

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ p-CBA ΜΕ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΟΖΟΝΙΣΜΟ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ FeOOH ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Σ. Ψάλτου¹, Ε. Καπράρα², Α. Μυλωνά², Μ. Μήτρακας², Α. Ζουμπούλης¹

¹Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ, Τ.Θ. 116, 54124, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Τ.Θ. 472, 54124, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρουσία των αναδυόμενων οργανικών ρύπων (Emerging Organic Contaminants, EOCs) στο υδάτινο οικοσύστημα αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, το οποίο στο μέλλον θα αποκτήσει μεγαλύτερες διαστάσεις. Οι ρύποι αυτοί αφενός μεν είναι δύσκολα βιοαποικοδομήσιμοι, αφετέρου η αποτελεσματική απομάκρυνσή τους δυσχεραίνεται ακόμη περισσότερο εξαιτίας των μικρών συγκεντρώσεών τους (της τάξης ng/L–μg/L) που συνήθως εντοπίζονται στο περιβάλλον. Ως περισσότερο ελπιδοφόρες κατεργασίες για την απομάκρυνση των μικρορύπων αυτών θεωρούνται οι Προηγμένες Τεχνικές Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs). Μεταξύ αυτών είναι ο Ετερογενής Καταλυτικός Οζονισμός (Heterogeneous Catalytic Ozonation), για τον οποίο πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι αποτελεί μια ιδιαίτερα υποσχόμενη και αποτελεσματική διεργασία για την καταστροφή τους. Το σημαντικότερο στοιχείο του καταλυτικού οζονισμού είναι η εύρεση του κατάλληλου υλικού, το οποίο θα λειτουργήσει ως αποδοτικός καταλύτης. Στην παρούσα εργασία δοκιμάστηκαν ως καταλύτες τα υδροξυ-οξείδια του σιδήρου (FeOOH) σβαιρμανίτης, γκαϊτίτης, ακαγκαναϊτής και λεπιδοκροκίτης Α και Β, ύστερα από προ-οζονισμό με σκοπό τη σχετική σταθεροποίησή τους. Ως μικρορύπος χρησιμοποιήθηκε το π-χλωροβενζοϊκό οξύ (p-CBA), το οποίο είναι μια τυπική οργανική ένωση συνήθως χρησιμοποιούμενη σαν μοντέλο σε παρόμοιες μελέτες οζονισμού. Το p-CBA χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της συνεισφοράς των καταλυτών στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου, καθώς δεν αντιδρά με το όζον ($k_{O_3} = 0.15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), ενώ αντιδρά ταχύτατα με τις ρίζες υδροξυλίου ($k_{\cdot OH} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), με την εφαρμογή ασυνεχών εργαστηριακών πειραμάτων ετερογενούς καταλυτικού οζονισμού σε ουδέτερη τιμή pH. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των FeOOH προσδιορίστηκαν πριν και μετά τον οζονισμό τους, καθώς τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν, ότι η απόδοση των υλικών που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στον ετερογενή καταλυτικό οζονισμό είναι άμεσα σχετιζόμενη με τα αντίστοιχα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά. Από τα υλικά που δοκιμάστηκαν, τα καλύτερα αποτελέσματα έδωσε ο γκαϊτίτης σε μορφή σκόνης (με τιμές PZC και IEP, 7,8 και 7,4, αντίστοιχα) με το οποίο η απομάκρυνση του p-CBA έφτασε στο 97% ήδη από το 1 min της αντίδρασης. Αντίθετα, η απόδοση του λεπιδοκροκίτη Β και του σβαιρμανίτη στην απομάκρυνση του p-CBA δεν ξεπερνούσε το 95% στο 3 min της αντίδρασης, ενώ ο ακαγκαινίτης και ο λεπιδοκροκίτης Α δεν παρουσίασαν καταλυτική δράση.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το όζον είναι ένα αποτελεσματικό οξειδωτικό για την επεξεργασία νερού και αποβλήτων, όμως λόγω του ότι δεν αντιδρά με τις αλδεύδες και τα καρβοξυλικά οξέα δεν μπορεί να επιτύχει πλήρη ανοργανοποίηση. Επίσης, οι οξειδωτικές αντιδράσεις του όζοντος είναι σχετικά αργές και εκλεκτικές. Για την άρση αυτών των περιορισμών εφαρμόζονται οι Προχωρημένες Τεχνικές Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs). Μια από αυτές είναι και ο ετερογενής καταλυτικός οζονισμός^[1]. Η διεργασία αυτή στηρίζεται στη διάσπαση του όζοντος και στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($\cdot OH$), οι οποίες είναι πιο ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας από το όζον και αντιδρούν μη εκλεκτικά^[2]. Πολλές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στα υλικά του σιδήρου ως πιθανούς καταλύτες στη διεργασία, επειδή βρίσκονται άφθονα στη φύση, μπορούν να

παραχθούν εύκολα, είναι μη τοξικά και διαθέτουν χαρακτηριστικά, όπως μαγνητικές ιδιότητες (Fe_3O_4) ή υψηλή πυκνότητα ομάδων υδροξυλίων ^[3]. Τα πλεονεκτήματα αυτά σε συνδυασμό με την υψηλή καταλυτική δραστηριότητα τους καθιστούν πολλά υποσχόμενους καταλύτες ^[4,5].

Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας είναι η συσχέτιση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υλικών με την απόδοσή τους στη διεργασία του ετερογενούς καταλυτικού οζονισμού. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες τα υδροξυ-οξειδία του σιδήρου: σβαιρμανίτης, γκαιτίτης, ακαγκαινίτης και λεπιδοκροκίτης A και B για τον καταλυτικό οζονισμό του p-CBA. Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος καταλύτης από αυτούς που χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη έρευνα είναι ο γκαιτίτης ^[6, 7, 8], ενώ υπάρχουν και μερικές μελέτες που χρησιμοποιούν ως καταλύτη τον ακαγκαινίτη ^[9, 10]. Υλικά όπως είναι ο σβαιρμανίτης δεν έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί σε πειράματα ετερογενούς καταλυτικού οζονισμού. Το p-CBA επιλέχθηκε ως πρότυπη ένωση, λόγω της πολύ αργής κινητικής σταθεράς που παρουσιάζει έναντι του όζοντος ($k_{\text{O}_3} < 0.15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), ενώ αντιδρά πολύ γρήγορα με τις ρίζες υδροξυλίου ($k_{\text{OH}} = 5.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) ^[11, 12] με αποτέλεσμα την έμμεση αξιολόγηση της δημιουργίας ριζών υδροξυλίου στα συστήματα του οζονισμού.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το p-CBA καθαρότητας 99% προμηθεύτηκε από τη Sigma Aldrich. Εκτός από το ακετονιτρίλιο και το φωσφορικό οξύ, τα οποία ήταν κατάλληλης καθαρότητας για αναλύσεις στην HPLC, όλα τα υπόλοιπα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας. Για την παρασκευή όλων των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό. Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν τα FeOOH σβαιρμανίτης, ακαγκαινίτης λεπιδοκροκίτης A και B και γκαιτίτης, ύστερα από οζονισμό τους (προ-οζονισμός). Τα πειράματα προσρόφησης, οζονισμού και καταλυτικού οζονισμού ήταν ασυνεχή (batch) και πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται από τους Psaltou et. al. (2018) ^[13]. Το όζον στην υγρή φάση προσδιορίστηκε με τη μέθοδο indigo ^[14]. Το p-CBA προσδιορίστηκε με τη χρήση Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC Thermo) στα 240 nm ^[13]. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι 0,025 μM . Για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων των υδροξυ-οξειδίων χρησιμοποιήθηκε η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD). Η λήψη των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση υδρόψυκτου περιθλασίμετρου της εταιρίας Rigaku, μοντέλο Ultima + με ακτινοβολία λυχνίας Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), εύρος σάρωσης $10-90^\circ$ και χρόνο μέτρησης $0,05^\circ/3\text{s}$. Για τον προσδιορισμό της ολικής ειδικής επιφάνειας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φυσικής ρόφησης του αζώτου (N_2) σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) με την τεχνική BET (Brunauer-Emmett-Teller). Η κατανομή και ο όγκος των πόρων υπολογίστηκε με τη βοήθεια των εξισώσεων Dubinin- Radushkevich και Barret-Joyner-Halenda (BJH). Τα ποσοστά του σιδήρου (Fe%) στα υλικά προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με τη χρήση φλόγας με τη χρήση φασματοφωτόμετρου Perkin Elmer AAnalyst 800. Το σημείο μηδενικού φορτίου (PZC) προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης, ενώ το ισοηλεκτρικό σημείο (IEP) προσδιορίστηκε μέσω του ζ δυναμικού με τη συσκευή Micro-electrophoresis Apparatus Mk II της εταιρίας Rank Brothers Ltd.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

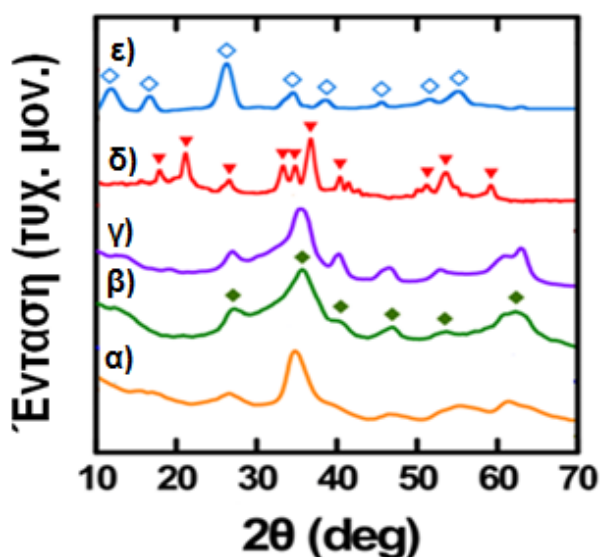
Στα πειράματα της προσρόφησης, του οζονισμού και του καταλυτικού οζονισμού το pH διατηρήθηκε σταθερό στο 7 στο οποίο το p-CBA ($\text{pK}_a = 4,1$) είναι αρνητικά φορτισμένο, ενώ χρησιμοποιήθηκαν 5 διαφορετικοί καταλύτες οι οποίοι έχουν διαφορετικό σημείο μηδενικού φορτίου (PZC) και ισοηλεκτρικό σημείο (IEP) κοντά στο 7. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των οξειδίων του σιδήρου.

Υλικά	Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά							
	PZC	IEP	S_{BET} (m^2/g)	Όγκος πόρων, mL/g	Ακτίνα Πόρων, nm	Fe, wt. %	SO_4^{2-} , wt. %	C_{total} , mmol [OH]/g
Σβαιρμανίτης	3,2	7,2	132	0,104	1,57	45,3	14	1,82
Γκαιτίτης	7,8	7,4	135	0,265	4,1	52	0	0,21
Ακαγκαινίτης	5,2	7,1	230	0,232	1,9	54,2	0	0,62
Λεπιδοκροκίτης Α	4,2	7,3	155	0,232	3	50	8	1,22
Λεπιδοκροκίτης Β	7,9	7,2	226	0,104	0,916	50,2	2,5	0,99

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Αρχικά μελετήθηκε η δομή των 5 διαφορετικών FeOOH με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), για να διαπιστωθεί η επικρατούσα δομή σε κάθε υλικό. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα φάσματα XRD των υλικών αυτών. Τα φάσματα του γκαιτίτη και του ακαγκαινίτη αποτελούνται από πιο καθαρές και οξείες κορυφές συγκριτικά με αυτές των υπόλοιπων υδροξυ-οξειδίων, παρατήρηση που υποδηλώνει ότι τα υλικά αυτά διαθέτουν καλύτερα διαμορφωμένες κρυσταλλικές δομές.



Σχήμα 1. Φάσματα XRD των υδροξυ-οξειδίων του σιδήρου: α) Σβαιρμανίτης (PDF#47-1775), β) Λεπιδοκροκίτης Α (PDF#44-1415), γ) Λεπιδοκροκίτης Β (PDF#44-1415), δ) Γκαιτίτης (PDF#29-0713), ε) Ακαγκαινίτης (PDF#34-1266).

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ p-CBA

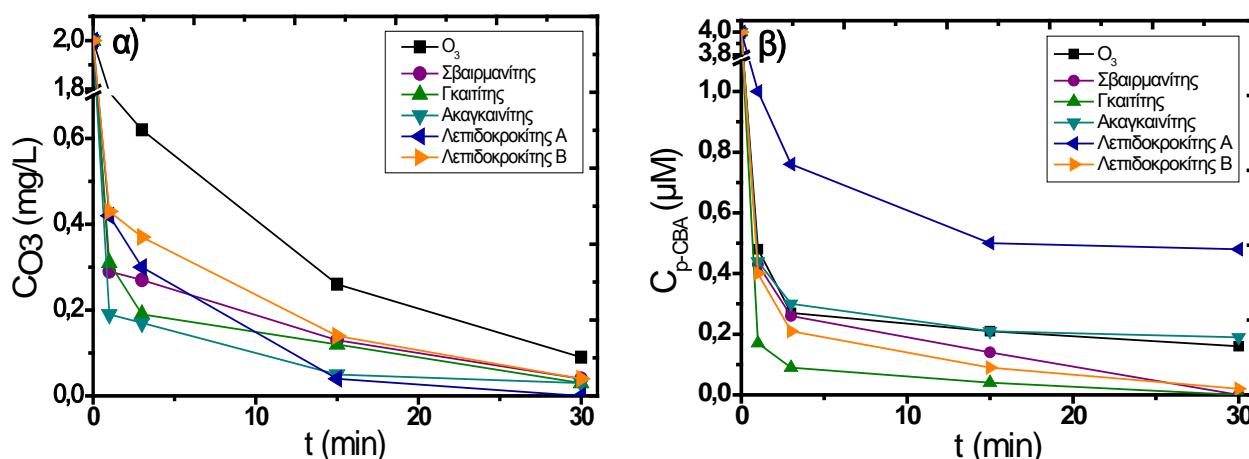
Για να μελετηθεί η επίδραση του καταλυτικού οξονισμού στην απομάκρυνση του p-CBA αρχικά προσδιορίστηκε η προσροφητική ικανότητα των καταλυτών. Στον Πίνακα 2 δίνεται η προσροφητική ικανότητα των υλικών στον μέγιστο χρόνο αντίδρασης (30 min). Μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα παρουσιάζει ο γκαιτίτης (157 $\mu\text{g}/\text{g}$ καταλύτη), ο οποίος διαθέτει το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων. Από την άλλη, ο λεπιδοκροκίτης Α δεν παρουσιάζει καθόλου προσροφητική ικανότητα έναντι το p-CBA σε αντίθεση με τον λεπιδοκροκίτη Β, η οποία οφείλεται στα διαφορετικά φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά. Παρόλο που και τα 5 υλικά έχουν παρόμοιο ισοηλεκτρικό σημείο, το σημείο μηδενικού τους φορτίου είναι διαφορετικό, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1. Το σημείο μηδενικού φορτίου του λεπιδοκροκίτη Α είναι ίσο με το pK_a της ένωσης 4,2 και σε αυτή του την ιδιότητα πιθανώς να οφείλεται η έλλειψη προσροφητικής ικανότητας.

Πίνακας 2. Προσοφητική ικανότητα των FeOOH (0,5 g/L) για το p-CBA ($C_o = 4 \mu\text{M}$) σε χρόνο προσρόφησης 30 min.

Παράμετρος	Σβαιρμανίτης	Γκαϊτίτης	Ακαγκαινίτης	Λεπιδοκροκίτης Α	Λεπιδοκροκίτης Β
q, $\mu\text{g p-CBA/g FeOOH}$	94	157	6	0	50

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΣ ΟΖΟΝΙΣΜΟΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ FeOOH

Στο Σχήμα 2α παρουσιάζεται η κατανάλωση του όζοντος κατά τον απλό οζονισμό και τον καταλυτικό οζονισμό του p-CBA σε pH 7 σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης. Και τα 5 υλικά προωθούν την κατανάλωση του όζοντος σε σχέση με τον απλό οζονισμό. Οι δύο λεπιδοκροκίτες παρουσιάζουν το πιο αργό στάδιο εκκίνησης, όμως κατά το 15 min της αντίδρασης κατανάλωση του όζοντος είναι παρόμοια και για τα 5 υλικά και ξεπερνάει το 92%.



Σχήμα 2. Απομάκρυνση του p-CBA με ετερογενή καταλυτικό οζονισμό α) Κατανάλωση όζοντος, β) Απομάκρυνση του p-CBA. (Συγκέντρωση καταλύτη = 0,5 g/L, συγκέντρωση p-CBA = 4 μM , συγκέντρωση όζοντος = 2 mg/L, pH = 7, T = 23 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$).

Παρόλο που η κατανάλωση του όζοντος αυξάνεται με την προσθήκη στερεού υλικού στο σύστημα του οζονισμού, το ίδιο δε συμβαίνει και στην περίπτωση του μικρορύπου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2β. Μέγιστη απομάκρυνση παρουσιάζει ο γκαϊτίτης, όπου η απομάκρυνση του p-CBA φτάνει το 97% στο 1 min της αντίδρασης. Ο γκαϊτίτης ήταν το υλικό με τη μεγαλύτερη προσοφητική ικανότητα. Το συγκεκριμένο υδροξυ-οξείδιο του σιδήρου έχει ισοηλεκτρικό σημείο 7,4 και σημείο μηδενικού φορτίου 7,8, δηλαδή σε pH 7 είναι σχεδόν ουδέτερα φορτισμένο με αποτέλεσμα να ευνοεί την επαφή του όζοντος με την επιφάνεια του και την παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Αντίστοιχα, ο λεπιδοκροκίτης Β, ο οποίος διαθέτει παρόμοιο ισοηλεκτρικό σημείο και σημείο μηδενικού φορτίου (7,9 και 7,2 αντίστοιχα), ευνοεί και αυτός τη διάσπαση του όζοντος, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3 και μάλιστα σε μεγάλο βαθμό ($k = 0,140 \text{ min}^{-1}$). Η προσοφητική ικανότητα, όμως του λεπιδοκροκίτη Β είναι 68% μικρότερη από του γκαϊτίτη με αποτέλεσμα ο δεύτερος να είναι πιο αποδοτικός στη διεργασία του καταλυτικού οζονισμού (Σχήμα 2β). Η διαφορά αυτή πιθανώς να οφείλεται στο μέγεθος των πόρων τους. Ο γκαϊτίτης έχει 2,5 φορές μεγαλύτερο όγκο πόρων από το λεπιδοκροκίτη και 4,5 φορές μεγαλύτερη ακτίνα. Οι διαφορές στις ιδιότητες αυτές κατά πάσα πιθανότητα είναι υπεύθυνες και για τη διαφορά που παρουσιάζουν τα δύο αυτά υλικά στη διάσπαση του όζοντος. Έρευνες έχουν δείξει ότι το μικρό μέγεθος πόρων ευνοεί την προσρόφηση του όζοντος στη δόμη του υλικού και την επακόλουθη διάσπασή του^[15]. Για τον ίδιο λόγο παρόλο που ο σβαιρμανίτης ενώ έχει σημείο μηδενικού φορτίου 3,2, η κινητική σταθερά του με το όζον είναι 0,080 min^{-1} . Ο όγκος των πόρων

του είναι ίσος με αυτόν του λεπιδοκροκίτη Β και η διάμετρος τους ελαφρώς μεγαλύτερη. Έτσι, παρόλη τη διαφορά που παρουσιάζουν τα δύο αυτά υλικά στο ΡΖC παρουσιάζουν παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης, τα οποία αγγίζουν το 97% στα 15 min της αντίδρασης. Η αύξηση του όγκου των πόρων καθώς και το μικρότερο ισοηλεκτρικό σημείο του ακαγκαινίτη (ΡΖC =5,2) μειώνει την ικανότητά του να διασπάει το όζον και σε συνδυασμό με την αμελητέα προσροφητική του ικανότητα έναντι του p-CBA (Πίνακας 2) παρουσιάζει παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης με αυτά του απλού οζονισμού.

Από την άλλη, η προσθήκη του λεπικροκίτη Α στο σύστημα, όχι μόνο δεν αύξησε τα ποσοστά απομάκρυνσης, αλλά φαίνεται να παρεμποδίζει και την οξείδωση του p-CBA. Στον Πίνακα 3, όπου παρουσιάζονται οι σταθερές κινητικής των υλικών με το όζον απουσία μικρορύπου, φαίνεται ότι ο λεπιδοκροκίτης Α έχει τη δεύτερη μεγαλύτερη σταθερά κινητικής με το όζον ($k = 0,093 \text{ min}^{-1}$). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι ο λεπιδοκροκίτης Α έχει την ικανότητα να διασπάσει το όζον, αλλά αυτό δε συνεπάγεται ότι η διάσπαση οδηγεί στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Το όζον σε αυτήν την περίπτωση πιθανότατα διασπάται σε άλλα οξειδωτικά είδη, τα οποία όμως δεν είναι σε θέση να αποικοδομήσουν το p-CBA. Η διαφορά στα αποτελέσματα τόσο της προσρόφησης, όσο και του καταλυτικού οζονισμού που παρουσιάζουν οι δύο λεπιδοκροκίτες φανερώνει τη μικρή σημασία που διαδραματίζει η δομή του υλικού σε τέτοιου είδους διεργασίες, καθώς και τη σπουδαιότητα των φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών.

Πίνακας 3. Σταθερές κινητικής πρώτης τάξης παράμετρος k (min^{-1}) της αντίδρασης του όζοντος με τους καταλύτες FeOOH απουσία p-CBA. (Συγκέντρωση καταλύτη = 0,5 g/L, συγκέντρωση όζοντος = 2 mg/L, pH = 7, $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$).

k (min^{-1})	O ₃	Σβαιρμανίτης	Γκαϊτίτης	Ακαγκαινίτης	Λεπιδοκροκίτης Α	Λεπιδοκροκίτης Β
	0,037	0,080	0,065	0,059	0,093	0,140

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η συμβολή 5 υδροξυ-οξειδίων του σιδήρου (σβαιρμανίτης, γκαϊτίτης, ακαγκαινίτης, λεπιδοκροκίτης Α και λεπιδοκροκίτης Β) στην απομάκρυνση του p-CBA με την εφαρμογή του ετερογενούς καταλυτικού οζονισμού σε pH 7. Από τους καταλύτες αυτούς πιο αποδοτικός αποδείχθηκε ο γκαϊτίτης, ο οποίος μείωσε τη συγκέντρωση του μικρορύπου σε ποσοστό 97% σε χρόνο αντίδρασης 1 min. Ο γκαϊτίτης ήταν το υλικό με τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, η οποία έφτασε τα 157 μg/g στα 30 min. Από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας εξάγεται το συμπέρασμα ότι τόσο η καταλυτική δράση, όσο και η προσροφητική ικανότητα ενός υλικού εξαρτάται άμεσα από το σύνολο των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων. Μεγάλη επίδραση έχει η φόρτιση της επιφάνειας (ΡΖC και IEP), όπως και το μέγεθος των πόρων από τα οποία εξαρτάται τόσο η διάσπαση του όζοντος, όσο και η προσροφητική ικανότητα των υλικών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Απομάκρυνση του μη-βιοδιασπάσιμου οργανικού φορτίου και μικρορύπων με την εφαρμογή του ετερογενούς καταλυτικού οζονισμού από την εκροή εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων-[Cat-OzoN]», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ 2014-2020), Δράση ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-02397).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. Nawrocki and B. Kasprzyk-hordern, The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, *Applied Catal. B, Environ.*, 99(1–2) (2010) 27–42.
2. B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziótek, and J. Nawrocki, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Appl. Catal. B Environ.*, 46(4) (2003) 639–669.
3. J. Wang and Z. Bai, Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater, *Chem. Eng. J.*, 312 (2017) 79–98.
4. Z. Xiong, B. Lai, Y. Yuan, J. Cao, P. Yang, and Y. Zhou, Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size FeO/O₃ process (mFe⁰/O₃): Optimization, kinetic, performance and mechanism, *Chem. Eng. J.*, 302 (2016) 137–145.
5. H. Yan, W. Chen, G. Liao, X. Li, S. Ma, and L. Li, Activity assessment of direct synthesized Fe-SBA-15 for catalytic ozonation of oxalic acid, *Sep. Purif. Technol.*, 159 (2016) 1–6.
6. M. Sui, L. Sheng, K. Lu, and F. Tian, FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.*, 96(1–2) (2010) 94–100.
7. L. Yuan, J. Shen, Yan P., Zhang J., Wang Z., Zhao S., Chen Z., Catalytic ozonation of 4-chloronitrobenzene by goethite and Fe²⁺-modified goethite with low defects: A comparative study, *J. Hazard. Mater.*, 365 (2019) 744–750.
8. J. Park, H. Choi, and J. Cho, Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (p CBA) during catalytic ozonation, *Water Res.*, 38 (2004) 2285–2292.
9. O. Oputu, M. Chowdhury, K. Nyamayaro, F. Cummings, V. Fester, and O. Fatoki, A novel β-FeOOH/NiO composite material as a potential catalyst for catalytic ozonation degradation of 4-chlorophenol, *RSC Adv.*, 5(73) (2015) 59513–59521.
10. L. Yang, C. Hu, Y. Nie, and J. Qu, Surface acidity and reactivity of β-FeOOH/Al₂O₃ for pharmaceuticals degradation with ozone: In situ ATR-FTIR studies, *Appl. Catal. B Environ.*, 97(3–4) (2010) 340–346.
11. R. Huang, B. Lan, Z. Chen, H. Yan, Q. Zhang, and L. Li, Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid over MCM-41 and Fe loaded MCM-41, *Chem. Eng. J.*, 180 (2012) 19–24.
12. Y. Pi, J. Schumacher, and M. Jekel, The use of para-chlorobenzoic acid (pCBA) as an ozone/hydroxyl radical probe compound, *Ozone Sci. Eng.*, 27(6) (2005) 431–436.
13. S. Psaltou, S. Stylianou, M. Mitrakas, and A. Zouboulis, Heterogeneous Catalytic Ozonation of p-Chlorobenzoic Acid in Aqueous Solution by FeMnOOH and PET, *Separations*, 5(3) (2018) 42.
14. S.L. Clesceri, E.A. Greenberg, R.R. Trussell, Inorganic Nonmetals. In Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 17th Ed. American Public Health Association: Washington, DC, USA, (1989) 162-165. ISBN 0-87553-161-X.
15. B. S. Kim, H. Fujita, Y. Sakai, A. Sakoda, and M. Suzuki, Catalytic ozonation of an organophosphorus pesticide using microporous silicate and its effect on total toxicity reduction, *Water Sci. Technol.*, 46(4–5) (2002) 35–41.