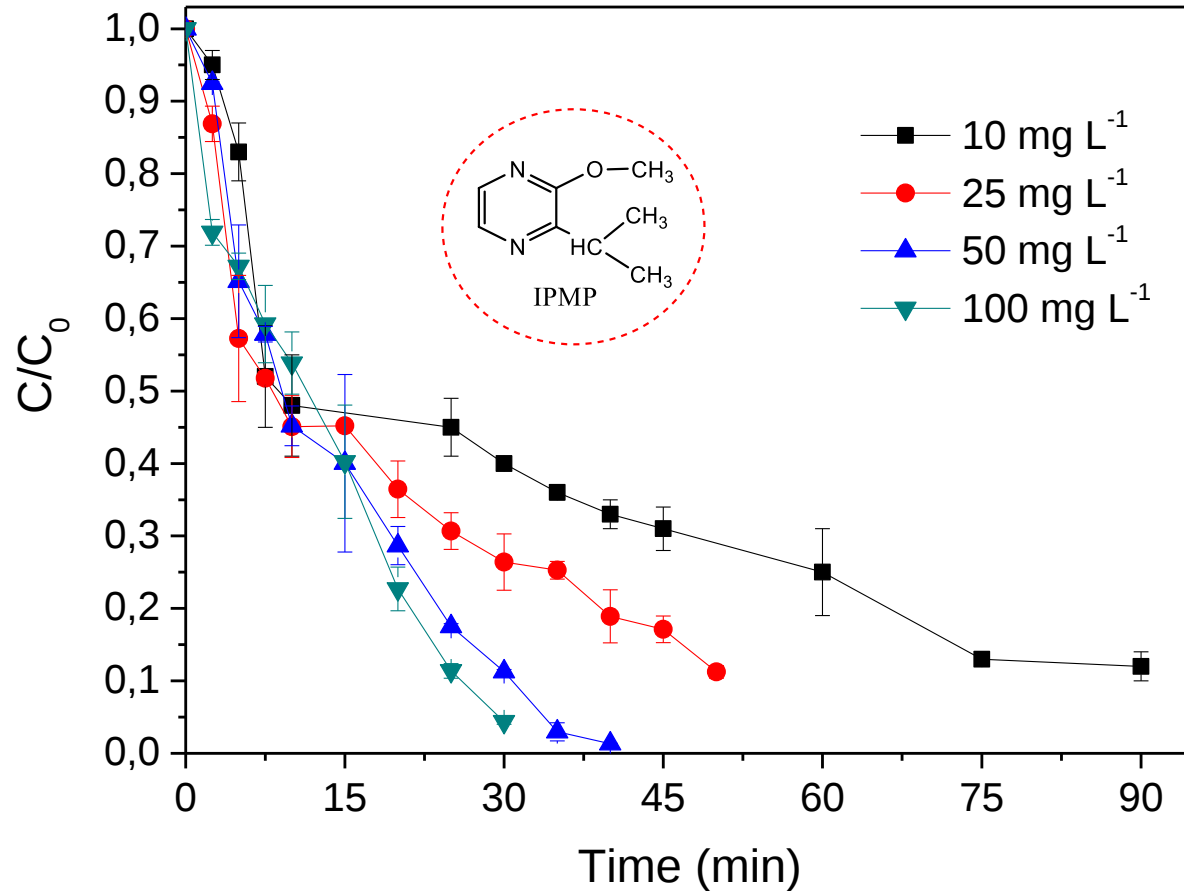
❖ Πειράματα ελέγχου: Η αποικοδόμηση της IPMP ήταν μόνο 22 % και 12,5 % μετά από 90 λεπτά με επεξεργασία UV-A και χλωρίωση αντίστοιχα.

❖ UV-A/chlorine: 95.6 % αποικοδόμηση της IPMP.

Παρατηρήθηκε μείωση στη συγκέντρωση χλωρίου (περίπου 42 %) μετά από 30 λεπτά (Το μισό από το χλώριο χρησιμοποιήθηκε για την αποικοδόμηση IPMP, μέσω μηχανισμού ριζών)

Figure 1. Κινητικό προφίλ διάσπασης της IPMP ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$, 100 mg L^{-1} chlorine) (Antonopoulou et al., 2020)

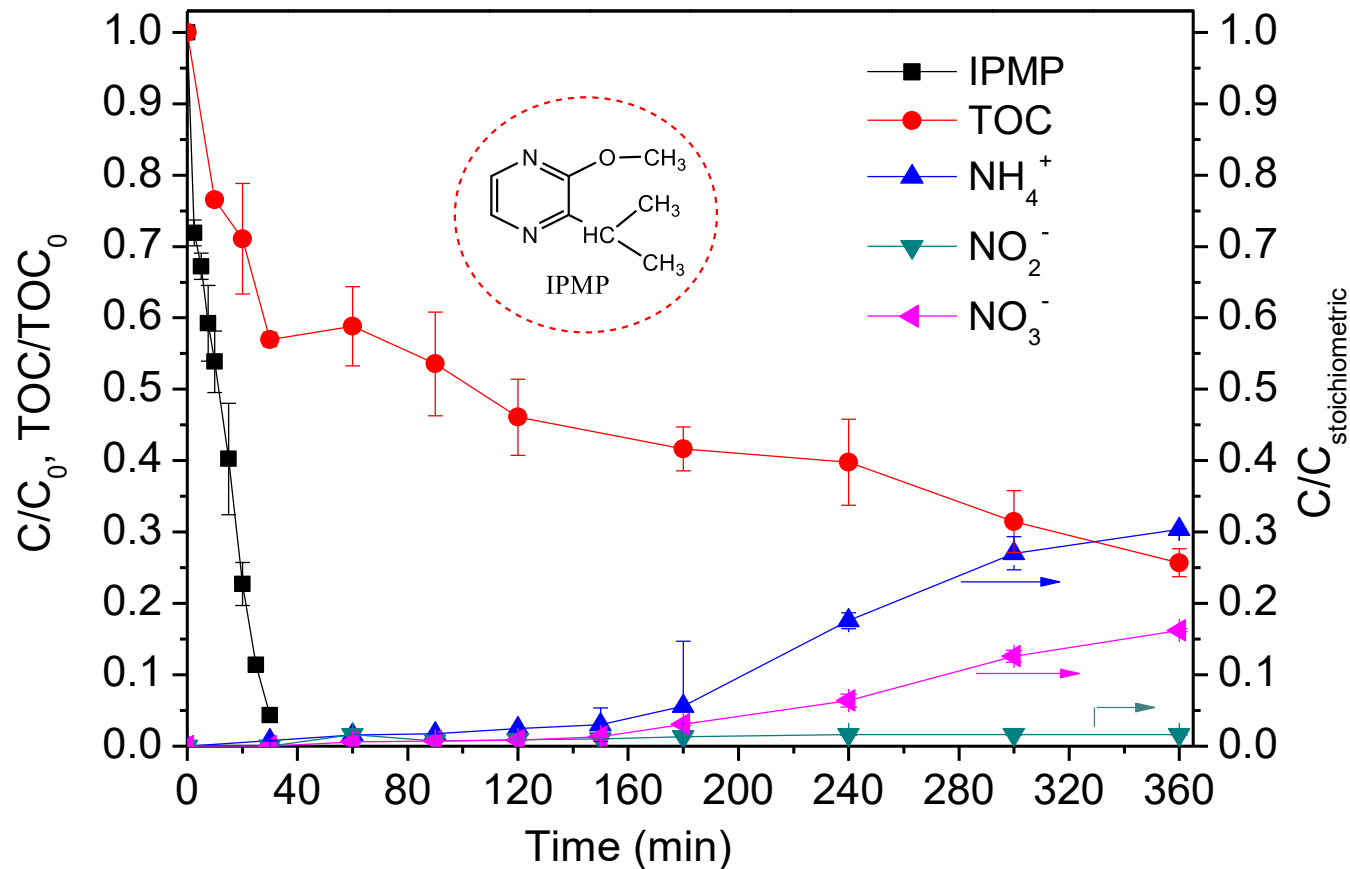
Επίδραση συγκέντρωσης χλωρίου



- ❖ Κινητικές ψεύδο-πρώτης τάξης
- ❖ Ο ρυθμός αποικοδόμησης αυξήθηκε καθώς οι αρχικές συγκεντρώσεις χλωρίου αυξήθηκαν σταδιακά από 10 σε 25 και 50 mg L^{-1} , αντίστοιχα.
- ❖ Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στον ενισχυμένο σχηματισμό των δραστικών ειδών.
- ❖ Σε υψηλότερη συγκέντρωση ελεύθερου χλωρίου (100 mg L^{-1}), ο ρυθμός αποικοδόμησης του IPMP μειώθηκε ελαφρώς.
- ❖ Οι υψηλές συγκεντρώσεις του οξειδωτικού μπορεί πιθανώς να οδηγήσουν στην παγίδευση των $\text{HO}\cdot$ και $\text{Cl}\cdot$ από την περίσσεια ελεύθερου χλωρίου.

Figure 2. Κινητικό προφίλ διάσπασης της IPMP ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$) με διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωρίου (Antonopoulou et al., 2020)

Μελέτη ανοργανοποίησης



- ❖ 50% μείωση TOC reduction μετά από 120 min.
- ❖ Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε στην απελευθέρωση ιόντων αζώτου.
- ❖ Το συνολικό άζωτο που απελευθερώνεται ως NO_3^- , NO_2^- και NH_4^+ μετά από 360 λεπτά αντιστοιχούσε στο 50% περίπου του αζώτου που υπάρχει στο μητρικό μόριο.

Figure 3. Κινητικό προφίλ διάσπασης της IPMP, μείωσης TOC και απελευθέρωσης NH_4^+ , NO_3^- and NO_2^- ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$; 100 mg L^{-1} chlorine)

Ρόλος δραστικών ειδών

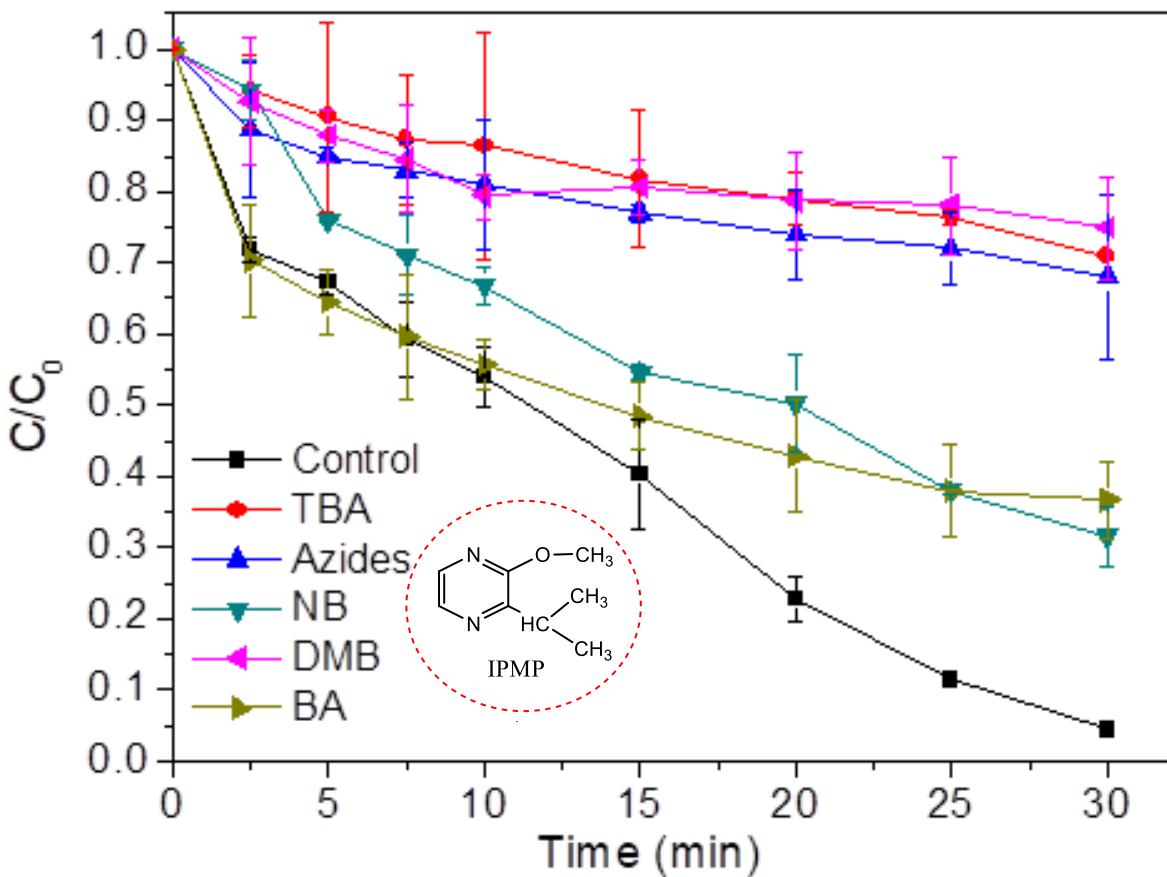


Figure 4. Κινητικό προφίλ διάσπασης της IPMP (C₀=10 mg L⁻¹) παρουσία παγίδων και 100 mg L⁻¹ χλωρίου ([TBA]=50 mM; [Azide ions]= 10 mM; [NB]=10 mg L⁻¹; [DMB]= 50 mg L⁻¹; [BA]= 100 mg L⁻¹) (Antonopoulou et al., 2020)

*NB: Nitrobenzene; DMB: 1,4 Dimethoxy benzene; BA: Benzoic acid

- ❖ Σημαντική συνεισφορά HO•, Cl•, Cl₂•⁻ and ClO•
- ❖ Ωστόσο, οι μεμονωμένες συνεισφορές τους δεν μπορούν να προσδιοριστούν.
- ❖ Τα διαφορετικά δραστικά είδη που παράγονται μπορούν να δράσουν συμπληρωματικά, οδηγώντας στην αποικοδόμηση της επιλεγμένης ένωσης T&O.

TBA: HO•, Cl•, ClO• and O(³P)

N₃⁻: HO•, Cl₂•⁻ and ClO•

DMB: ClO•

BA: HO•, Cl• and Cl₂•⁻

NB: HO•

Κινητικές διάσπασης σε πόσιμο νερό (ως υπόστρωμα)

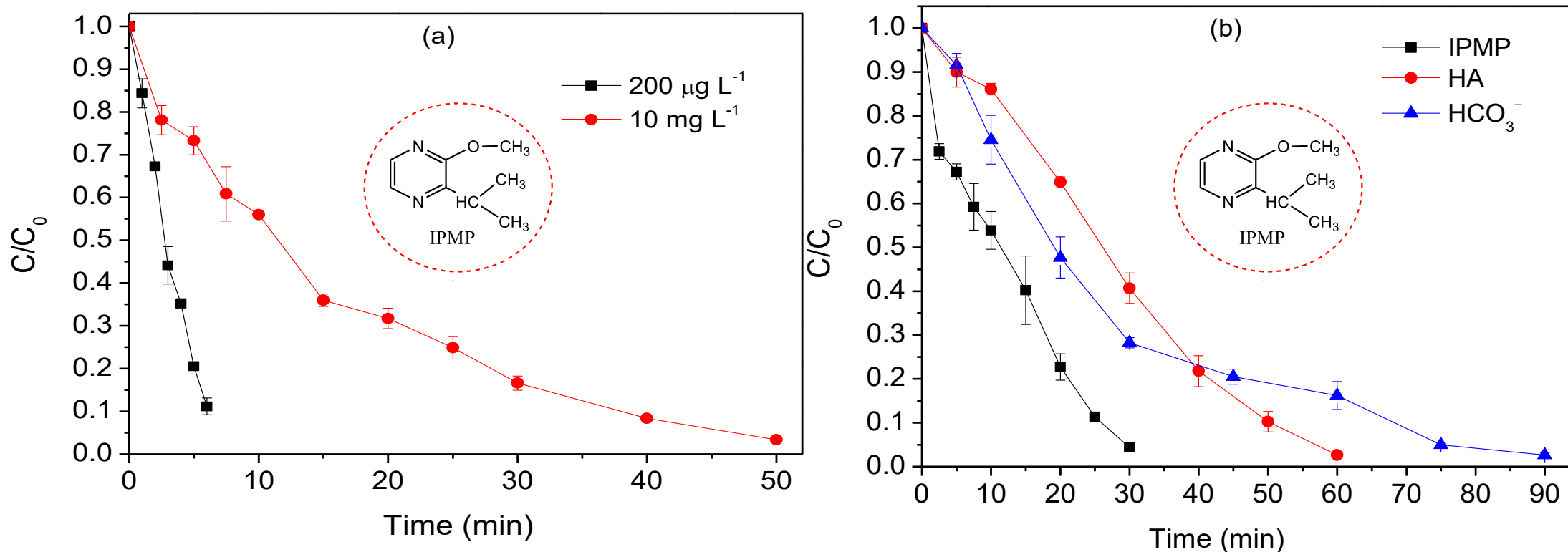
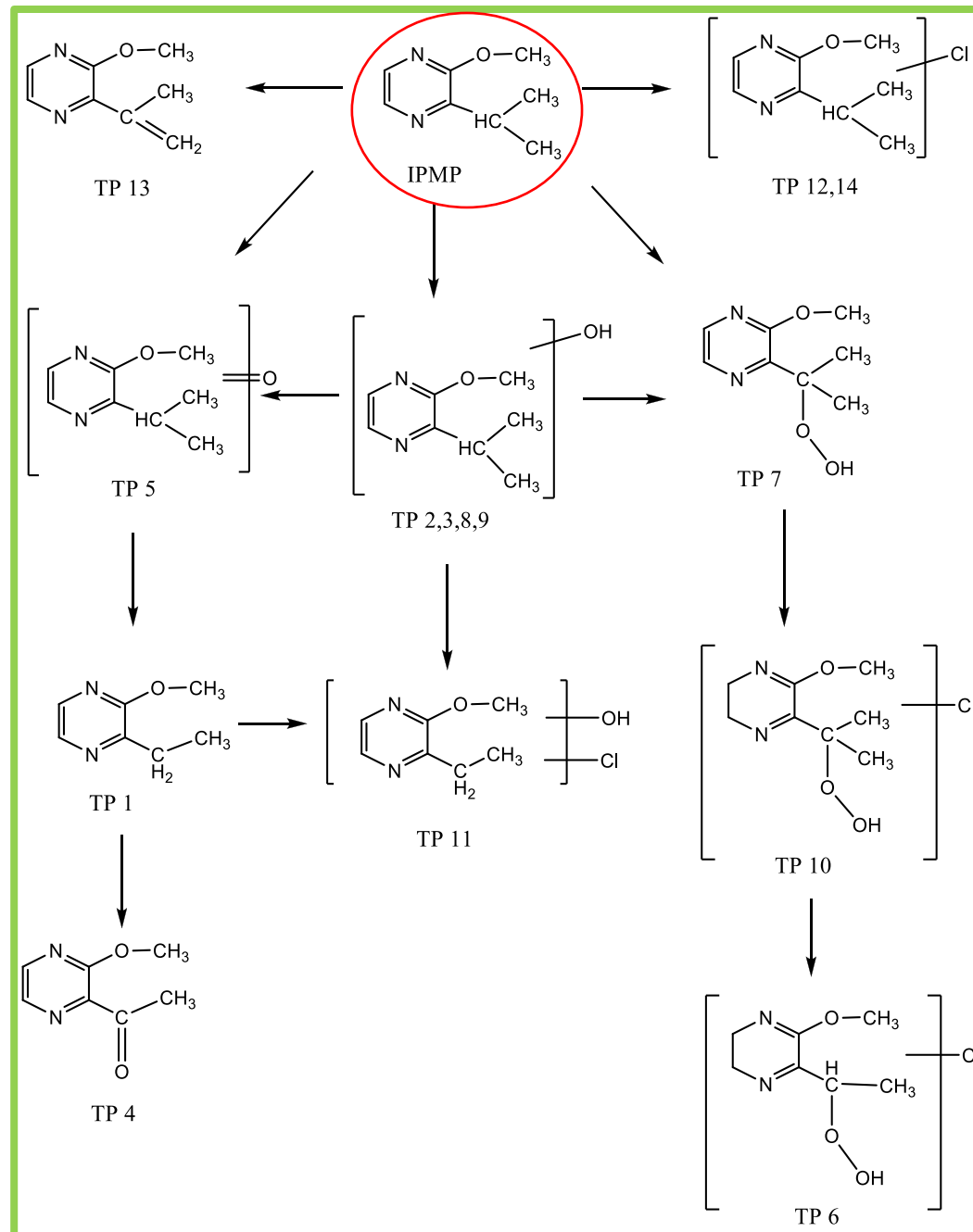


Figure 6. Κινητικό προφίλ διάσπασης της IPMP (a) σε πόσιμο νερό ($[\text{IPMP}]_0 = 200 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Chlorine}]_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$) ($[\text{IPMP}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Chlorine}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$), (b) παρουσία HCO_3^- and HA (humic acid) σε υπερκάθαρο νερό ($[\text{IPMP}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Chlorine}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{HCO}_3^-] = 250 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{HA}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$) (Antonopoulou et al., 2020)

Μηχανισμός Αποικοδόμησης



Μονοπάτια αποικοδόμησης: υδροξυλίωση απομεθυλίωση και διάσπαση του δακτυλίου πυραζίνης.

Η τεχνική GC-MS/MS χρησιμοποιήθηκε επίσης για την ταυτοποίηση αλειφατικών χλωριωμένων TPs που θα μπορούσαν να προκαλέσουν ανησυχία, αλλά κανένα από αυτά δεν ανιχνεύθηκαν.

Ο σχηματισμός τους είναι αμελητέος, κάτω από το LOD των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν. Ταχεία προσβολή τους από HO• και η επακόλουθη υποβάθμισή τους.

(Antonopoulou et al., 2020)

Antonopoulou, M., Ioannidis, N., Kaloudis, T., Triantis, T. M., Hiskia, A. 2020 Kinetic and mechanistic investigation of water taste and odor compound 2-isopropyl-3-methoxy pyrazine degradation using UV-A/Chlorine process. Sc. Total Environ., 732, 138404.

Antonopoulou, M. Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis for the Treatment of Pharmaceutical Industry Wastewaters: A Review. Toxics 2022, 10 (9).

Antonopoulou, M., Liles, A., Spyrou, A., Vlastos, D., Koronaiou, L-A., Lambropoulou, D. 2024 Assessment of UV-C/peroxymonosulfate process for the degradation of parabens mixture: Efficiency under different conditions, transformation pathways and ecotoxicity evolution. Journal of Environmental Chemical Engineering, 12, 2, 112044.

Biń A.K., Sobera-Madej S.,Ozone: Science & Engineering, 34, 136–139, 2012.

Buxton, G.V., Subhani M.S., 1972. Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 2.-Photodecomposition of aqueous solutions of hypochlorite ions. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 68 (0), 958–969.

Guo, K., Wu, Z., Shang, C., Yao, B., Hou, S., Yang, X., Song, W., Fang, J., 2017. Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV/Chlorine Treatment in Simulated Drinking Water. Environ. Sci. Technol. 51 (18), 10431–10439.

Guo, K., Wu, Z., Chen, C., Fang J., 2022. UV/Chlorine Process: An Efficient Advanced Oxidation Process with Multiple Radicals and Functions in Water Treatment. Acc. Chem. Res. 55 (3), 286-297.

Lee, B.C.Y.; Lim, F.Y.; Loh, W.H.; Ong, S.L.; Hu, J., 2021. Emerging Contaminants: An Overview of Recent Trends for Their Treatment and Management Using Light-Driven Processes. *Water*, 13, 2340.

Litter M.I., Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, in *Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2(M), 325-366, 2005.

Oppenländer T., Photochemical Purification of Water and Air, *Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts* Wiley-VCH Verlag, 2003.

Remucal, C.K., Manley, D., 2016. Emerging investigators series: the efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2, 565-579.



Σας ευχαριστώ για την προσοχή σας!!!