

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ: «ΑΓΡΟΧΗΜΕΙΑ – ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΖΩΙΚΗ ΚΑΙ ΦΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ / ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΑ ΦΥΤΑ»

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΥΔΡΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ ΣΤΗ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΟΥ ΜΕΤRIBUZIN ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΚΟΣΜΑΣ Γ. ΣΕΡΕΛΗΣ Γεωπόνος

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ιωάννινα 2019

ΜΕΛΕΤΉ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΉΣ ΤΩΝ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΥΔΡΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ ΣΤΗ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΟΥ ΜΕΤRIBUZIN ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΟΣΜΑΣ Γ. ΣΕΡΕΛΗΣ Γεωπόνος

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Κωνσταντίνου Ιωάννης (Επιβλέπων)	Καθηγητής,		
	Τμήμα Χημείας,		
	Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων		
2. Βαϊμάκης Τιβέριος	Καθηγητής,		
	Τμήμα Χημείας,		
	Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων		
3. Χελά Δήμητρα	Αναπληρώτρια Καθηγήτρια,		

Τμήμα Χημείας,

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Στην Ολυμπίτσα, στην Πόπη , στο Βασίλη και στον Άλκη

προλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Μελέτη της επίδρασης των βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων στη φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου Metribuzin στα υδατικά διαλύματα», εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή, κυρίου Κωνσταντίνου Ιωάννη.

Σκοπός της παρούσας διατριβής, ήταν να παραχθούν υδροεξανθρακώματα, μέσω υδροθερμικής ανθρακοποίησης, με πρώτη ύλη ξηρή ελαιοπυρήνα, η οποία αφθονεί στη χώρα μας και να συγκριθούν με τα βιοεξανθρακώματα, τα οποία παράγονται με πυρόλυση, όσον αφορά την επίδρασή τους στη φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου Metribuzin, στα υδατικά διαλύματα. Το Metribuzin, λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του, ανιχνεύεται στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, αποτελώντας έτσι σημαντικό οργανικό ρύπο. Η μελέτη της επίδρασης των βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων στη φωτοδιάσπαση του Metribuzin, έδωσε στοιχεία για τη διαχείρισή του μέσω «πράσινων λύσεων», τα οποία μπορούν να αποτελέσουν βάση για περαιτέρω έρευνες.

Θέλω να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στον Καθηγητή, κύριο Κωνσταντίνου Ιωάννη, που με εμπιστεύθηκε, αναθέτοντάς μου το θέμα, με δίδαξε, με καθοδήγησε και μου συμπαραστάθηκε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της μελέτης, είτε στο εργαστήριο είτε στη φάση της συγγραφής, συμβουλεύοντάς με, για τα ερευνητικά βήματα που έπρεπε να ακολουθήσω και λύνοντάς τις απορίες μου. Παρά τις αυξημένες του υποχρεώσεις, ήταν πάντα διαθέσιμος να ασχοληθεί με τους προβληματισμούς μου και να με βοηθήσει να ξεπερνώ, όποια δυσκολία αντιμετώπιζα. Η όλη του στάση με δίδαξε επίσης, πως ένας εκπαιδευτικός της Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσης, όπως εγώ, μπορεί να γίνει καλύτερος δάσκαλος και τον ευχαριστώ γι' αυτό.

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω τον Καθηγητή, κύριο Βαϊμάκη Τιβέριο και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, κυρία Χελά Δήμητρα, για την τιμή που μου έκαναν, να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή της μεταπτυχιακής διατριβής μου και για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Επιπλέον, ευχαριστώ τους υποψήφιους διδάκτορες, κυρίους Κώνστα Παναγιώτη και Μπαϊράμη Φειδία, καθώς και τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες, κυρίες

iii

Κούτσικου Γεωργία και Κόκκοτου Μαργαρίτα, που με βοήθησαν στην προσαρμογή μου στο εργαστήριο και στις οργανολογίες, ως επίσης και για το καλό κλίμα που υπήρχε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας. Σημαντική συνεισφορά στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής, είχε και η καλή συνεργασία, με τα μέλη του εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας. Τους απευθύνω τις ευχαριστίες μου.

Θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ, στην οικογένειά μου και ιδιαιτέρως στη σύζυγό μου Ολυμπία, που με κατανόησε, με στήριξε και με υπόμεινε σε όλη τη διάρκεια αυτής της προσπάθειας. Τους οφείλω επίσης και μια συγγνώμη για το χρόνο που τους στέρησα, όταν ήμουν στο εργαστήριο ή μελετούσα ή ασχολούμουν με τη συγγραφή της διπλωματικής διατριβής.

Όμως, δε μπορούν να διαβάσουν τις ευχαριστίες που τους απευθύνω, για τη σημαντική συμβολή τους στα πρώτα μου βήματα, που κατέληξαν σε αυτή την ερευνητική προσπάθεια, δυο απόντες, που «έφυγαν» και οι δυο, λίγο πριν την ολοκλήρωσή της, οι γονείς μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση του περιβάλλοντος και ιδιαίτερα των υδάτων με οργανικούς ρύπους αποτελεί, σημαντικό πρόβλημα, στη σύγχρονη εποχή και είναι απαραίτητη τόσο η μελέτη της μεταφοράς και των παραγόντων που επιδρούν στην ανθεκτικότητα των ρύπων, όσο και των μεθόδων για την απομάκρυνσή τους. Στην κατεύθυνση αυτή, παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, μελετήθηκε στην η επίδραση των βιοεξανθρακωμάτων και των υδροεξανθρακωμάτων, στη φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου Metribuzin, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στη συμβατική γεωργία, επιφέροντας όμως, λόγω των φυσικογημικών ιδιοτήτων του, σημαντική ρύπανση στα υπόγεια και τα επιφανειακά ύδατα. Η πυρόλυση βιομάζας, μέσω της οποίας παράγονται τα βιοεξανθρακώματα, καθώς και η υδροθερμική ανθρακοποίηση (HTC), που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρούσα έρευνα, για την παραγωγή υδροεξανθρακωμάτων από ξηρή ελαιοπυρήνα, αποτελούν μεθόδους φιλικές προς το περιβάλλον, για την παρασκευή υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αποκατάσταση εδαφών τεγνολογίες προστασίας περιβάλλοντος. και σε Τα υδροεξανθρακώματα χαρακτηρίστηκαν, με τις εξής τεχνικές: θερμική ανάλυση (TA), περίθλαση ακτίνων X(XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ποροσιμετρία N₂. Για την επέκταση, του ήδη καταγεγραμμένου χαρακτηρισμού των βιοεξανθρακωμάτων, πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυσή τους. Η ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως, των υδατικών αιωρημάτων και των υδατικών εκπλυμάτων εξανθρακωμάτων, προκαλεί την παραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου, όπως $\cdot OH$, $^{1}O_{2}$, O_{2} , HO_{2} , $H_{2}O_{2}$, τα οποία επάγουν τη φωτοδιάσπαση του Metribuzin. Από τα πειράματα φωτοδιάσπασης, προέκυψε ότι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου, ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, με εξίσωση $C_t = C_0 e^{-kt}$, όπως και ο ρυθμός άμεσης φωτόλυσής του. Καταγράφηκε μειωμένος ρυθμός φωτοδιάσπασης του ρύπου στα υδατικά αιωρήματα, έναντι του ρυθμού στα αντίστοιχα υδατικά εκπλύματα, που παρασκευάστηκαν από αυτά και για τα δυο είδη εξανθρακωμάτων. Αύξηση ρυθμού φωτοδιάσπασης του Metribuzin, του έναντι του ρυθμού φωτόλυσής του, σημειώθηκε: α) στο αιώρημα βιοεξανθρακώματος με συγκέντρωση 50 mg L^{-1} σε σωματίδια βιοεξανθρακώματος, β) στο αντίστοιχο έκπλυμά του και γ) στα υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος συγκέντρωσης 100 mg L^{-1} και 200 mg L^{-1} . Τα υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος προκάλεσαν μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης του Metribuzin, σε σύγκριση με το ρυθμό φωτόλυσής του. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των παραγόμενων ριζών υδροξυλίου στα υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα εξανθρακωμάτων, υπό ακτινοβόληση προσομοιωμένο με ηλιακό φως $(I = 750 \text{ W m}^{-2})$, με την μέθοδο του 2 – υδρόξυ τερεφθαλικού οξέος έδειξε: α) παρουσία υψηλότερης συγκέντρωσης •ΟΗ στα αιωρήματα, σε σχέση με τα εκπλύματα εξανθρακωμάτων, β) υψηλότερη συγκέντρωση •OH στα αιωρήματα βιοεξανθρακώματος, σε σύγκριση με τα αιωρήματα υδροεξανθρακώματος και γ) υψηλότερη συγκέντρωση •OH στα εκπλύματα υδροεξανθρακώματος, σε σύγκριση με τα εκπλύματα βιοεξανθρακώματος. Η συνεκτίμηση των παραπάνω αποτελεσμάτων με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας, οδήγησε στο συμπέρασμα, ότι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης καθορίζεται κυρίως από τη συνδυαστική επίδραση των δραστικών ειδών οξυγόνου, αλλά και από τη λειτουργία οπτικού φίλτρου, που αναπτύσσουν τα αιωρούμενα σωματίδια εξανθρακώματος και η διαλυμένη οργανική ύλη, η επίδραση της οποίας, στο ρυθμό φωτοδιάσπασης του Metribuzin, μελετήθηκε μέσω της λήψης και της επεξεργασίας των φασμάτων απορρόφησης UV- Vis της διαλυμένης οργανικής ύλης. Η πραγματοποίηση περαιτέρω ερευνών, για τον προσδιορισμό της συνεισφοράς κάθε παράγοντα, θα έδινε τη δυνατότητα για την πληρέστερη κατανόηση του μηχανισμού φωτοδιάσπασης του Metribuzin, εντός υδατικών αιωρημάτων και υδατικών εκπλυμάτων εξανθρακωμάτων, έτσι ώστε να καταστεί δυνατός, ο προσδιορισμός των συνθηκών εκείνων, που οδηγούν στην ταχύτερη αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου, με αποτέλεσμα τον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, που προκαλούνται από τη χρήση του.

A STUDY OF BIOCHARS AND HYDROCHARS EFFECT ON METRIBUZIN HERBICIDE PHOTODEGRADATION IN AQUEOUS SOLUTIONS

Master Thesis

Kosmas G. Serelis

ABSTRACT

The environment pollution and especially the aquatic environment pollution by organic contaminats is a major contemporary problem and it is of great importance to study their transport, their persistence factors as also the contaminats removal methods. Accordingly, in the present thesis, the biochar and hydrochar effect on Metribuzin herbicide photodegradation was studied. Metribuzin is widely used in conventional agriculture but due to its physicochemical properties causes significant pollution of groundwater and surface water. Biochars are generally produced by biomass pyrolysis. Hydrochar was derived by hydrothermal carbonization (HTC) treatment of dried olive pomace. Pyrolysis and HTC are environmentally friendly methods to produce soil remediation materials, as well as environmental protection technologies materials. Hydrochar was characterized by the following techniques: thermal analysis (TA), X- Ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and N₂ porosimetry. In order to extend the already recorded biochar characterization, its thermal analysis was carried out. The char aqueous suspensions and the char aqueous washed solutions under simulated solar light irradiation generate reactive oxygen species such as $\cdot OH$, $^{1}O_{2}$, $O_{2} \cdot ^{-}$, $HO_{2} \cdot , H_{2}O_{2}$ which induce Metribuzin photodegradation. The MBZ photodegradation rate of all experiments follows a first – order degradation curve, $C_t = C_0 e^{-kt}$, as well as its direct photolysis rate. Metribuzin photodegradation rate in char aqueous suspensions was lower than the recorded rate in char aqueous washed solutions. Metribuzin photodegradation rate was higher than its photolysis rate in the following solutions: a) biochar suspension at a concentration particles 50 mg L^{-1} , b) its corresponding washed solution and c) biochar washed solutions at a concentration 100 mg L^{-1} and 200 mg L^{-1} . Metribuzin photodegradation rate in hydrochar aqueous suspensions and washed solutions was lower than Metribuzin photolysis rate. The quantification of hydroxyl

radicals (•OH) produced in aqueous suspensions and washed solutions, under simulated solar light irradiation (I = 750 W m⁻²) by 2 – hydroxyterephthalic acid method indicated a higher hydroxyl radicals concentration in: a) char aqueous suspensions than washed solutions, b) biochar aqueous suspensions than hydrochar aqueous suspensions and c) hydrochar aqueous washed solutions than biochar aqueous washed solutions. Evaluating the results above, as the literature data, it was concluded that the Metribuzin photodegradation rate is co-configured by the combined effect of reactive oxygen species but also the optical filter effect of particulate matter and dissolved organic matter (DOM). The effect of DOM was studied by obtaining and processing its UV-Vis absorbance spectra. In order to determine the contribution of each factor, further researches would allow a more complete understanding of Metribuzin photodegradation mechanism in char aqueous suspensions and char aqueous washed solutions, so that it would be possible to identify the conditions leading to the faster Metribuzin photodegradation, thereby reducing the environmental impact caused by its use.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδα
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1.1 Γενικά περί βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων	1
1.2. Παρασκευή βιοεξανθρακωμάτων	4
1.2.1. Πυρόλυση βιομάζας	5
1.2.2 Είδη πυρόλυσης	8
1.2.3 Αεριοποίηση	12
1.3 Παρασκευή υδροεξανθρακωμάτων	14
1.3.1 Ρόλος του κρίσιμου σημείου του νερού, στην διεργασία της ΗΤC	17
1.3.2 Κρίσιμες παράμετροι διαδικασίας	18
1.3.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας	21
1.3.2.2 Επίδραση του χρόνου παραμονής	23
1.3.2.3 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης	25
1.3.2.4 Επίδραση του pH του νερού	26
1.3.2.5 Επίδραση της αναλογίας βιομάζας – νερού (B/W)	28
1.4 Ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων	31
1.4.1 Φυσικός και χημικός χαρακτηρισμός των βιοεξανθρακωμάτων	32
1.4.2 Φωτοχημικές ιδιότητες των εξανθρακωμάτων	39
1.4.2.1 Φωτοδιάσπαση	39
1.4.2.2 Μηχανισμός σχηματισμού PFRs κατά την πυρόλυση	44
1.4.2.3 Μηχανισμός σχηματισμού PFRs κατά την HTC	45
1.4.2.4 Πηγές των ROS σε υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος ή	
βιοεξανθρακώματος και καταλυτική δράση αυτών	46
1.5 Εφαρμογές βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων	50

1.6 Σύγκριση βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων	55
1.7 Metribuzin	57
1.8 Πυρηνόξυλο	60
2. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	62
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	65
3.1 Πρότυπες ενώσεις – Διαλύτες – Αντιδραστήρια – Αέρια – Υλικά	65
3.1.1 Πρότυπες ενώσεις	65
3.1.2 Διαλύτες	65
3.1.3 Αντιδραστήρια	65
3.1.4 Αέρια	65
3.1.5 Υλικά	65
3.2 Σκεύη – Συσκευές – Αναλυτικά όργανα	66
3.2.1 Σκεύη	66
3.2.2 Συσκευές	67
3.2.3 Αναλυτικά όργανα	67
3.3 Μέθοδοι	68
3.3.1 Διεργασία υδροθερμικής ανθρακοποίησης (HTC)	68
3.3.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού των εξανθρακωμάτων	76
3.3.2.1 Θερμική ανάλυση (Thermal Analysis, TA)	77
3.3.2.2 Περίθλαση ακτίνων X (X – Ray Diffraction, XRD)	78
3.3.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy,	
SEM)	78
3.3.2.4 Ποροσιμετρία αζώτου (N ₂ porosimetry)	79
3.3.3 Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων Metribuzin και υδατικών	
αιωρημάτων εξανθρακωμάτων	79

3.3.4 Παρασκευή υδατικών εκπλυμάτων εξανθρακωμάτων	81
3.3.5 Πειράματα φωτοδιάσπασης	82
3.3.6 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Metribuzin με Υγρή	
χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid	
Chromatography, HPLC)	85
3.3.7 Παρακολούθηση της φωτολυτικής αποδόμησης του Metribuzin και της	
οργανικής ύλης με φασματοφωτομετρία	88
3.3.8 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης •ΟΗ που παράγονται κατά την	
ακτινοβόληση με χρήση της φθορισμομετρικής μεθόδου του	
2 – υδρόξυ τερεφθαλικού οξέος	90
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	93
4.1 Χαρακτηρισμός του βιοεξανθρακώματος	93
4.1.1 Ποροσιμετρία αζώτου	93
4.1.2 Περίθλαση ακτίνων Χ	94
4.1.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	95
4.1.4 Θερμική Ανάλυση	95
4.2 Χαρακτηρισμός του υδροεξανθρακώματος	98
4.2.1 Θερμική Ανάλυση	98
4.2.2 Περίθλαση ακτίνων Χ	101
4.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	103
4.2.4 Ποροσιμετρία αζώτου	104
4.3 Προσρόφηση του Metribuzin εντός υδατικών αιωρημάτων	
βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος	105
4.4 Φωτοδιάσπαση του Metribuzin σε υδατικά αιωρήματα και υδατικά	
εκπλύματα βιοεξανθρακώματος	108

4.5 Μεταβολή του φάσματος απορρόφησης UV-Vis του Metribuzin και της	
διαλυμένης οργανικής ύλης (DOM) σε υδατικά εκπλύματα	
βιοεξανθρακώματος	114
4.6 Προσδιορισμός των ριζών υδροξυλίου που παράγονται από τα υδατικά	
εκπλύματα και υδατικά αιωρήματα βιοεξανθρακώματος, υπό ακτινοβόληση	117
4.7 Φωτοδιάσπαση του Metribuzin εντός υδατικών αιωρημάτων και υδατικών	
εκπλυμάτων υδροεξανθρακώματος	122
4.8 Μεταβολή του φάσματος απορρόφησης UV-Vis του Metribuzin και της	
διαλυμένης οργανικής ύλης (DOM) σε υδατικά εκπλύματα	
υδροεξανθρακώματος	131
4.9 Προσδιορισμός των ριζών υδροξυλίου που παράγονται από τα υδατικά	
εκπλύματα και υδατικά τα αιωρήματα υδροεξανθρακώματος, υπό	
ακτινοβόληση	137
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	141
6. ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	145
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	147

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Γενικά περί βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων

Τα βιοεξανθρακώματα (biochars), προέρχονται από βιολογικά υπολείμματα, τα οποία επεξεργάζονται θερμικά, υπό περιορισμένη παρουσία ή απουσία οξυγόνου (Beesley et al. 2011), δηλαδή παράγονται με την πυρόλυση της βιομάζας (Basu 2018, Maschio et al. 1992, Yaman 2004), με αποτέλεσμα να λαμβάνεται ένα πορώδες υλικό (Beesley et al. 2011, Paz-Ferreiro et al. 2014), που χαρακτηρίζεται από μικρή πυκνότητα (Beesley et al. 2011, Tan et al. 2017), αλλά από υψηλή συγκέντρωση σε άνθρακα (Beesley et al. 2013).

Το βιοεξανθράκωμα μπορεί επίσης να οριστεί, ως ξυλάνθρακας (κάρβουνο), που προήλθε από την πυρόλυση βιομάζας, ο οποίος αν ενσωματωθεί στο έδαφος, μπορεί να λειτουργήσει ως εδαφοβελτιωτικό συστατικό. Γι' αυτό το λόγο, αναφέρεται και ως : «κάρβουνο για εφαρμογή σε εδάφη» (Verheijen et al. 2010).

Η βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, των απόβλητων και των υπολειμμάτων βιολογικής προέλευσης, της γεωργίας (συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών) της δασοκομίας και της σχετικής με αυτήν βιομηχανία, συμπεριλαμβανομένων της αλιείας και των υδατοκαλλιεργειών, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων (Ε.C. 2009).

Η βιομάζα που παράγεται από τα πράσινα φυτά, τα οποία μέσω της λειτουργίας της φωτοσύνθεσης μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε φυτικό υλικό, περιλαμβάνει όλη την χερσαία και την υδρόβια βλάστηση. Θεωρείται ως οργανικό υλικό, στο οποίο η ηλιακή ενέργεια αποθηκεύεται σε χημικούς δεσμούς. Όταν οι δεσμοί αυτοί, που έχουν αναπτυχθεί μεταξύ γειτονικών μορίων άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου, διασπώνται μέσω της διαδικασίας της πέψης, της καύσης ή της αποσύνθεσης, η ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στις χημικές ενώσεις απελευθερώνεται. Η βιομάζα υπήρξε πάντα για την ανθρωπότητα, μια σημαντική πηγή ενέργειας και θεωρείται ότι συνεισφέρει στην παγκόσμια ενέργεια σε ποσοστό 10-14% (McKendry 2002).

Η βιομάζα, ουσιαστικά, είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται για οργανικά υλικά, τα οποία προέρχονται από οργανισμούς, οι οποίοι αποθηκεύουν ενέργεια εντός αυτών, κυρίως με την μορφή ενώσεων του άνθρακα. Ο άνθρακας αυτός, ενώ αποσυντίθεται εύκολα στη φύση, αποθηκεύεται «μόνιμα», για χρονικό διάστημα

μεγαλύτερο των εκατό ετών, ως βιοεξανθράκωμα (biochar), το οποίο έχει δημιουργηθεί μετά από θερμοχημική επεξεργασία, όπως η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η ανθρακοποίηση (Leng et al. 2019).

Η ακολουθούμενη ονοματολογία για τα βιοεξανθρακώματα και τους σχετικούς με αυτά όρους, έχει ως εξής:

α) Οι Joseph et al. (2010), ορίζουν το βιοεξανθράκωμα σαν: «ένα στερεό υλικό, πλούσιο σε άνθρακα, που παράγεται με θέρμανση βιομάζας, σε ένα περιβάλλον με περιορισμένη συγκέντρωση οξυγόνου, το οποίο προορίζεται να προστεθεί στο έδαφος, ως μέσο ενσωμάτωσης άνθρακα και για να διατηρήσει ή να βελτιώσει τις ιδιότητές του εδάφους».

Το βιοεξανθράκωμα δηλαδή, είναι το στερεό προϊόν πυρόλυσης, το οποίο παράγεται για να αξιοποιηθεί στην περιβαλλοντική διαχείριση. Κατά τον IBI (International Biochar Initiative, Διεθνής Πρωτοβουλία για το Βιοεξανθράκωμα) (2013) (Lehman & Joseph 2015), το βιοεξανθράκωμα καθορίζεται σαν: «ένα στερεό υλικό που λαμβάνεται από την θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας, σε περιβάλλον περιορισμένου οξυγόνου. Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο του ή σαν επιμέρους συστατικό άλλου προϊόντος, ως μέσο για την βελτίωση του εδάφους. Πρόκειται ουσιαστικά, για έναν πόρο βελτίωσης της αποδοτικότητας του εδάφους ή και της προστασίας του περιβάλλοντος έναντι ιδιαίτερων ρύπων. Αποτελεί επίσης μια οδό για τη μείωση των «αερίων θερμοκηπίου»».

Ουσιαστικά αυτό που διαφοροποιεί το βιοεξανθράκωμα από τον ξυλάνθρακα (charcoal) και τα άλλα συναφή με αυτόν υλικά, είναι η χρήση που πρόκειται να έχει, καθώς το biochar παράγεται με σκοπό να εφαρμοστεί στο έδαφος ως προσροφητικό υλικό και ως μέσο απομείωσης ρύπων ή για να χρησιμοποιηθεί στην ευρύτερη διαχείριση του περιβάλλοντος ενώ ο ξυλάνθρακας, τυπικά δεν παράγεται για να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση προβλημάτων του εδάφους αλλά αξιοποιείται ως καύσιμο για παραγωγή θερμότητας. Σε πολλές περιπτώσεις οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος ταυτίζονται με τις ιδιότητες του ξυλάνθρακα, όπως π.χ. το ενεργειακό περιεχόμενο, αλλά υπάρχουν πολλά είδη βιοεξανθρακώματος που δεν μπορούν εύκολα να υποστούν καύση (Lehman & Joseph 2015, Steiner et al. 2010).

Για να αναγνωριστεί το προϊόν ως βιοεξανθράκωμα, σύμφωνα με τον IBI (2013) (Lehman & Joseph 2015) πρέπει να έχει συγκεκριμένες ιδιότητες που σχετίζονται μεταξύ τους, όσον αφορά τις τιμές τους (π.χ. η τιμή της αναλογίας υδρογόνου - οργανικού άνθρακα (H/C_{org}) να σχετίζεται με το μέγεθος του φορτίου και επομένως

με την ανοργανοποίηση ρύπων στο έδαφος) και να είναι ασφαλές υλικό (π.χ. η τιμή της συγκέντρωσης του υλικού σε βαρέα μέταλλα, πρέπει να βρίσκεται κάτω από συγκεκριμένα ανώτατα όρια) (Lehman & Joseph 2015).

β) Το υδροεξανθράκωμα (hydrochar), είναι το στερεό προϊόν, που προκύπτει από τη διαδικασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης (Hydrothermal Carbonization, HTC) (Román et al. 2012) και διακρίνεται σαφώς από το βιοεξανθράκωμα εξαιτίας της διαδικασίας παραγωγής του και των ιδιοτήτων του. Το υδροεξανθράκωμα συγκρινόμενο με το βιοεξανθράκωμα, έχει υψηλότερη αναλογία υδρογόνου-άνθρακα (H/C) αλλά χαμηλότερη αρωματικότητα καθώς περιέχει ελάχιστες ή καθόλου δομές αρωματικού δακτυλίου (Lehman & Joseph 2015).

γ) Το Πυρογενές Ανθρακούχο Υλικό (Pyrogenic Carbonaceous Material, PCM), εισήχθη σαν όρος «ομπρέλα», για όλα τα υλικά που παράγονται με θερμοχημική μετατροπή και περιέχουν οργανικό άνθρακα, όπως είναι ο ξυλάνθρακας ή κάρβουνο (charcoal), το βιοεξανθράκωμα (biochar), το εξανθράκωμα (char) (Xiao & Pignatello 2014), ο μαύρος άνθρακας (black carbon), η αιθάλη (soot) και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon) (Lehman & Joseph 2015).

δ) Ο ξυλάνθρακας ή κάρβουνο (charcoal), παράγεται με θερμοχημική μετατροπή από την βιομάζα (κυρίως χρησιμοποιείται ξύλο αλλά όχι αποκλειστικά), με σκοπό την παραγωγή ενέργειας και καύσιμης ύλης (Lehman & Joseph 2015). Σε ερευνητικό επίπεδο, ο ξυλάνθρακας μπορεί να αξιοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ηλικίας και της χημείας του άνθρακα των επιφανειακών εδαφών (Krull et al. 2006). Αν ο ξυλάνθρακας ή οποιοδήποτε εξανθράκωμα, υποστεί οποιαδήποτε επεξεργασία με στόχο την ενεργοποίηση του , περιγράφεται με τον όρο «ενεργός άνθρακας» (activated carbon) (Lehman & Joseph 2015).

ε) Ο ενεργός άνθρακας (activated carbon), υποδηλώνει ένα πυρογενές ανθρακούχο υλικό (PCM), που έχει υποστεί ενεργοποίηση, τροποποίηση ή αύξηση της επιφάνειάς του, για παράδειγμα με τη χρήση ατμού (Molino et al. 2018) ή με την πρόσθεση σε αυτό, χημικών ουσιών (Danish et al. 2018). Χρησιμοποιείται σε διεργασίες διαχωρισμού ή διήθησης, καθώς παρουσιάζει υψηλή προσροφητική ικανότητα (Sohi et al. 2009). Χρησιμοποιείται μερικές φορές, στην αποκατάσταση εδαφών, καθώς και σε εξειδικευμένα πειράματα που αφορούν το έδαφος. Όπως και στην περίπτωση του PCM, η λέξη «άνθρακας», στον όρο «ενεργός άνθρακας», αναφέρεται στο κυρίαρχο συστατικό του υλικού καθώς σε αυτό περιέχονται και άλλα είδη ατόμων εκτός των ατόμων άνθρακα (Lehman & Joseph 2015).

στ) Ο όρος «μαύρος άνθρακας» (black carbon), χρησιμοποιείται εκτεταμένα, στην επιστημονική βιβλιογραφία που αφορά την ατμόσφαιρα, το περιβάλλον, την γεωλογία και την εδαφολογία, για το πυρογενές ανθρακούχο υλικό (PCM), που έχει διασκορπιστεί στο περιβάλλον από τις πυρκαγιές και την καύση ορυκτών καυσίμων (Lehman & Joseph 2015). Παραδείγματος χάριν, καταγράφεται για τα εδάφη του Κεντρικού Αμαζονίου, τα οποία ονομάζονται «Terra Preta de Indio», δηλαδή «σκοτεινή γή», τα οποία λόγω φυσικών αλλά ανεξέλεγκτων πυρκαγιών που έχουν συμβεί κατά το παρελθόν, περιέχουν αυξημένες ποσότητες άνθρακα με την μορφή «μαύρου άνθρακα» (Glaser & Birk 2012, Lai et al. 2013).

ζ) Η αιθάλη (shoot), είναι προϊόν συμπύκνωσης και ουσιαστικά είναι ένα δευτερεύον πυρογενές ανθρακούχο υλικό (PCM). Τα εξανθρακώματα, οι ξυλάνθρακες, τα βιοεξανθρακώματα, ο μαύρος άνθρακας (και σε περιορισμένη έκταση ο ενεργός άνθρακας) μπορεί να περιέχουν αιθάλη, αλλά και η αιθάλη επίσης μπορεί να αναγνωρισθεί σαν διακριτό συστατικό, το οποίο προέκυψε από διεργασίες συμπύκνωσης αερίων καύσης (Lehman & Joseph 2015).

η) Η τέφρα (ash), λειτουργικά, ορίζεται σαν το κλάσμα της βιομάζας μετά την καύση ή την ανθρακοποίηση της, σύμφωνα με το ASTM DI1762-84 και τυπικά περιέχει, ανόργανα οξείδια και ανθρακικά άλατα. Ο όρος «τέφρα» (ash), δεν πρέπει κανονικά να περιγράφει το στερεό υπόλειμμα της καύσης, το οποίο συνήθως περιέχει και υπολείμματα οργανικού άνθρακα (Lehman & Joseph 2015).

1.2 Παρασκευή βιοεξανθρακωμάτων

Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι παραγωγής βιοεξανθρακωμάτων, είναι η πυρόλυση και η αεριοποίηση. Η πυρόλυση και η αεριοποίηση διαφοροποιούνται μεταξύ τους σε σχέση με τη θερμοκρασία και την ποσότητα του οξυγόνου στον αντιδραστήρα. Η πυρόλυση πραγματοποιείται συνήθως σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 300 έως 600 °C, απουσία οξυγόνου, ενώ η αεριοποίηση λαμβάνει χώρα γύρω στους 800 – 900 °C, με παρουσία μικρών ποσοτήτων οξυγόνου (Basu 2018, Mohan et al. 2006, Severy et al. 2018).

1.2.1 Πυρόλυση βιομάζας

Η πυρόλυση της βιομάζας, ορίζεται ως η θερμική επεξεργασία βιομάζας, απουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα την παραγωγή στερεών προϊόντων (char), υγρών προϊόντων πίσσας (tar) και ελαίου, καθώς και αερίων προϊόντων (Basu 2018, Maschio et al. 1992, Yaman 2004).

Σε αντίθεση με τις άλλες θερμικές επεξεργασίες στερεών υλικών (όπως των στερεών απορριμμάτων), κατά τις οποίες η μετατροπή της πρώτης ύλης σε στερεά, υγρά και αέρια προϊόντα λαμβάνει χώρα με απελευθέρωση ενέργειας, με την μορφή θερμότητας, στην πυρολυτική διεργασία απορροφάται ενέργεια, η οποία προσφέρεται από εξωτερική πηγή ενέργειας, προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι ενδόθερμες αντιδράσεις της πυρόλυσης (Βαγενάς 2003), οδηγώντας έτσι στην παραγωγή πυκνών ενεργειακά προϊόντων (Maschio et al. 1992).

Η χρήση βιομάζας, σαν πρώτη ύλη στην πυρόλυση, βασίζεται στο ότι οι περισσότερες οργανικές ενώσεις που περιέχονται στην βιομάζα, δεν είναι θερμικά σταθερές, και επομένως αν θερμανθούν απουσία οξυγόνου, διασπώνται μέσω συνδυασμού αντιδράσεων διάσπασης και συμπύκνωσης υδρογονανθράκων, και μπορούν να παραχθούν έτσι στερεά, υγρά και αέρια κλάσματα, τα οποία είναι: α) ένα ρεύμα αερίου, που κυρίως περιέχει υδρογόνο, μεθάνιο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα. Τα υπόλοιπα συστατικά του ρεύματος αερίου ποικίλουν ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στην πυρολυτική διεργασία, β) ένα υγρό κλάσμα, το οποίο αποτελείται από πίσσα και περιέχει μεταξύ άλλων οξικό οξύ, ακετόνη, μεθανόλη και πολύπλοκους οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες και γ) ένα στερεό κλάσμα που περιέχει σχεδόν μόνο άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Το στερεό αυτό κλάσμα είναι αδρανές, δηλαδή μη αναφλέξιμο (Βαγενάς, 2003). Παραδείγματος χάριν η αντίδραση πυρόλυσης της κυτταρίνης είναι η εξής:

 $3(C_6H_{10}O_5) \rightarrow 8H_2O + C_6H_8O + 2CO + 2CO_2 + CH_4 + H_2 + 7C$

Η κατανομή των κλασμάτων ποικίλει, ανάλογα με την θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η πυρόλυση (Βαγενάς, 2003).

Το είδος των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά την πυρόλυση εξαρτάται από την θερμοκρασία πυρόλυσης (Πίνακας 1).

Θερμοκρασία (°C)	Αντίδραση		
<120	Ξήρανση		
έως 250	Διάσπαση νερού και διοξειδίου του άνθρακα		
έως 350	Έκλυση μεθανίου και ομοίων ενώσεων		
έως 380	Έναρξη εξανθρακοποίησης		
έως 400	Διάσπαση δεσμών των ενώσεων C-O και C-N		
έως 600	Μετατροπή πισσασφάλτου σε βαρύ λάδι και παράγωγα βενζολίου		
>600	Αρωματοποίηση π.χ. σχηματισμός βενζολίου		

Πίνακας 1: Αντιδράσεις πυρόλυσης (Haberle 2010).

Η πυρόλυση σαν διαδικασία, καταγράφεται από την εποχή της αρχαίας Αιγύπτου, όπου με αυτήν παραγόταν ένα είδος πίσσας, το οποίο χρησιμοποιείτο στη μόνωση των πλοίων αλλά και σαν υλικό ταρίχευσης (Mohan et al. 2006).

Η παραλαβή ξυλάνθρακα, μέσω της πυρόλυσης του ξύλου, γινόταν κατά την προβιομηγανική εποχή, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί το κάρβουνο που παραγόταν, στην παραλαβή σιδήρου από τα σιδηρομεταλλεύματα. Στα πρώτα χρόνια εφαρμογής της μεθόδου δημιουργούνταν ειδικές κατασκευές (κυψέλες), όπου μέσω διαδικασίας αργής πυρόλυσης, προέκυπτε από τη βιομάζα που τοποθετείτο, εντός των κυψελών, ξυλάνθρακας (κάρβουνο). Η πρακτική συνεχίστηκε, έως ότου σταμάτησε να γρησιμοποιείται κάρβουνο που προεργόταν από ξύλο, καθώς αντικαταστάθηκε στην παραγωγή σιδήρου, από φθηνό κάρβουνο, που εξορυσσόταν από υπόγεια ορυχεία. Η σύγχρονη πετροχημική βιομηχανία, οφείλει την ύπαρξή της, σε μια εφεύρεση που έγινε προκειμένου να παραχθεί κηροζίνη, μέσω πυρόλυσης. Το 1840, ένας φυσικός, ο Abraham Gesner, στο Χάλιφαξ του Καναδά, ξεκίνησε να ερευνά για ένα καθαρότερο ορυκτέλαιο, το οποίο θα χρησιμοποιείτο ως καύσιμο, για να αντικαταστήσει το έλαιο από το λίπος της φάλαινας, το οποίο ήταν το κύριο καύσιμο που ήταν σε χρήση στην ανατολική ακτή των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής καθώς και στον Καναδά, στις ακτές του Ατλαντικού. Προσεκτικά, απόσταξε μερικά κομμάτια κάρβουνου, σε θερμοκρασία 427 °C, καθαρίζοντας το προϊόν που προέκυψε χρησιμοποιώντας θειικό οξύ και ασβέστιο και κατόπιν προχώρησε σε επαναπόσταξη. Ο Gesner, παρήγαγε τότε, αρκετές ουγγιές καθαρό υγρό. Όταν το υγρό αυτό κάηκε σε μια λάμπα λαδιού, παρήχθη ένα καθαρό και λαμπερό φώς, πολύ ανώτερο από το σκιερό φώς που παραγόταν με την καύση του ελαίου φάλαινας. Το υγρό αυτό ονομάστηκε από τον Gesner, κηροζίνη (kerosene), από τις ελληνικές λέξεις για τον κηρό και το έλαιο. Αργότερα το 1850, όταν αργό πετρέλαιο ξεκίνησε να κυκλοφορεί στην Πενσυλβανία και το Οντάριο, ο Gesner παρήγαγε κηροζίνη από αυτό. Η εφεύρεση της κηροζίνης, το πρώτο υγρό μεταφερόμενο καύσιμο, επέφερε πραγματική η οποία ήταν επανάσταση στην τεχνολογία του φωτισμού. Η κηροζίνη εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ως καύσιμο παραγωγής φωτός στα πιο απομακρυσμένα μέρη του κόσμου. Η χρήση της κηροζίνης επίσης, επέδρασε θετικά επίσης στην οικολογική ισορροπία του πλανήτη, καθώς μειώθηκε η χρήση λίπους φάλαινας. Για παράδειγμα το 1846 δραστηριοποιούνταν 730 πλοία στο κυνήγι της φάλαινας, προκειμένου να καλυφθεί η τεράστια ζήτηση για λίπος φάλαινας. Μέσα σε λίγα χρόνια μετά την εφεύρεση της κηροζίνης, το κυνήγι της φάλαινας μειώθηκε σημαντικά και μόνο λίγα πλοία πλέον, ασχολούνταν με αυτό. Έτσι οι φάλαινες σώθηκαν από πιθανή εξαφάνιση (Basu 2018).

Η πυρόλυση βιομάζας, στην πορεία των ετών, έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή στερεών, υγρών και αερίων καυσίμων, ως επίσης διαλυτών και άλλων χημικών προϊόντων, με σκοπό την εμπορική τους εκμετάλλευση (Bernardo et al. 2010, Yaman 2004).

Οι διεργασίες που συμβαίνουν κατά την πυρόλυση, είναι οι εξής: α) μεταφορά θερμότητας από μια πηγή θερμότητας, για να ανέβει η θερμοκρασία εντός του καυσίμου ή γενικά του υποστρώματος, β) λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας που επιτεύχθηκε, λαμβάνει χώρα, έναρξη των πρωτογενών αντιδράσεων πυρόλυσης με αποτέλεσμα την απελευθέρωση πτητικών ενώσεων και την αρχή του σχηματισμού εξανθρακωμάτων, γ) η ροή θερμών πτητικών συστατικών προς ψυχρά στερεά συστατικά, έχει ως αποτέλεσμα, την μεταφορά θερμότητας μεταξύ των θερμών πτητικών συστατικών και του ψυχρού μη πυρολυμένου καυσίμου, δ) η συμπύκνωση ορισμένων πτητικών συστατικών στα ψυχρότερα μέρη του καυσίμου, ακολουθείται από δευτερεύουσες αντιδράσεις, που μπορούν να παράγουν πίσσα, ε) οι αυτοκαταλυτικές δευτερογενείς αντιδράσεις, συμβαίνουν ταυτόχρονα με τις πρωτογενείς πυρολυτικές αντιδράσεις και ουσιαστικά ανταγωνίζονται μεταξύ τους, στ) αναλόγως της θερμοκρασίας, του χρόνου

ανασχηματισμός, αντιδράσεις αναμόρφωσης υδρατμών, ανασυνδυασμού ριζών και αφυδατώσεις (Mohan et al. 2006).

1.2.2 Είδη πυρόλυσης

Η διεργασία της πυρόλυσης, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας, διακρίνεται στις εξής κατηγορίες: 1) αργή ή συμβατική πυρόλυση, 2) ταχεία πυρόλυση και 3) ακαριαία πυρόλυση (Maschio et al. 1992, Kołodyńska et al. 2016, Yanik et al. 2007).

 Η αργή πυρόλυση αφορά την θέρμανση της βιομάζας σε χαμηλές έως μέτριες θερμοκρασίες (450 έως 650 °C), απουσία οξυγόνου, με ταυτόχρονη παραλαβή του αερίου κλάσματος (syngas) που παράγεται (Gómez et al. 2014, Sohi et al. 2009).

Το αέριο κλάσμα ή αέριο σύνθεσης (syngas) είναι το μη συμπυκνωμένο τμήμα των ατμών πυρόλυσης. Είναι ένα μείγμα CO, H₂, CO₂, C₂H₄, C₃H₆ και άλλων αερίων υδρογονανθράκων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο φυσικού αερίου για θέρμανση και για την παραγωγή ηλεκτρισμού, μέσω αεριοστροβίλου ή ατμοστροβίλου (Sohi et al. 2009) καθώς και σαν αντιδραστήριο σε πολλές χημικές διεργασίες σύνθεσης (Song & Guo 2012). Εναλλακτικά το αέριο σύνθεσης μπορεί να καθαριστεί μέσα από μια ακολουθία διεργασιών, που περιλαμβάνουν πρόσθετες αντιδράσεις αναμόρφωσης για να αποδώσει κυρίως υδρογόνο (50%) (Bargigli et al. 2004), διοξείδιο του άνθρακα (30%), άζωτο (15%), μεθάνιο (5%) και υδρογονάνθρακες μικρότερου μοριακού βάρους καθώς και ένα μικρό ποσοστό μονοξειδίου του άνθρακα (Sohi et al. 2009).

Η πρώτη ύλη, που είναι ξηρή βιομάζα, είναι σε μορφή συσσωματωμάτων (pellets) ή είναι θραύσματα διαφόρων μεγεθών, τοποθετείται σε θερμαινόμενο φούρνο και εκτίθεται σε ομοιόμορφη θέρμανση (Gómez et al. 2014, Sohi et al. 2009).

Οι λειτουργικές παράμετροι της αργής πυρόλυσης, η οποία αναφέρεται και ως συμβατική παραγωγή βιοεξανθρακώματος ή συμβατική ανθρακοποίηση, είναι οι εξής: α) ο χρόνος παραμονής της βιομάζας στον αντιδραστήρα. Συνήθως είναι 5 δευτερόλεπτα για την παραγωγή του αερίου σύνθεσης και λεπτά, ώρες ή ημέρες για την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, β) η θερμοκρασία του αντιδραστήρα η οποία κυμαίνεται σε σχετικά χαμηλές τιμές (450 °C έως 650 °C), γ) η ατμοσφαιρική πίεση υπό την οποία λειτουργεί ο αντιδραστήρας, δ) οι πολύ χαμηλοί ρυθμοί θέρμανσης που κυμαίνονται από 0.01 έως 2.0 °C s⁻¹ και ε) ο πολύ μικρός χρόνος ψύξης για τα

προϊόντα πυρόλυσης που κυμαίνεται από λεπτά έως ώρες (Basu 2018, Sohi et al. 2009).

Η αντίδραση πυρόλυσης, είναι ενδόθερμη (Feng et. al. 2017), με τον κύριο όγκο της ενέργειας, ο οποίος προσφέρεται από εξωτερική πηγή, προκειμένου αυτή να πραγματοποιηθεί, να δεσμεύεται στις πτητικές ουσίες που παράγονται καθώς και στα συμπυκνώματα του βιο-ελαίου. Το βιοεξανθράκωμα, έχει ενεργειακό περιεχόμενο της τάξης των 30-35 Mj kg⁻¹ και συμβατικά αυτό εξάγεται από τα φυτά, αν χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη, τα οποία πυρολύονται ή αεριοποιούνται, παρέχοντας έτσι την απαραίτητη ενέργεια για την πρωτογενή πυρόλυση ή για την ξήρανση των εισερχόμενων πρώτων υλών (Sohi et al. 2009).

Για την εμπορική παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων και αερίου σύνθεσης, χρησιμοποιούνται εγκαταστάσεις, όπως περιστρεφόμενοι κυλινδρικοί κλίβανοι (Haberle 2010), με ένα σύστημα συνεχούς ροής, στο οποίο η πρώτη ύλη διέρχεται αργά, εντός κλιβάνου, μέσω ενός συστήματος τροφοδοσίας. Τα εύφλεκτα αέρια που παράγονται, διαρκώς απομακρύνονται. Τα προϊόντα της αργής πυρόλυσης, το βιοεξανθράκωμα, το βιο-έλαιο (bio-oil) και το αέριο σύνθεσης, λόγω της αργής ταχύτητας της πυρολυτικής διεργασίας, σχηματίζονται σε περίπου ίσες αναλογίες. Η αργή ταχύτητα, προάγει εκτεταμένες δευτερεύουσες αντιδράσεις στα σωματίδια βιοεξανθρακώματος αλλά και στην αέρια φάση, που οδηγούν σε συμπύκνωση (Sohi et al. 2009).

Οι Brewer et al. (2011), προτείνουν για την εμπορική παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων, την χρήση εμπορικών κλιβάνων – αργής πυρόλυσης, όπου υπάρχει και παρουσία μικρής ποσότητας οξυγόνου κατά την θερμική επεξεργασία της βιομάζας. Με τον τρόπο αυτό, παράγονται μοναδικά βιοεξανθρακώματα, που οι ιδιότητές τους, είναι συνδυασμός ιδιοτήτων βιοεξανθρακωμάτων που παράγονται με αργή πυρόλυση και ιδιοτήτων βιοεξανθρακωμάτων που προέρχονται από αεριοποίηση.

Ο ρυθμός τροφοδοσίας της διεργασίας της αργής πυρόλυσης με πρώτη ύλη εξαρτάται από το είδος της μονάδας παραγωγής που την εφαρμόζει. Αν πρόκειται για ερευνητική μονάδα ο ρυθμός τροφοδοσίας με ξηρή βιομάζα, έχει ένα εύρος 28-300 kg hr⁻¹ ενώ οι εμπορικές εγκαταστάσεις λειτουργούν με ρυθμούς τροφοδοσίας 48-96 t d⁻¹. Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των μονάδων που εφαρμόζουν την πυρόλυση είναι πολύπλοκη, καθώς το μίγμα και η χρήση προϊόντων

διαφέρει, όπως επίσης διαφέρει η σύσταση και η θερμική αξία του παραγόμενου αερίου σύνθεσης (Sohi et al. 2009).

Μια παραλλαγή της αργής πυρόλυσης, η οποία περιλαμβάνει ένα στάδιο αεριοποίησης ατμού, αναπτύχθηκε ως τεχνολογία από την Eprida σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο της Georgia, στις Ηνωμένες Πολιτείες. Κατά την παραλλαγή αυτή, με προσθήκη ατμού στην αντίδραση πυρόλυσης, απελευθερώνονται μεγαλύτερες ποσότητες αερίου κλάσματος (syngas), κυρίως με τη μορφή του υδρογόνου. Το βιοεξανθράκωμα που παραμένει μετά από αυτή τη «δευτερεύουσα» πυρόλυση, παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με το κύριο προϊόν, όσον αφορά το μέγεθος των πόρων του υλικού και την αναλογία άνθρακα - οξυγόνου (Lee et al. 2016, Sohi et al. 2009).

2) Η ταχεία πυρόλυση στοχεύει κυρίως, στην παραγωγή βιο-ελαίου (Basu 2018), με συνέπεια να ελαχιστοποιείται η παραγωγή βιοεξανθρακώματος και να μετατρέπεται η βιομάζα κυρίως σε υγρό (Manyà 2012, Maschio et al. 1992, Yaman 2004). Ουσιαστικά το 40-75% της ξηρής βιομάζας, μέσω της ταχείας πυρόλυσης, μετατρέπεται σε έλαιο πυρόλυσης ενώ σε βιοεξανθράκωμα μετατρέπεται το 10-20% της βιομάζας (Manyà, 2012).

Στην ταχεία πυρόλυση, ο χρόνος παραμονής είναι 1 ή 2 δευτερόλεπτα αντί για τα λεπτά ή τις ώρες που απαιτούνται στην αργή πυρόλυση (Sohi et al., 2009) και εφαρμόζεται υψηλός ρυθμός θέρμανσης, περίπου 200 °C s ⁻¹. Ο μικρός χρόνος παραμονής (Bridgwater 2012) και ο υψηλός ρυθμός θέρμανσης ευνοούν τον σχηματισμό αερίου σύνθεσης (Collard & Blin 2014), το οποίο συμπυκνώνεται μέσω ταχείας ψύξης και αποδίδει βιο-έλαιο (Tsai et al. 2006).

Η μέγιστη θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 450-500 °C έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση σε βιο-έλαιο (Manyà 2012). Η χαμηλότερη θερμοκρασία που εφαρμόζεται, αυξάνει την απόδοση της ταχείας πυρόλυσης σε υγρό κλάσμα, σε σχέση με την απόδοση της αργής πυρόλυσης. Η απαραίτητη θερμότητα για την πραγματοποίηση της ταχείας πυρόλυσης παρέχεται, από την καύση του αερίου σύνθεσης. (Sohi et al. 2009).

Το μέγεθος των σωματιδίων της πρώτης ύλης είναι μικρότερο των 2mm και έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία ($\leq 10\%$).Οι συνθήκες αυτές, επιτρέπουν την ταχεία μεταφορά ενέργειας, παρά του μέτριου ύψους των μέγιστων θερμοκρασιών που επικρατούν (~ 450 °C). Σε πολλά συστήματα ταχείας πυρόλυσης, η μεταφορά ενέργειας αυξάνεται περαιτέρω, με την μηχανική ενίσχυση της επαφής της πρώτης ύλης με την πηγή θερμότητας ή με την μεγιστοποίηση της επιφάνειας της πηγής θερμότητας (Sohi et al., 2009).

Το βιο-έλαιο είναι ένα χαμηλής ποιότητας προϊόν, του οποίου η θερμιδική αξία είναι περίπου 55%, σε σχέση με τη θερμιδική αξία του πετρελαίου ντίζελ (Sohi et al. 2009). Θεωρείται ως πλέον κατάλληλο υποκατάστατο καύσιμο του πετρελαίου (Demirbas 2007). Πλεονεκτεί έναντι του κανονικού πετρελαίου διότι κατά την καύση του εκπέμπει μηδενικά επίπεδα οξειδίων του θείου (SO_x) και χαμηλά επίπεδα οξειδίων του αζώτου (NO_x). Εκτός από την καύση του για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, το βιο-έλαιο μπορεί να μετατραπεί σε αέριο σύνθεσης, για την παραγωγή καθαρών καυσίμων, με τη διαδικασία της αεριοποίησης (gasification). Το βιο-έλαιο επίσης, περιέχει υψηλής αξίας βιοχημικές ουσίες, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή στην βιομηχανία τροφίμων και φαρμάκων (Sohi et al. 2009).

Το βιοεξανθράκωμα που παράγεται μέσω ταχείας πυρόλυσης, είναι κοκκώδες και έχει χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο (23 - 32 Mj kg $^{-1}$) σε σχέση με το βιοεξανθράκωμα που παράγεται μέσω αργής πυρόλυσης (Sohi et al. 2009).

Η ταχεία πυρόλυση έχει τέσσερα σημαντικά χαρακτηριστικά, που αυξάνουν το ποσοστό του υγρού κλάσματος που αποδίδει η διεργασία: α) πολύ υψηλό ρυθμό θέρμανσης, β) θερμοκρασία αντίδρασης με εύρος από 450 έως 500°C, γ) μικρό χρόνο παραμονής (μικρότερο των 3s) και δ) γρήγορη ψύξη του παραγόμενου αερίου (Basu 2018).

3) Η διαδικασία της ακαριαίας πυρόλυσης (Flash Carbonization, FC) αναπτύχθηκε από τον καθηγητή Michael J. Antal στο πανεπιστήμιο της Hawaii. Η διαδικασία αυτή, θεωρείται αποτελεσματικότερη από την αργή πυρόλυση όσον αφορά την μετατροπή της βιομάζας σε βιοεξανθράκωμα. Η βιομάζα η οποία αποτελεί την πρώτη ύλη, τοποθετείται εντός αντιδραστήρα υψηλής πίεσης. Με χρήση αέρα αυξάνεται η πίεση στον αντιδραστήρα στα 1-2 MPa. Στον πυθμένα της κλίνης του αντιδραστήρα δημιουργείται μια έντονη φλόγα. Μετά από λίγα λεπτά ο αέρας μεταφέρεται στην κορυφή της κλίνης και η βιομάζα μετατρέπεται σε εξανθράκωμα. Ο συνολικός χρόνος υλοποίησης της ακαριαίας πυρόλυσης (χρονική διάρκεια που η θερμοκρασία της αντίδρασης παραμένει σταθερή) να είναι μικρότερος από 0.5 δευτερόλεπτα (Basu 2018, Maschio et al. 1992, Yaman 2004). Το προφίλ της βιομάζας που χρησιμοποιείται από πολλούς παράγοντες όπως: το είδος της βιομάζας που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, την υγρασία που περιέχεται σε αυτήν,

το χρόνο θέρμανσης και το συνολικό ποσό του μεταφερόμενου αέρα. Το μέτωπο της φλόγας παρουσιάζει ανοδική κίνηση εντός της κλίνης με αποτέλεσμα να αυξάνεται η μεσαία και η μέγιστη θερμοκρασία σε τιμές της τάξης των 600°C (Manyà 2012).

Οι Nunuora et al. (2006), μετά από εφαρμογή της ακαριαίας πυρόλυσης, αναφέρουν υψηλές αποδόσεις σε δεσμευμένο άνθρακα, σε ποσοστό 28% έως 32%, για δυο τύπους βιομάζας, καρπό αραβόσιτου και κελύφη καρυδιών macadamia. Η απόδοση σε δεσμευμένο άνθρακα (YFC), είναι καλύτερος δείκτης απ' ότι η απόδοση σε εξανθράκωμα, καθώς λαμβάνει υπόψη την χημική σύσταση του εξανθρακώματος που παράγεται. Η απόδοση σε δεσμευμένο άνθρακα (YFC), ορίζεται ως εξής:

$$Y_{FC} = (m_{char} / m_{bio}) [\% FC / (100 - \% ash)]$$

όπου:

m_{char}: η ξηρή μάζα του παραγόμενου εξανθρακώματος,

 m_{bio} : η ξηρή μάζα της πρώτης ύλης,

% FC: το ποσοστό του δεσμευμένου άνθρακα στο εξανθράκωμα,

% ash: το ποσοστό τέφρας που περιέχεται στην αρχική πρώτη ύλη.

Η αναλογία m_{char}/m_{bio} , δηλώνει την απόδοση σε εξανθράκωμα (Manyà 2012).

Ειδικά για τον καρπό αραβοσίτου, αναφέρεται ότι σημειώθηκε σημαντική αύξηση της απόδοσης σε δεσμευμένο άνθρακα (Y_{FC}), στο εξανθράκωμα, έως και το 100% της θεωρητικά αναμενόμενης μέγιστης τιμής, όταν η βιομάζα υπόκειται σε ακαριαία πυρόλυση.

Εκτός αυτού, το γεγονός που καθιστά την ακαριαία πυρόλυση, ελκυστική για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, είναι η μικρή συνολική χρονική διάρκεια, που απαιτείται για την υλοποίησή της (<30 λεπτά), αν συγκριθεί με τον αντίστοιχο χρόνο της αργής πυρόλυσης (Manyà 2012).

1.2.3 Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση (gasification) είναι μια τεχνική θερμοχημικής μετατροπής, της στερεής βιομάζας σε αέρια μίγματα, με την συνδρομή παραγόντων αεριοποίησης όπως ο αέρας που περιέχει οξυγόνο, ο ατμός ή και τα καυσαέρια. Το αέριο μίγμα αποτελείται από μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρογόνο (H₂), μεθάνιο (CH₄) και οξείδια του θείου (SO_x). Η αεριοποίηση, παρέχει ελευθερία στην επιλογή των πρώτων υλών που θα χρησιμοποιηθούν σε αυτή τη

μέθοδο, οπότε επάγει την αξιοποίηση των αποθεμάτων βιομάζας. Επιπλέον είναι οικονομική μέθοδος και παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως, ότι προάγει την καθαρότητα του περιβάλλοντος και την προώθηση κουλτούρας που βασίζεται στη γεωργία (Shahbaz et al. 2017), καθώς ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται γεωργικά υπολείμματα, όπως και υπολείμματα δασοκομίας (Richardson et al. 2012).

Η μετατροπή της βιομάζας σε αέρια προϊόντα, λαμβάνει χώρα στον αντιδραστήρα αεριοποίησης, με την συμμετοχή πολλών αντιδράσεων: Αντίδραση αεριοποίησης εξανθρακώματος:

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	ΔH=131.5 kJ/mol
Αντίδραση αναμόρφωσης υδρατμών	
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H=-41 \text{ kJ/mol}$
Αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου	
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H=206 \text{ kJ/mol}$
Αντίδραση Boudouard	
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H=172 \text{ kJ/mol}$
Αντίδραση παραγωγής μεθανίου	

 $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$

 $\Delta H=-74.8 \text{ kJ/mol}$

Η αεριοποίηση είναι μια ενδόθερμη διαδικασία, στην οποία η βιομάζα οξειδώνεται μερικώς, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως 650-1200°C, για να παραχθεί αέριο σύνθεσης και υδρογόνο. Η παρουσία παράγοντα αεριοποίησης είναι εξαιρετικά σημαντική, ο οποίος παράγοντας αεριοποίησης, ως οξειδωτικό μέσο καθορίζει την σύσταση του αερίου προϊόντος. Παραδείγματος χάριν, αν ως παράγοντας αεριοποίησης χρησιμοποιηθεί ατμός έναντι αέρα, παράγεται λιγότερη πίσσα και προκύπτει καλύτερη ποιότητα αερίου προϊόντος (Shahbaz et al. 2017).

Η απόδοση της αεριοποίησης σε εξανθράκωμα είναι πολύ χαμηλή (5-10%), καθώς επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες κατά την διεργασία της αεριοποίησης και επικρατεί μερικώς οξειδωτική ατμόσφαιρα. Επιπρόσθετα τα εξανθρακώματα που παράγονται μέσω αεριοποίησης, μπορεί να έχουν υψηλή συγκέντρωση σε μέταλλα, οξείδια και ανόργανα συστατικά, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε τέφρα και την σύνθεση της πρώτης ύλης, γεγονός, που καθιστά πιθανώς επισφαλή την εφαρμογή τους στο έδαφος (Manyà 2012).

Η χρήση καταλύτη στην διαδικασία της αεριοποίησης, έχει αδιαμφισβήτητη σημασία, καθώς έχει τεράστια επίδραση στην απόδοση αερίου (Richardson et al. 2012). Με την καταλυτική αεριοποίηση, η απόδοση υδρογόνου αυξήθηκε από 33.3 σε

52.5 mol %. Ως καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν δολομίτης, αλκαλιμέταλλα και ολιβίνης (Shahbaz et al. 2017).

Η παραγωγή αερίου σύνθεσης, από την βιομάζα, μέσω αεριοποίησης, θεωρείται μια ελκυστική και αξιόπιστη μέθοδος παραγωγής χημικών προϊόντων, υδρογόνου, βιοκαύσιμου και ηλεκτρισμού (Richardson et al., 2012).

1.3 Παρασκευή υδροεξανθρακωμάτων

Τα υδροεξανθρακώματα (hycrochars), είναι ανθρακούχα στερεά που παράγονται με μεθόδους υδροθερμικής επεξεργασίας, οι οποίες αποτελούν θερμοχημικές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα εντός ύδατος (Heilmann et al. 2011), υπό αυξημένη θερμοκρασία και πίεση (Qin et al. 2018).

Αναλόγως των συνθηκών που επικρατούν κατά την υδροθερμική αντίδραση, τα κύρια προϊόντα είναι στερεά (υδροεξανθρακώματα), υγρά (βιο - έλαιο) και αέρια, με διαφορετικές αναλογίες επί του συνολικού προϊόντος. Έτσι οι μέθοδοι υδροθερμικής επεξεργασίας μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες αναλόγως των τελικών κύριων προϊόντων τους: α) υδροθερμική ανθρακοποίηση (Hydrothermal Carbonization, HTC), η οποία πραγματοποιείται σε εύρος σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών 160 – 260 °C. Επομένως ως μέσο αντίδρασης της ΗΤC χρησιμοποιείται το υπο-κρίσιμο νερό. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό αυτογενή πίεση (2 – 6 MPa) και το κύριο προϊόν της είναι τα υδροεξανθρακώματα (Tag et al. 2018), β) υδροθερμική υγροποίηση (Hydrothermal Liquefaction, HTL), που υλοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 200 και 370 °C (υπο-κρίσιμες συνθήκες) και πίεση από 4 έως 20 MPa έχοντας ως κύριο προϊόν το βιο-έλαιο και γ) υδροθερμική αεριοποίηση (Hydrothermal Gasification, HTG) που λαμβάνει χώρα σε υπερ- κρίσιμες συνθήκες και πίεση μεγαλύτερη από 20 MPa. Το κύριο προϊόν της υδροθερμικής αεριοποίησης, είναι αέριο κλάσμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο (Qin et al. 2018).

Η υδροθερμική ανθρακοποίηση (HTC) θα μπορούσε να οριστεί ως συνδυασμένη αφυδάτωση και αποκαρβοξυλίωση ενός καυσίμου, για να αυξηθεί η περιεκτικότητά του σε άνθρακα και να αποκτήσει έτσι, υψηλότερη θερμιδική αξία. Πρόκειται για εξώθερμη αντίδραση που γίνεται αυθόρμητα, πραγματοποιείται αποτελεσματικά μόνο στο νερό, μπορεί να διαρκέσει έως αρκετές ώρες (Funke & Ziegler 2010) και αποτελεί ουσιαστικά, μια αποτελεσματική διεργασία για την συμπύκνωση του ενεργειακού περιεχομένου της βιομάζας, που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη (Tag et al. 2018). Ως πρώτη ύλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα είδη βιομάζας, όπως λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα αλλά και άλλες μορφές που περιέχουν κυτταρίνη, γλυκόζη, γεωργικά υπολείμματα, ζωική κοπριά, υπολείμματα τροφίμων καθώς και βιομάζα που περιέχει υπολείμματα υδατοκαλλιεργειών (Wang et al. 2018b).

Πολλοί μηχανισμοί αντίδρασης μπορούν να εμφανιστούν κατά την υδροθερμική ανθρακοποίηση (HTC), με τους κυριότερους να είναι η υδρόλυση, η αποκαρβοξυλίωση, ο πολυμερισμός προς συμπύκνωση και η αρωματοποίηση (Funke & Ziegler 2010).

Με την υδροθερμική ανθρακοποίηση, δημιουργούνται δυο είδη προϊόντων, τα οποία διαχωρίζονται με διήθηση: α) ένα στερεό προϊόν εξανθρακώματος (hydrochar) και β) υδατικό διάλυμα, στο οποίο βιο-έλαιο είναι αναμεμιγμένο με νερό (Funke & Ziegler 2010, Heilmann et al. 2011). Επίσης παράγεται ένας μικρός όγκος αερίου, κυρίως διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Η κατανομή και οι ιδιότητες των προϊόντων αυτών, επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό, από το είδος της πρώτης ύλης και τις συνθήκες της διεργασίας (Kambo & Dutta 2015a, Wang et al. 2018b). Τα στερεά κατάλοιπα θεωρούνται το κύριο προϊόν της HTC, τα οποία εύκολα μπορούν να διαχωριστούν από το αιώρημα, λόγω της υψηλής υδροφοβικότητας που παρουσιάζουν και εξαιτίας των ομοιογενών ιδιοτήτων τους (Wang et al. 2018b).

Μεγάλο πλεονέκτημα, γενικά των μεθόδων υδροθερμικής επεξεργασίας, είναι ότι δεν απαιτείται ξήρανση της βιομάζας που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη. Έτσι δεν χρειάζεται να δαπανηθούν σημαντικά ποσά ενέργειας για το σκοπό αυτό (Heilmann et al. 2011). Άλλωστε η χρησιμοποιούμενη βιομάζα, ως πρώτη ύλη στην HTC, αναμιγνύεται με νερό, μέχρι και 80%, για να σχηματιστεί αιώρημα (Tag et al. 2018). Επίσης πλεονέκτημα της υδροθερμικής επεξεργασίας, αποτελεί ότι μπορεί να αξιοποιήσει ως πρώτη ύλη, πολλά είδη βιομάζας (Πίνακας 2) με αξιόλογα αποτελέσματα και να αποτελέσει έτσι η HTC μια βιώσιμη επιλογή, για την παραγωγή λειτουργικών ανθρακούχων υλικών (Funke & Ziegler 2010).

Η ΗΤC, σαν τεχνική σύνθεσης υλικών έχει ιστορία 100 ετών, η οποία παρουσιάζει στην πορεία των ετών, διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον, λόγω του σχηματισμού ξυλάνθρακα που λάμβανε χώρα κατά την εφαρμογή της μεθόδου. Ο Bergius πρώτος, το 1913 (Cao et al. 2010, Wang et al. 2018b), περιέγραψε τον θερμικό μετασχηματισμό της κυτταρίνης σε υλικό άνθρακα. Κατόπιν λεπτομερείς έρευνες εστίασαν, στην επίδραση του είδους της βιομάζας στην αποτελεσματικότητα

της μεθόδου, στην εφαρμοζόμενη διαδικασία και στην αναγνώριση της τελικής σύνθεσης του άνθρακα.

Πρώτη ύλη (βιομάζα)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος παραμονής (h)	Απόδοση σε άνθρακα (%)	Αναλογία Η/C	Αναλογία Ο/C
Λιννίνη	225	3	63	1.29	0.61
, ", ", ", ", ",	200	50	49	0.76	0.28
Τύρφη	200	10	45	1.00	0.29
	250	0.3	36	0.87	0.23
Ξύλο	200	72	66	0.97	0.25
_5/10	250	72	56	0.90	0.17

Πίνακας 2: Αποτελέσματα από διάφορα πειράματα υδροθερμικής επεζεργασίας (Funke & Ziegler 2010).

Από την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα, το 1991, η μέθοδος της υδροθερμικής επεξεργασίας σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, έχει αναπτυχθεί πολύ γρήγορα. Από τις αρχές του 2000, παρατηρήθηκε μια αναγέννηση του ενδιαφέροντος για την μέθοδο της υδροθερμικής επεξεργασίας σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, καθώς υπήρξαν αναφορές για τη σύνθεση ομοιόμορφων ανθρακούχων σωματιδίων, από ζάχαρη ή γλυκόζη. Μέσω της υδροθερμικής ανθρακοποίησης (HTC), έχουν παραχθεί πολλά λειτουργικά ανθρακούχα υλικά, από βιομάζα, τα οποία έχουν δείξει ότι έχουν μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής σε πολλά πεδία. Λόγω της βαθμιαίας αναγνώρισης, των υδροθερμικών διαδικασιών και των μεθόδων ανθρακούχων υλικών από βιομάζα, τα οποία τυγχάνουν σημαντικών εφαρμογών. Η ανθρακοποίηση της βιομάζας, μέσω της ΗTC βρίσκεται κοντά στην φυσική διαδικασία ανθρακοποίησης, με τη διαφορά ότι η φυσική διαδικασία απαιτεί μερικές εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια, ενώ η τεχνική HTC μερικές ώρες μόνο (Hu et al. 2010).

1.3.1 Ρόλος του κρίσιμου σημείου του νερού, στην διεργασία της ΗΤC

Κρίσιμο σημείο του νερού, είναι το σημείο του διαγράμματος φάσεων του νερού, το οποίο καθορίζεται από την κρίσιμη θερμοκρασία ($T_{\kappa p.}=374,4^{\circ}C$) και την κρίσιμη πίεση ($P_{\kappa p.}=217,7$ atm). Η κρίσιμη θερμοκρασία καθορίζει την περιοχή στην οποία, όσο και να αυξηθεί η πίεση, με οποιαδήποτε συμπίεση δηλαδή, ο ατμός δεν μπορεί να υγροποιηθεί. Οπότε, η κρίσιμη πίεση οριοθετεί την περιοχή στην οποία, όσο και να αυξηθεί η θερμοκρασία, το νερό που είναι σε υγρή κατάσταση, δεν μπορεί να εξατμιστεί. Με άλλα λόγια κρίσιμη πίεση, ονομάζεται η πίεση, που πρέπει να ασκηθεί σ' ένα αέριο που βρίσκεται στην κρίσιμη θερμοκρασία του για να υγροποιηθεί. Κατά συνέπεια στο κρίσιμο σημείο, η υγρή φάση του δεν ξεχωρίζει από την αέρια (Κουγιουμζέλης & Περιστεράκης 1965, Μανωλκίδης & Μπέζας 1978).

Το υπο-κρίσιμο νερό, νερό δηλαδή που βρίσκεται σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης κάτω του κρίσιμου σημείου του νερού, μπορεί να υπάρχει στην υγρή καθώς και στην αέρια φάση. Στην υποκρίσιμη θερμοκρασία των 250 °C, μειώνεται η διηλεκτρική σταθερά, αποδυναμώνονται οι δεσμοί υδρογόνου, οι οποίοι αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού (Wang et al. 2018b) και η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του νερού, λαμβάνει την τιμή 6.34×10^{-12} , η οποία είναι μέγιστη. Κατά συνέπεια το υπο-κρίσιμο νερό αποτελεί μια πλούσια δεξαμενή, κατιόντων υδρογόνου (H⁺) και ανιόντων υδροξυλίου (OH⁻) (Galkin & Lunin 2005). Σε σχέση με το υγρό νερό, παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση κατιόντων υδρογόνου, αποτελώντας έτσι ένα εξαιρετικό μέσο, για την υλοποίηση αντιδράσεων οργανικών ενώσεων που καταλύονται από οξέα. Η υψηλή συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου, λόγω του υπο-κρίσιμου νερού, επιτρέπει την πραγματοποίηση των συγκεκριμένων αντιδράσεων χωρίς την πρόσθεση οξέων (Wang et al. 2018b). Κατά συνέπεια λειτουργεί και ως πολικός διαλύτης αλλά και σαν καταλύτης οξέοςβάσεως, οπότε υπάρχουν σημαντικές προοπτικές για την υλοποίηση υδρόλυσης και καταλυτικών αντιδράσεων στην υποκρίσιμη περιοχή.

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, υπό σταθερά πίεση, προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο και η διηλεκτρική σταθερά μειώνεται, μειώνεται η διαλυτότητα ανόργανων διαλυτών ενώσεων και αυξάνεται η διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων που προέρχονται από τη βιομάζα (Galkin & Lunin 2005), οι οποίες ευνοούν την ρευστοποίησή της. Προκειμένου δε, να ρευστοποιηθεί άμεσα η βιομάζα και να

αποτραπεί η αεριοποίηση των ελαϊκών προϊόντων, χρησιμοποιείται νερό που βρίσκεται κοντά στο κρίσιμο σημείο ή υποκρίσιμο νερό (Xu & Lad 2008).

Από τα παραπάνω προκύπτει η σημαντικότητα της επίδρασης της θερμοκρασίας στην HTC, λόγω της επίδρασής της στην συμπεριφορά του νερού που συμμετέχει στη διαδικασία. Η θερμοκρασία όμως μαζί με τις υπόλοιπες υδροθερμικές παραμέτρους δημιουργούν μεγάλη ποικιλομορφία στις φυσικοχημικές ιδιότητες των υδροεξανθρακωμάτων.

1.3.2. Κρίσιμες παράμετροι της διεργασίας της ΗΤC

Η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής, ο ρυθμός θέρμανσης, το pH νερού και η συγκέντρωση της πρώτης ύλης στον αντιδραστήρα, αποτελούν τις κρίσιμες παραμέτρους της διεργασίας (Kambo & Dutta 2015a, Wang et al. 2018b) καθώς καθορίζουν την ποιότητα και την αναλογία των παραγόμενων στερεών, υγρών και αερίων προϊόντων, όπως και την απόδοση της μεθόδου της υδροθερμικής ανθρακοποίησης.

Κατά τους Missaoui et al. (2017), η απόδοση της ΗΤC, μπορεί να χαρακτηρισθεί με τους παρακάτω όρους:

α) την % απόδοση στερεής μάζας [Mass Yield (%)], η οποία ορίζεται ως το πηλίκο της ξηρής μάζας υδροεξανθρακώματος που παράγεται, προς την ποσότητα της ξηρής βιομάζας, που εισάγεται στην υδροθερμική μέθοδο ως πρώτη ύλη.

(Απόδοση στερεής μάζας (%) = Μάζα ξηρού υδροεξανθρακώματος / Μάζα ξηρής βιομάζας)

β) την αναλογία ενεργειακής πυκνότητας (Densification Energy Ratio), η οποία προκύπτει, αν διαιρεθεί η τιμή που αντιστοιχεί στην υψηλότερη θερμογόνο δύναμη [Higher Heating Value, HHV, (MJ/kg)] του ξηρού υδροεξανθρακώματος, με την τιμή του HHV της ξηρής πρώτης ύλης.

(Αναλογία Πυκνότητας Ενέργειας = ΗΗΥ ξηρού υδροεξανθρακώματος / ΗΗΥ ξηρής βιομάζας)

γ) στην % απόδοση σε ενέργεια [Energy Yield (%)], η οποία ισούται με το γινόμενο της % απόδοσης σε στερεή μάζα και της αναλογίας πυκνότητας ενέργειας. (Απόδοση σε ενέργεια (%) = Απόδοση στερεής μάζας (%) × Αναλογία Πυκνότητας Ενέργειας) Δεδομένα από διενεργηθείσες έρευνες για τη μελέτη των επιδράσεων των επιπέδων των κρίσιμων παραμέτρων, παρατίθενται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Κρίσιμες παράμετροι διαφόρων πειραμάτων υδροθερμικής ανθρακοποίησης (HTC).

α/α	Πρώτη ύλη	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος παραμονής	Αναλογία (% w/w) : Βιομάζα/Νερό	Αναφορά	
1	Ξηρή ελαιοπυρήνα	180, 200, 215, 230, 250	0, 5, 30, 60, 120 λεπτά	9, 14, 19, 23, 33	Missaoui et al. 2017	
2	Βλαστοί ηλίανθου	250	120 λεπτά	30		
3	Φύκη	225	120 λεπτά	30	Tag et al. 2018	
4	Απορρίμματα πουλερικών	250	150 λεπτά	30		
5	Μπαμπού moso	220 , 260, 300	60 λεπτά	9.1	Yan et al. 2017	
6	Μικροφύκη	160, 170, 180	5, 10, 30 λεπτά	17	Bach et al. 2017	
7	Στέμφυλα	180, 220, 250	1, 3, 8 ώρες	17	Basso et al. 2016	
8	Φλούδες τομάτας	150 έως 250	1.6 έως 18.4 ώρες	1.6 έως 15	Sabio et al. 2015	
9	Υπολείμματα κλαδέματος ελιάς	120, 150, 180,	30 λεπτά	6591320	Volpe &	
10 Πολτός ελιάς	Πολτός ελιάς	200, 220, 235, 250	50 Nentu	0.5, 7, 15, 20	Fiori 2017	
11	Κλαδώδια φραγκοσυκιάς	180, 220, 250	0.5, 1, 3 ώρες	11 έως 15	Volpe et al. 2017	

α/α	Πρώτη ύλη	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος παραμονής	Αναλογία (% w/w) : Βιομάζα/Νερό	Αναφορά
12	Ξηροί κόκκοι αποστακτηρίου	190, 200, 210	0.5, 1.25, 2 ώρες	5, 15, 25	Heilmann et al. 2011
13	Μίσχανθος	190, 225, 260	5, 15, 30 λεπτά	8, 14	Kambo & Dutta 2015b
14	Ενσίρωμα αραβοσίτου	190, 230, 270	2, 6, 10 ώρες	60.4	Mumme et al. 2011
15	Κελύφη καρυδιού	190, 230	20, 45 ώρες	3,5	Román et
16	Βλαστοί ηλίανθου	190, 230	20, 45 ώρες	3,5	al. 2012
17	Πεσμένα φύλλα πλατάνου	200	5 6225	12.2	Chen et al.
18	Φλοιοί πλατάνου	200	υ ωρες	12.2	2017
19	Κέλυφος φουντουκιού				Donar et al. 2016
20	Υπολείμματα παραγωγής ελαιολάδου	260	5 ώρες	28.6	& Donar et al. 2018
21	Άχυρο ρυζιού	260	4 ώρες	10	Gao et al. 2018
22	Γλυκόζη	180	10 ώρες	2.4	Hu et al. 2017
23	Λιγνίνη	240, 300	2, 4, 6, 8 ώρες	16.7	Ruan et al. 2018
24	Άχυρο σίτου	240	2, 4, 6, 8, 10	167	Yan et. al.
25	Spartina arterniflora	- 240	ώρες	10./	2018

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις παραπάνω αλλά και από άλλες σχετικές μελέτες, αναλύονται στις επόμενες παραγράφους.

1.3.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία, αποτελεί τον κύριο και καθοριστικό παράγοντα των ιδιοτήτων του νερού, που προκαλούν τις ιοντικές αντιδράσεις στην υποκρίσιμη περιοχή. Η αύξηση της θερμοκρασίας, πέρα από το κρίσιμο σημείο, στην υπερκρίσιμη περιοχή, προκαλεί μετατόπιση της αντίδρασης, από τις ιοντικές αντιδράσεις σε αντιδράσεις ελευθέρων ριζών (Funke & Ziegler 2010). Στην υποκρίσιμη περιοχή, όπου στην διεργασία της HTC κυριαρχούν οι ιοντικές αντιδράσεις, η αύξηση της θερμοκρασίας μεταβάλλει το ιξώδες του νερού, επιτρέποντας έτσι την διείσδυσή του σε πορώδη μέσα, όπως η βιομάζα, με συνέπεια την περαιτέρω αποδόμησή της (Missaoui et al. 2017, Wang et al. 2018b).

Η αύξηση της θερμοκρασίας στην ΗΤC προκαλεί μεταβολή στις φυσικές και χημικές του ιδιότητες του νερού, έτσι ώστε αυτό να μιμείται τους οργανικούς διαλύτες. Για παράδειγμα, στους 200 °C, η συμπεριφορά του νερού προσεγγίζει τη συμπεριφορά της μεθανόλης (Lu et al. 2012, Missaoui et al. 2017). Το ιοντικό προϊόν του υποκρίσιμου νερού, είναι μέγιστο, σε εύρος θερμοκρασιών 200 – 280 °C, που κάνει το νερό να συμπεριφέρεται σαν ήπιο οξύ και σαν ήπια βάση ταυτόχρονα (Reza et al. 2015).

Με την αύξηση της θερμοκρασίας, μειώνεται η απόδοση σε στερεό υδροεξανθράκωμα υπέρ της παραγόμενης αέριας φάσης. Παρότι όμως, παράγεται λιγότερο στερεό προϊόν, η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι αυζημένη και προκύπτει έτσι υψηλότερη θερμογόνος δύναμη [HHV (MJ/Kg)] του παραγόμενου προϊόντος, σε σχέση με αυτό που παράγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Basso et al. 2016, Román et al. 2012, Sabio et al. 2015, Tag et al. 2018). Σε συμφωνία με τους προαναφερθέντες ερευνητές, οι Volpe & Fiori (2017), αναφέρουν ότι οι υψηλές θερμοκρασίες, προάγουν τον δευτερεύοντα σχηματισμό εξανθρακωμάτων, ο οποίος χαρακτηρίζεται από σημαντικά υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, και κατά συνέπεια τα παραγόμενα υδροεξανθρακώματα παρουσιάζουν ενισχυμένη θερμογόνο δύναμη.

Η αύξηση άλλωστε της θερμοκρασίας, επιφέρει μείωση της αναλογίας των ατόμων O/C και H/C κυρίως με αφυδάτωση και αποκαρβοξυλίωση (Funke & Ziegler 2010). Επομένως, αυξάνει το βαθμό συμπύκνωσης των παραγόμενων στερεών προϊόντων (Sevilla & Fuertes 2009) και την αναλογία ενεργειακής πυκνότητας (Tag et al. 2018), καθιστώντας το υδροεξανθράκωμα καλή πηγή στερεού καυσίμου (Wang

et al. 2018b). Ουσιαστικά, ο εμπλουτισμός του υδροεξανθρακώματος σε άνθρακα, οφείλεται στη μεταφορά του οξυγόνου και του υδρογόνου, στην υγρή και την αέρια φάση που παράγονται στην HTC (Basso et al. 2015).

Στον αντίποδα, η υλοποίηση της ΗΤC σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης σε στερεή μάζα και τη μείωση της ενεργειακής πυκνότητας (Bach et. al. 2017, Basso et al. 2016, Missaoui et al. 2017, Mumme et al. 2011, Sabio et al. 2015, Tag et al. 2018).

Όπως αναφέρεται στην ανασκόπηση των Wang et al. (2018b), με πρώτη ύλη λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα, η απόδοση σε υδροεξανθράκωμα, μειώθηκε από 69.1% σε 50.1%, όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε από 215°C σε 255°C, κυρίως λόγω της μετατροπής του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), που περιέχει σάκχαρα και οργανικά οξέα των υγρών προϊόντων.

Στις υψηλότερες θερμοκρασίες η βιομάζα υπόκειται σε αφυδάτωση, αποκαρβοξυλίωση και συμπύκνωση, ταυτόχρονα (Funke & Ziegler 2010, Wang et al. 2018b). Τα οργανικά της συστατικά όπως η λιγνίνη, η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη, αποδομούνται σε κάποιο βαθμό και κατόπιν επανασυμπυκνώνονται σε στερεά (Reza et al. 2015). Η ημικυτταρίνη υδρολύεται εξ ολοκλήρου στους 230 °C, τα κύρια μέρη της λιγνίνης γύρω στους 200 °C ενώ η κυτταρίνη υδρολύεται σημαντικά πριν τους 200 °C (Funke & Ziegler, 2010). Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από 200 °C, το στερεό προϊόν της κυτταρίνης, όταν χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, μειώνεται, λόγω βελτιωμένης αποσύνθεσης, η οποία προκαλείται από τον κατακερματισμό των μεγάλων μορίων που υπάρχουν στα υγρά συστατικά ή των μικρών μορίων των μη συμπυκνώσιμων αερίων (Gao. et al. 2012).

Μικρή διαφοροποίηση από τις προηγούμενες παρατηρήσεις, παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της έρευνας των Yan et al. (2017), κατά τους οποίους η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την απόδοση σε στερεό υδροεξανθράκωμα καθώς και την ενεργειακή απόδοση αλλά βελτιώνει την θερμιδική αξία των στερεών προϊόντων. Αναφέρουν επίσης ότι, η μέγιστη ειδική επιφάνεια του υδροεξανθρακώματος, παρατηρήθηκε σε θερμοκρασία επεξεργασίας 260 °C, ενώ ο συνολικός όγκος πόρων καθώς και το μέσο μέγεθός τους, μειώθηκε αυξανομένης της θερμοκρασίας.

Η θερμοκρασία, επιδρά επίσης στον σχηματισμό ανθεκτικών ελευθέρων ριζών στην επιφάνεια του υδροεξανθρακώματος (Persistent Free Radicals, PFRs). Η έρευνα των Gao et al. (2018), η οποία αφορούσε τη μελέτη της επίδρασης των συνθηκών της διεργασίας της υδροθερμικής ανθρακοποίησης στο σχηματισμό ανθεκτικών ελευθέρων ριζών, στα παραγόμενα υδροεξανθρακώματα, κατά την HTC, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι εν αρχή η αύξηση της θερμοκρασίας έχει θετική επίδραση στο σχηματισμό PFRs, αλλά όταν η θερμοκρασία, έφθασε σε ιδιαίτερα υψηλές τιμές (260 °C), η παραγωγή των PFRs μειώθηκε.

Συμπερασματικά, η θερμοκρασία αντίδρασης, σύμφωνα με τους Kambo et al. (2015b) και τους Donar et al. (2016), κρίνεται σαν η πιο σημαντική παράμετρος της διεργασίας της υδροθερμικής ανθρακοποίησης, επηρεάζοντας την απόδοση της HTC, σε μάζα υδροεξανθρακώματος και την αναλογία ενέργειας-πυκνότητας του παραγόμενου υδροεξανθρακώματος, για διάφορους τύπους βιομάζας που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη (Tag et al. 2018).

1.3.2.2 Επίδραση του χρόνου παραμονής

Ο χρόνος παραμονής (Residence Time), δηλαδή η χρονική διάρκεια κατά την οποία η θερμοκρασία της αντίδρασης διατηρείται σταθερή σε μια ορισμένη θερμοκρασία (Missaoui et al. 2017), έχει αμελητέα επίδραση στην ενεργειακή πυκνότητα και στην απόδοση σε στερεό υδροεξανθράκωμα, κατά τους Volpe & Fiori (2017) και τους Volpe et al. (2017).

Όμως όσον αφορά το σχηματισμό PFRs, οι Gao et al. (2018), κατέγραψαν ότι ευνοείται από μικρότερους χρόνους παραμονής

Οι Tag et al. (2018), αναφέρουν ότι ο χρόνος παραμονής δεν παρουσίασε κάποια ουσιαστική επίδραση στην περιεκτικότητα του προϊόντος σε άνθρακα, αλλά η αύξηση του χρόνου παραμονής σε εφαρμοζόμενες χαμηλές και μέσες θερμοκρασίες, αύξησε ελαφρά την ενεργειακή πυκνότητα του παραγόμενου προϊόντος. Όμως οι Basso et al. (2016) και οι Sabio et al. (2015) αναφέρουν ότι η επίδραση του χρόνου παραμονής στην περιεκτικότητα του προϊόντος σε άνθρακα και κατά συνέπεια στην θερμογόνο δύναμη, σχετίζεται με την θερμοκρασία επεξεργασίας, αλλά υπολείπεται σε σημαντικότητα σε σχέση με την επίδραση της θερμοκρασίας (Chen et al. 2017). Σημαντική αύξηση της θερμογόνου δύναμης, με την αύξηση του χρόνου παραμονής προέκυψε σε υψηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας (Basso et al. 2016, Sabio et al. 2015).

Για την κατανόηση της επίδρασης του χρόνου παραμονής, προτείνεται από τους ερευνητές, η χρήση της υδροθερμικής δριμύτητας (hydrothermal severity, R₀), για την αξιολόγηση της αποδόμησης και της μετατροπής της βιομάζας σε υδροεξανθράκωμα
(Wang et al. 2018b). Η υδροθερμική δριμύτητα (R_0), είναι συνάρτηση των επιδράσεων της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής και περιγράφεται από την εξίσωση (Zhou et al. 2010) :

$$R_0 = t \times exp [(T-100) / 14.75]$$

Ο χρόνος (t) μετράται σε λεπτά και η θερμοκρασία (T) σε °C. Η τιμή 100, αφορά θερμοκρασία αναφοράς.

Μερικές μελέτες χρησιμοποιούν έναν συνδυαστικό συντελεστή δριμύτητας, ο οποίος λαμβάνει υπόψη το pH (Wang et al. 2018b) :

$R = \log R_0 - pH$

Όταν λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα, υποβλήθηκε σε υψηλή υδροθερμική δριμύτητα, κατά την HTC, η απόδοση σε υδροεξανθράκωμα ήταν χαμηλή, λόγω της υδρόλυσης και της αποδόμησης της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης που λαμβάνει χώρα (Wang et al. 2018b). Όμοια επίδραση της δριμύτητας παρατηρήθηκε και όταν πρώτη ύλη της HTC, ήταν βιομάζα φυκών. Εξ αυτών συμπεραίνεται, ότι η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής, των δυο συστατικών της δριμύτητας της αντίδρασης, δεν μπορούν να μελετώνται χωριστά (Sabio et al. 2015, Tag et al. 2018). Ωστόσο, όταν χρησιμοποιείται σαν πρώτη ύλη ζωική βιομάζα, σημαντική επίδραση παρουσιάζει μόνο η θερμοκρασία και όχι ο χρόνος παραμονής (Tag et al. 2018).

Οι Sevilla & Fuertes (2009), αναφέρουν ότι ο χρόνος παραμονής ελέγχει το βαθμό αποσύνθεσης των πρώτων υλών και καθορίζει την υδρόλυση και τον πολυμερισμό των μονομερών, με αποτέλεσμα να επηρεάζει τον σχηματισμό των μικροσωματιδίων, οπότε και την υφή του υδροεξανθρακώματος που προκύπτει . Επηρεάζει επίσης, εκτός από τη συσσωμάτωση, τη διάμετρο των σχηματιζόμενων μικροσωματιδίων.

Η γλυκόζη όταν ανθρακοποιείται υδροθερμικά, στους 170°C, σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής, 4.5 ώρες και 15 ώρες, παρήγαγε μικροσωματίδια με διαφορετικές μέσες διαμέτρους. Παρόμοια αποτελέσματα, προκύπτουν αν χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη στην ΗΤC, γλυκόζη και σακχαρόζη, καθώς οι περισσότεροι από τους χρόνους παραμονής, από αυτούς που εφαρμόστηκαν (12 έως 48 ώρες), επηρεάζουν την μορφολογία των υδροεξανθρακωμάτων που παράγονται (Sevilla & Fuertes 2009).

Έτσι η αύξηση του χρόνου παραμονής δίνει παρόμοια αποτελέσματα με την αύξηση της θερμοκρασίας, επάγει δηλαδή τον σχηματισμό μικροσωματιδίων επί του υδροεξανθρακώματος. Συμπεραίνεται από αυτά, ότι ο χρόνος παραμονής συνδέεται άμεσα με το πολυμερισμό των υδροεξανθρακωμάτων, σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Επομένως ο χρόνος παραμονής μαζί με τη θερμοκρασία, διέπουν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των υδροεξανθρακωμάτων (Wang et al. 2018b).

1.3.2.3 Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης

Ο ρυθμός θέρμανσης (Heating Rate), ο ρυθμός ανόδου δηλαδή της θερμοκρασίας, που απαιτείται για να επιτευχθεί η προκαθορισμένη θερμοκρασία αντίδρασης (Brand et al. 2014), είναι άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει τον σχηματισμό των υδροεξανθρακωμάτων.

Οι έρευνες οι οποίες συμπεριλαμβάνονται στον Πίνακα 3, δεν έχουν εστιάσει στην επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στα παραγόμενα υδροεξανθρακώματα. Ως συνθήκες στις συγκεκριμένες έρευνες, καταγράφονται οι εξής: οι Tag et al. (2018) στα πειράματά τους εφήρμοσαν άνοδο της θερμοκρασίας 5 °C/λεπτό, οι Volpe et al. (2017), 10 °C/λεπτό, οι Donar et al. (2018) καθώς και οι Gao et al. (2018), 4 °C/λεπτό.

Γενικά όμως, ο υψηλός ρυθμός θέρμανσης, δεν ευνοεί το σχηματισμό των υδροεξανθρακωμάτων, όπως δεν ευνοεί το σχηματισμό βιοεξανθρακωμάτων στην πυρόλυση (Akhtar & Amin 2011, Angın 2013, Lin & Kuo 2012).

Ωστόσο, ο ρυθμός θέρμανσης παρουσιάζει μικρότερη επίδραση στην κατανομή προϊόντων της HTC, σε σχέση με την επίδραση που έχει στην κατανομή προϊόντων της πυρόλυσης (Akhtar & Amin 2011). Στη μελέτη του Angin (2013), αναφέρεται ότι ο ρυθμός θέρμανσης επηρεάζει και χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων, που παράγονται μέσω πυρόλυσης, καθώς βρέθηκε ότι η ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης. Αιτία αυτού, είναι η μεγάλη απομάκρυνση πτητικών συστατικών, όταν εφαρμόζεται υψηλός ρυθμός θέρμανσης.

Όπως αναφέρουν οι Wang et al. (2018b), η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης επιφέρει μείωση της απόδοσης της ΗΤC, σε στερεό υδροεξανθράκωμα, καθώς κατέγραψαν, ότι η απόδοση της υδροθερμικής ανθρακοποίησης σε υδροεξανθράκωμα, με πρώτη ύλη λειμώνια φυτά, από το αρχικό ποσοστό 22-23%, μειώθηκε στο ποσοστό 8-9%, όταν ο ρυθμός θέρμανσης, αυξήθηκε. Επίσης όταν πρώτη ύλη της ΗTC, ήταν ρινίσματα ξύλου και σπόροι καλαμποκιού και ο ρυθμός

θέρμανσης αυξήθηκε από 5°C σε 140 °C/min, η απόδοση σε υδροεξανθράκωμα, μειώθηκε από 19% έως 9%.

Στην διάρκεια της υδροθερμικής διεργασίας, αφού προηγηθεί η διάλυση και η σταθεροποίηση των διασπασμένων ενώσεων, δευτερεύουσες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα (Akhtar & Amin 2011), οδηγώντας στην μαζική μετατροπή της βιομάζας.

Η μείωση του ρυθμού θέρμανσης, μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό περισσότερων στερεών υπολειμμάτων, δηλαδή υδροεξανθρακωμάτων. Επιπλέον η μείωση του ρυθμού θέρμανσης, επιφέρει μείωση της αναλογίας οξυγόνου-άνθρακα (O/C) και υδρογόνου-άνθρακα (H/C), με παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής. Έτσι, ο χαμηλός ρυθμός θέρμανσης, μπορεί να ενισχύσει το βαθμό ανθρακοποίησης των υδροεξανθρακωμάτων (Wang et al. 2018b).

Η εφαρμογή υψηλού ρυθμού θέρμανσης, στην ΗΤC, καθώς και η ελαχιστοποίηση του διαθέσιμου χρόνου, που απαιτείται για την πραγματοποίηση των δευτερευουσών αντιδράσεων που αφορούν τα ενδιάμεσα προϊόντα, έχει σαν αποτέλεσμα την σχετική άρση των περιορισμών της μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Ως εκ τούτου, υψηλός ρυθμός θέρμανσης, εφαρμόζεται στην ΗΤC, όταν στόχος της υδροθερμικής επεξεργασίας είναι η παραγωγή υγρών προϊόντων. Κατά την υδροθερμική επεξεργασία πριονιδιού πεύκου και κυτταρίνης, η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, από 2 σε 20 °C/min ευνοούσε τη μετατροπή της βιομάζας σε βιο-έλαιο. Φαίνεται έτσι, ότι κατά τη διάρκεια της ΗTC, μπορεί να επιλέγεται ένας κατάλληλος ρυθμός θέρμανσης έτσι ώστε να ελέγχεται η κατανομή υδροεξανθρακώματος και υγρών προϊόντων (Wang et al. 2018b).

Οι Akhtar & Amin (2011), αναφέρουν ότι με βάση πειραματικά αποτελέσματα και με χρήση ανάλυσης παλινδρόμησης, η επί τοις εκατό (%) απόδοση της HTC, σε υγρό προϊόν περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

Aπόδοση υγρού προϊόντος (%) = [0.0042 x ln(ρυθμός θέρμανσης) + 0.5514] x 100

1.3.2.4 Επίδραση του pH του νερού

Το pH του νερού, κατά τη διάρκεια της HTC, παρουσιάζει μείωση καθώς παράγονται οργανικά οξέα. Τα οργανικά οξέα που παράγονται, στην σειρά των αντιδράσεων της HTC, λειτουργούν σαν ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία καταλύουν την αποσύνθεση των βιο-μακρομορίων της πρώτης ύλης καθώς και τον σχηματισμό των υδροεξανθρακωμάτων. Επομένως η διακύμανση του pH, κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής διαδικασίας, έχει σημαντική επιρροή στα χαρακτηριστικά των υδροεξανθρακωμάτων (Jain et al. 2016).

Η ΗΤC, είναι αυτοκαταλυτική διαδικασία κατά την οποία παράγονται οξέα, όπως μυρμηκικό, οξικό, γαλακτικό, λεβουλινικό με αποτέλεσμα τη μείωση του pH (Jain et al. 2016, Titirici et al. 2012). Ωστόσο μπορούν να προστεθούν οξέα ή βάσεις ως καταλύτες, ώστε να αυξηθεί η συγκέντρωση πρωτονίων ή υδροξυλίων, με αποτέλεσμα την αυξημένη ιοντική ισχύ ή την προσαρμογή της οδού της αντίδρασης έτσι ώστε, να επιτευχθεί η παραγωγή του επιθυμητού υδροεξανθρακώματος (Jain et al. 2016).

Η παρουσία οξέων αυξάνει την αφυδάτωση, η οποία είναι ο κύριος μηχανισμός ανθρακοποίησης μειώνοντας ταυτόχρονα την περιεκτικότητα της του υδροεξανθρακώματος, σε οξυγόνο. Η παραγωγή CO2, μέσω των οξέων που προστέθηκαν, υποδηλώνει μεγαλύτερη αντιδράσεων τη συμμετοχή αποκαρβοξυλίωσης, οπότε και την αυξημένη διάσπαση των οργανικών οξέων. Οι Lu et al. (2013), αναφέρουν ότι η επίδραση βασικών συνθηκών είχε το ίδιο αποτέλεσμα, με αυτή των όξινων στο υδροεξανθράκωμα.

Γενικά τα αποτελέσματα των ερευνών δείχνουν, ότι τα υδροεξανθρακώματα που παράγονται με την HTC, όπως και τα υγρά προϊόντα της, μεταβάλλονταν με την επίδραση του pH (Wang et al. 2018b).

Συνθήκες χαμηλού pH, οδηγούν στην παραγωγή λιγότερων σακχάρων, αλλά στην παραγωγή περισσότερων παραγώγων φουρφουράλης, καθώς και στην παραγωγή υδροεξανθρακωμάτων με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οργανικά οξέα. Επίσης, η διακύμανση του pH, επηρεάζει τα φυσικά χαρακτηριστικά του υδροεξανθρακώματος. Παραδείγματος χάριν, το χαμηλό pH του νερού, επιδρά σημαντικά στη δομή των πόρων, καθώς επάγει το σχηματισμό μικροσωματιδίων, στο αρχικό στάδιο της αντίδρασης. Το όξινο νερό οδηγεί δηλαδή, στην παραγωγή υδροεξανθρακωμάτων με μεγαλύτερο όγκο πόρων, αλλά με μικρότερο μέγεθος πόρων. Οδηγεί επίσης, στην παραγωγή υδροεξανθρακωμάτων με μεγαλύτερη επιφάνεια. Υδροεξανθράκωμα που παρήχθη με χρήση νερού, το οποίο είχε pH ίσο με 2, είχε 2.7 φορές μεγαλύτερη επιφάνεια σε σχέση με αυτό που παρήχθη μέσω νερού, που το pH του είχε τιμή ίση με 12.

То pН επηρεάζει επίσης και την προσροφητική ικανότητα των υδροεξανθρακωμάτων. Υδροεξανθρακώματα που υποβλήθηκαν σε κατεργασία με HCl, παρουσίασαν μεγαλύτερη σχέση προσροφητική ικανότητα σε με

υδροεξανθρακώματα που υποβλήθηκαν σε κατεργασία με απιονισμένο νερό και NaOH. (Wang et al. 2018b).

Στα πειράματα των Missaoui et al. (2017) (Πίνακας 3), το pH του νερού είχε τιμή 4-5, ενώ οι Mumme et al. (2011) μελέτησαν μεταξύ άλλων, την επίδραση του pH, σε τιμές 3, 5 και 7. Από την έρευνα των Mumme et al. (2011), προέκυψε ότι το αρχικό pH είχε θετική σχέση με την απόδοση της HTC σε στερεό προϊόν, έχοντας έτσι, σημαντική επίδραση στην υδροθερμική επεξεργασία.

1.3.2.5 Επίδραση της αναλογίας βιομάζας – νερού (B/W)

Στον αντιδραστήρα που υλοποιείται η διεργασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης, η βιομάζα που αποτελεί την πρώτη ύλη προστίθεται μαζί με αποσταγμένο νερό (Bach et al. 2017, Basso et al. 2016, Missaoui et al. 2017) ή απιονισμένο (Kambo & Dutta 2015b, Sabio et al. 2015, Román et al. 2012, Tag et al. 2018).

Η συγκέντρωση αυτή εκφράζεται σαν αναλογία βιομάζας – νερού (biomass/water, B/W) και αναφέρεται είτε σαν κλάσμα (Kambo & Dutta 2015b, Missaoui et al. 2017, Román et al. 2012) είτε σαν δεκαδικός αριθμός (Bach et al. 2017, Basso et al. 2016, Hoekman et al. 2017, Tag et al. 2018, Volpe et al. 2017, Yan et al. 2017) ή σαν % περιεκτικότητα κατά βάρος (Heilmann et al. 2011, Sabio et al. 2015, Volpe & Fiori 2017).

Η αναλογία βιομάζας-νερού, ενδεχομένως επηρεάζει τα επίπεδα παραγωγικότητας της HTC, ωστόσο λίγες μελέτες υπάρχουν που έχουν ασχοληθεί με την επίδραση της συγκέντρωσης του υποστρώματος (Wang et al. 2018b).

Σε κάποιες μελέτες έχει βρεθεί ότι η επίδραση της αναλογίας βιομάζας-νερού στην απόδοση μάζας υδροεξανθρακώματος (Mass Yield, MY), καθώς και στην ενεργειακή απόδοση (Energy Yield, EY) είναι ελάχιστη ή αμελητέα. Σε άλλες όμως περιπτώσεις βρέθηκε ότι η υψηλότερη αναλογία βιομάζας – νερού αυξάνει την απόδοση σε μάζα υδροεξανθρακώματος αλλά μειώνει την θερμογόνο δύναμή του (High Heating Value, HHV) (Volpe & Fiori 2017).

Οι Missaoui et al. (2017) και οι Tag et al. (2018), αναφέρουν ότι η επίδραση της αναλογίας βιομάζας – νερού δεν επηρέασε σημαντικά την απόδοση σε υδροεξανθράκωμα (Mass Yield) καθώς και την αναλογία πυκνότητας ενέργειας

(Energy Densification Ratio), όταν η πρώτη ύλη της υδροθερμικής διεργασίας ήταν βλαστοί ηλίανθου ή απορρίμματα πουλερικών ή φύκη.

Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξαν και οι Sabio et al. (2015), χρησιμοποιώντας σαν πρώτη ύλη φλούδες τομάτας, με την παρατήρηση όμως ότι υπό ορισμένες θερμοκρασίες η αναλογία βιομάζας νερού, αποτελούσε την καθοριστική παράμετρο για τις ιδιότητες των υδροεξανθρακωμάτων. Οι Volpe & Fiori (2017), συμπέραναν ότι όπως οι υψηλές θερμοκρασίες, προάγουν τον δευτερεύοντα σχηματισμό εξανθρακωμάτων, έτσι συμβαίνει και με το υψηλότερο στερεό φορτίο. Οι ίδιοι θεωρούν ότι η παράμετρος της αναλογίας βιομάζας / νερού, είναι σημαντική για την απόδοση της HTC, όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής. Όσον αφορά τη δημιουργία PFRs στα υδροεξανθρακώματα σύμφωνα με τους Gao et al. (2018), το υψηλότερο στερεό φορτίο ευνοεί το σχηματισμό τους.

Κατά τους Román et al. (2012) η μείωση της συγκέντρωσης της βιομάζας, οδηγεί σε μείωση της ανθρακοποίησης καθώς η αύξηση της ποσότητας νερού στον αντιδραστήρα, σε σχέση με την ποσότητα βιομάζας, ενισχύει τις αντιδράσεις υδρόλυσης.

Στην αντίθετη κατεύθυνση οι Sevilla & Fuertes (2009), αναφέρουν ότι η αυξημένη συγκέντρωση κυτταρίνης, οδηγεί σε μειωμένη απόδοση σε υδροεξανθρακώματα, τα οποία παρουσιάζουν σχετικά υψηλότερη αναλογία, οξυγόνου-άνθρακα (O/C) και υδρογόνου-άνθρακα (H/C). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν, ότι η διαδικασία της ατελούς υδρόλυσης, οδηγεί στο σχηματισμό κάποιων μονομερών, τα οποία παράγουν πρόδρομες ενώσεις, για πολυμερισμό ή συμπύκνωση. Ως εκ τούτου μπορεί να απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος παραμονής, για την υδροθερμική ανθρακοποίηση της αρχικής βιομάζας. Επιπλέον, λόγω των ανεπαρκών αντιδράσεων πολυμερισμού των διαλυτών προϊόντων που λαμβάνονται, μέσω υψηλών συγκεντρώσεων βιομάζας, τα υδροεξανθρακώματα που παράγονται, μπορεί να έγουν μικρότερο βαθμό συσσωματωμένων μικροσωματιδίων.

Σε γενικές γραμμές, ο στόχος της αύξησης της αναλογίας άνθρακα-οξυγόνου, επιτυγχάνεται με την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Ο μηχανισμός αυτός όμως, είναι ανεπιθύμητο να λαμβάνει χώρα σε μεγάλη έκταση, καθώς με την απώλεια του CO₂, ο άνθρακας εξαντλείται, καθώς και το οξυγόνο, με συνέπεια, τα αέρια προϊόντα που παράγονται να προκαλούν αυξημένες πιέσεις στην αντίδραση, οι οποίες αυξάνουν την πολυπλοκότητα καθώς και το κόστος εξοπλισμού (Heilmann et al. 2011).

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις του αρχικού υποστρώματος, μπορούν να δώσουν ταχέως αντιδράσεις πολυμερισμού. Παράλληλα οδήγησαν σε μειωμένες αντιδράσεις υγροποίησης, λόγω της ατελούς υδρόλυσης των βιο-πολυμερών, με τα προϊόντα που προκύπτουν από την αρχική βιομάζα, τελικά να πολυμερίζονται υπό την επίδραση της θερμοκρασίας και των λοιπών λειτουργικών παραγόντων (Funke & Ziegler 2010).

Οι Sabio et al. (2015), στα συμπεράσματά τους διατυπώνουν ότι, παρόλο που η αναλογία βιομάζας / νερού θεωρείται ότι έχει δευτερεύοντα ρόλο, αλληλεπιδρά με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής επηρεάζοντας την επίδρασή τους. Μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής αύξησαν την τελική θερμογόνο δύναμη των εξανθρακωμάτων (HHV), με την αναλογία βιομάζας / νερού να επηρεάζει την δριμύτητα αυτής της επίδρασης.

Διαφορές όμως στα παραγόμενα υδροεξανθρακώματα και τις ιδιότητές τους, επιφέρει και το είδος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται κατά την υδροθερμική ανθρακοποίηση (Volpe & Fiori 2017). Μερικά παραδείγματα αναφέρονται παρακάτω:

Οι Bach et al. (2016), συμπέραναν ότι η βιομάζα που προέρχεται από μικροφύκη, αποδίδει λιγότερο στερεό προϊόν σε σχέση με τις άλλες λιγνινοκυτταρινούχες βιομάζες (Bach et al. 2016).

Όταν πρώτη ύλη είναι βλαστοί ηλίανθου ή φύκη, οι χαμηλότερες θερμοκρασίες και ο μικρότερος χρόνος παραμονής, οδηγούν σε υψηλότερη απόδοση σε μάζα υδροεξανθρακώματος, ενώ όταν πρώτη ύλη είναι τα απορρίμματα πουλερικών, μόνο η θερμοκρασία παρουσιάζει επίδραση στην απόδοση σε μάζα και όχι ο χρόνος παραμονής (Tag et al. 2018).

Επίσης τα υδροεξανθρακώματα, που δημιουργούνται με πρώτη ύλη τους βλαστούς ηλίανθου έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σταθερό άνθρακα, σε σχέση με αυτά που προέρχονται από κελύφη καρυδιού (Roman et al. 2012).

Συμπερασματικά, οι ιδιότητες των υδροεξανθρακωμάτων εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των υποστρωμάτων, τη φύση των πρώτων υλών και τις επικρατούσες υδροθερμικές συνθήκες. Χρειάζονται βέβαια συστηματικές μελέτες για τη διερεύνηση της επίδρασης των συγκεντρώσεων ανά τύπο βιομάζας, που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην HTC, αλλά και των μεμονωμένων συστατικών, στις ιδιότητες των υδροεξανθρακωμάτων (Wang et al. 2018b).

1.4 Ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων

Οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων, εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και τις συνθήκες πυρόλυσης (Chen et al. 2014, Dai et al. 2016, Tang et al. 2013).

Μεταξύ των συνθηκών πυρόλυσης, η θερμοκρασία έχει τον ρόλο κλειδί, καθώς δεν επηρεάζει μόνο την κατανομή προϊόντων που θα παραχθούν (Collard & Blin 2014, Tang et al. 2013), αλλά και την φύση του βιοεξανθρακώματος (Tang et al. 2013). Αν η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή, η απώλεια άνθρακα και άλλων στοιχείων των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας, είναι υπερβολικά μεγάλη. Η χημική σύσταση του βιοεξανθρακώματος, το pH, το επιφανειακό φορτίο, η θερμική σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος και η τύχη των βαρέων μετάλλων στη μάζα του βιοεξανθρακώματος, επηρεάζονται επίσης από τη θερμοκρασία (Chen et al. 2014).

Η προοδευτική αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, έχει σαν αποτέλεσμα οι αλειφατικές ενώσεις της πρώτης ύλης, να αποσυντίθενται σταδιακά και να μετατρέπονται σε συμπυκνωμένες αρωματικές ενώσεις (Dai et al. 2016).

Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδηγεί σε αύξηση της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η υψηλότερη ρόφηση χημικών ουσιών όπως τα φυτοφάρμακα. Για παράδειγμα ξυλάνθρακας ο οποίος παρήχθη από υπολείμματα σιταριού, στους 500°C – 700 °C, ήταν καλώς ανθρακοποιημένος και η επιφάνειά του ήταν σχετικά υψηλή (>300 m² g⁻¹) ενώ εξανθρακώματα που είχαν σχηματιστεί στους 300°C – 400 °C, ήταν μερικώς ανθρακοποιημένα και είχαν μικρότερη ειδική επιφάνεια (< 200 m² g⁻¹) (Tang et al. 2013).

Το βιοεξανθράκωμα περιέχει πλειάδα μικροπόρων με αρωματική δομή, που το καθιστούν ισχυρό προσροφητικό για μεγάλη ποικιλία ρύπων, συμπεριλαμβανομένων και βαρέων μετάλλων (Chen et al. 2014, Harvey et al. 2011).

Εκτός από το πορώδες τμήμα του το βιοεξανθράκωμα, έχει και ένα μεγάλο αριθμό θέσεων προσρόφησης στην επιφάνειά του, όπως καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες, οι οποίες έχουν ισχυρή δυνατότητα χηλικοποίησης των βαρέων μετάλλων (Trakal et al. 2014, Zhang et al. 2013a).

Το βιοεξανθράκωμα, εκτός από την μεγάλη ικανότητα προσρόφησης των χημικών ρύπων, έχοντας πόρους κατανεμημένους στην επιφάνειά του, προσφέρει ένα κατάλληλο υπόστρωμα για πολλούς μικροοργανισμούς, προστατεύοντάς τους από πιθανή έλλειψη υγρασίας και ικανοποιώντας τις ποικίλες ανάγκες τους, σε άνθρακα, ενέργεια και μέταλλα, τα οποία αξιοποιούνται από τους μικροοργανισμούς, ως θρεπτικά στοιχεία (Saito & Muramoto 2002, Warnock et al. 2007). Ως εκ τούτων τα βιοεξανθρακώματα, μπορούν να θεωρηθούν, σαν καλοί φορείς για την ανάπτυξη μικροοργανισμών (Wang et al. 2018a).

Καθώς η δομή και οι ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων, ποικίλουν ανάλογα με την πρώτη ύλη από την οποία προέρχονται, τα βιοεξανθρακώματα που προέκυψαν από φυτά, συνήθως περιέχουν μικρά ποσά ανόργανων ενώσεων, δηλαδή τέφρας (Brewer et al. 2011, Spokas et al. 2011) και συνήθως δεν παρέχουν μακροθρεπτικά και μικροθρεπτικά στοιχεία σε επαρκείς ποσότητες (Glaser & Birk 2012).

Τα βιοεξανθρακώματα που προέρχονται από ζωική κοπριά, μπορεί να παρουσιάζουν σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες, συγκρινόμενα με αυτά που είναι φυτικής προέλευσης. Η κύρια διαφορά μεταξύ τους, έγκειται στο ότι τα ζωικής προέλευσης βιοεξανθρακώματα, είναι πλουσιότερα σε τέφρα (Cao et al. 2010, Zhang et al. 2013b) και επομένως και σε ανόργανα θρεπτικά στοιχεία (Sarkhot et al. 2012).

Το βιοεξανθράκωμα, καθώς αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους οι οποίοι του προσδίδουν σταθερότητα, όσον αφορά την αποδόμησή του, αλλά και από αλειφατικές και οξειδωμένες μορφές άνθρακα, οι οποίες είναι εύκολα αποδομήσιμες, παρουσιάζει ετερογένεια μερών, με αποτέλεσμα ένα μέρος του να αποδομείται εύκολα και ένα άλλο όχι (Cheng et al. 2006). Το βιοεξανθράκωμα ενώ δεν είναι ένα ενιαίο μακρομόριο, είναι εξαιρετικά ανθεκτικό, ακόμα και στην μικροβιακή αποδόμηση (Schmidt & Noack 2000).

1.4.1 Φυσικός και χημικός χαρακτηρισμός των βιοεξανθρακωμάτων

Τα βιοεξανθρακώματα πρέπει να χαρακτηρίζονται πριν την εφαρμογή τους στο έδαφος, όχι μόνο όσον αφορά τις εδαφοβελτιωτικές ιδιότητες τους, αλλά και από άποψη οικοτοξικολογικών κινδύνων (Kloss et al. 2012).

Οι Kuwagaki and Tamura (1990), πρότειναν ότι για να αξιολογηθεί η ποιότητα του βιοεξανθρακώματος, το οποίο θα εφαρμοστεί στο έδαφος, πρέπει να μετρηθούν επτά ιδιότητες: το pH, η περιεκτικότητα σε πτητικές ενώσεις, η περιεκτικότητα σε τέφρα, η δυνατότητα κατακράτησης νερού, η κατά μέσο όρο τιμή της πυκνότητάς του, ο όγκος των πόρων που διαθέτει και η ειδική επιφάνεια.

Οι Kloss et al. (2012), αναφέρουν ότι για να εκτιμηθούν οι οικοτοξικολογικοί κίνδυνοι, που μπορεί να προκληθούν από την εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος, πρέπει να ελέγχεται η περιεκτικότητα των βιοεξανθρακωμάτων σε ίχνη μέταλλων, σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) καθώς και η χημική σύσταση των PAHs.

Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος, όπως η ειδική επιφάνεια, η κατανομή του μεγέθους των πόρων, η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), η περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά, καθώς και η δυνητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων να προκαλέσουν οικοτοξικολογικούς κινδύνους, εξαρτώνται από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τους, καθώς και από τις συνθήκες πυρόλυσης της πρώτης ύλης (Agegnehu et al. 2015, Kloss et al. 2012). Ωστόσο τα περισσότερα βιοεξανθρακώματα, χαρακτηρίζονται περίπου από τις ίδιες ιδιότητες (Lebrun et al. 2018).

Για παράδειγμα, σε μελέτη των Mary et al. (2016), σχετικά με βιοεξανθρακώματα που παρήχθησαν από διάφορες βιομάζες, όπως μπιζελιών, κουνουπιδιών καθώς και από βιομάζα φλουδών πορτοκαλιών, οι τιμές πυκνότητας των διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων που προέκυψαν, είχαν εύρος από 0.37 g L^{-1} έως 0.65 g L^{-1} .

Τα βιοεξανθρακώματα επίσης χαρακτηρίζονται από αυξημένη ειδική επιφάνεια (Beesley et al. 2013), υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), αλκαλικό pH με σύνηθες εύρος τιμών 8-11 (Paz-Ferreiro et al. 2014, Tan et al. 2017) και υψηλή ικανότητα κατακράτησης νερού (Lebrun et al. 2018). Πράγματι, τα βιοεξανθρακώματα είναι σε θέση να συγκρατούν διπλάσια ή τριπλάσια ποσότητα νερού, σε σχέση με τη μάζα τους (Mary et al. 2016).

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων, χρησιμοποιούνται ως κριτήρια, προκειμένου να εκτιμηθούν και να κατηγοριοποιηθούν τα διάφορα βιοεξανθρακώματα, όσον αφορά την ποιότητά τους και τις εφαρμογές τους.

Σε αυτή την κατεύθυνση, ο διεθνής οργανισμός IBI, International Biochar Initiative (Διεθνής Πρωτοβουλία για το Βιοεξανθράκωμα) παρουσίασε το έτος 2015, τα κριτήρια με βάση τα οποία προτείνεται η κατάταξη των βιοεξανθρακωμάτων σε κατηγορίες καθώς και τις δοκιμές που πρέπει να πραγματοποιηθούν προκειμένου να λάβει χώρα η κατάταξη.

Ο IBI (2015), συστήνει τρεις κατηγορίες δοκιμών, που πρέπει να πραγματοποιούνται για την κατηγοριοποίηση υλικών βιοεξανθρακωμάτων:

Κατηγορία Δοκιμών Α – Βασικές ιδιότητες χρησιμότητας: απαιτείται για όλα τα βιοεξανθρακώματα. Αυτό το σύνολο δοκιμών, μετράει τις πιο βασικές ιδιότητες που απαιτούνται για να αξιολογηθεί η χρησιμότητα του υλικού του βιοεξανθρακώματος στην κατεύθυνση της εφαρμογής του στο έδαφος.

Στα πλαίσια των δοκιμών της κατηγορίας Α, εξετάζεται το βιοεξανθράκωμα ως προς τα εξής: την περιεκτικότητα σε υγρασία καθώς και σε οργανικό άνθρακα, την αναλογία υδρογόνου – οργανικού άνθρακα, την ολική περιεκτικότητα σε τέφρα, την ολική περιεκτικότητα σε άζωτο, το pH, την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), την περιεκτικότητα σε ασβέστιο, και την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων.

Έτσι ο IBI (2015), με την εφαρμογή των δοκιμών της κατηγορίας Α: α) κατατάσσει τα βιοεξανθρακώματα σε κλάσεις ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε οργανικό άνθρακα ως εξής: στην 1^η κλάση, κατηγοριοποιούνται τα βιοεξανθρακώματα, με περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα πάνω από 60%, στην 2^η κλάση βρίσκονται αυτά που η περιεκτικότητά τους είναι μεταξύ 30% και 60% και στην 3^η κλάση ανήκουν τα βιοεξανθρακώματα, που η περιεκτικότητά τους σε Corg, είναι μεταξύ 10% και 30%. Σημειώνεται ότι η ελάχιστη περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα των βιοεξανθρακωμάτων είναι 10%, β) ορίζει τη μέγιστη αναλογία υδρογόνου-οργανικού άνθρακα στο 0.7, γ) καταγράφει την % περιεκτικότητά των βιοεξανθρακωμάτων, σε διάφορα μεγέθη σωματιδίων, τα οποία μετρήθηκαν σε mm, δ) η υγρασία, η ολική περιεκτικότητα σε τέφρα, η ολική περιεκτικότητα σε άζωτο, το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), η περιεκτικότητα σε ασβέστιο, εξετάζονται σύμφωνα με κριτήρια, που ορίζονται κατά περίπτωση.

Για την εκτίμηση των παραπάνω ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών των βιοεξανθρακωμάτων, προτείνονται από τον IBI (2015), συγκεκριμένες κατά περίπτωση αναλυτικές μέθοδοι, όπως: α) για τον προσδιορισμό της υγρασίας, σαν % ποσοστό, σε ξηρή βάση, χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM D1762-84, η οποία είναι μια πρότυπη μέθοδος ανάλυσης ξυλάνθρακα (κάρβουνου), για την παραγωγή του οποίου χρησιμοποιήθηκε σαν πρώτη ύλη το ξύλο. Πρέπει να προσδιορίζεται η ημερομηνία μέτρησης, σε σχέση με το χρόνο που μεσολάβησε από την παραγωγή του ξυλάνθρακα, β) η ανάλυση που αφορά τον προσδιορισμό οργανικού άνθρακα, σαν % ώστε να προσδιοριστεί πρώτα η περιεκτικότητα σε ολικό άνθρακα και σε υδρογόνο. Κατόπιν, λαμβάνει χώρα η ανάλυση ανόργανου άνθρακα, με προσδιορισμό της περιεκτικότητας διοξειδίου του άνθρακα – άνθρακα, με χρήση διαλύματος υδροχλωρίου (HCl) κανονικότητας 1N, όπως περιγράφει η μέθοδος ελέγχου, ASTM D4373, για τον ταχύ προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε άνθρακα των εδαφών. Η περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε οργανικό άνθρακα, προσδιορίζεται αφαιρώντας από την τιμή της περιεκτικότητας σε ολικό άνθρακα του βιοεξανθρακώματος, την τιμή της περιεκτικότητας σε ανόργανο άνθρακα, γ) η % περιεκτικότητα σε τέφρα, σε ξηρή βάση, υπολογίζεται με βάση την πρότυπη μέθοδος δοκιμής για χημική ανάλυση ξυλάνθρακα, την ASTM D1762-84, δ) η % περιεκτικότητα σε άζωτο, υπολογίζεται με στοιχειακό αναλυτή, σύμφωνα με την διαδικασία για τον υπολογισμό ολικού άνθρακα και υδρογόνου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ε) για τον υπολογισμό του pH, γίνεται αραίωση του βιοεξανθρακώματος, με απιονισμένο νερό, σε αναλογία 1:20 (w/v), και ακολουθεί εξισορρόπηση σε αναδευτήρα για 90 λεπτά, στ) η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), μετρούμενη σε dS m^{-1} , επίσης υπολογίζεται αφού προηγηθεί αραίωση του βιοεξανθρακώματος, με απιονισμένο νερό, σε αναλογία 1:20 (w/v), και ακολουθήσει εξισορρόπηση σε αναδευτήρα για 90 λεπτά, ζ) ο υπολογισμός της % περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃), λαμβάνει χώρα με την AOAC 955.01 ποτενσιομετρική τιτλοδότηση, σε δείγματα «όπως ελήφθησαν», δηλαδή υγρά δείγματα. Για να υπολογιστεί η % περιεκτικότητα σε CaCO₃, χρησιμοποιείται το ξηρό βάρος και έτσι η προκύπτουσα περιεκτικότητα εκφράζεται, «ανά ξηρό βάρος δείγματος» και η) η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων των βιοεξανθρακωμάτων, γίνεται με κοσκίνισμα ξηρού δείγματος, χρησιμοποιώντας διαδοχικά κόσκινα, με άνοιγμα βροχίδων 50, 25, 16, 8, 4, 2, 1 και 0,5 mm.

Κατηγορία Δοκιμών B – Εκτίμηση τοξικότητας: απαιτείται για όλα τα βιοεξανθρακώματα. Τα βιοεξανθρακώματα που προέρχονται από επεξεργασμένες πρώτες ύλες, πρέπει να υπόκεινται σε αυστηρότερους ελέγχους, σε σχέση με αυτά που προέρχονται από μη επεξεργασμένες πρώτες ύλες, σύμφωνα πάντα με γενικά πρωτόκολλα που ισχύουν και με ανάλογους περιορισμούς.

Για την αξιολόγηση των τοξικών ουσιών, που ενδεχομένως περιέχονται στα βιοεξανθρακώματα, σύμφωνα με τον ΙΒΙ (2015), όλα τα υλικά των βιοεξανθρακωμάτων, πρέπει να πληρούν τα κατώτατα όρια αξιολόγησης εδάφους, ως προς τις τοξικές ουσίες που περιέχει, οπότε ο έλεγχος γίνεται με βάση παραμέτρους,

επαληθεύοντας αν ισχύουν τα μέγιστα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης τοξικών ουσιών, με εφαρμογή συγκεκριμένων μεθόδων ελέγχου της κατηγορίας B.

Οι τοξικές ουσίες που μπορεί να ανιχνευθούν στα βιοεξανθρακώματα, διαχωρίζονται σε δυο κατηγορίες: σε αυτές που προϋπήρχαν στις πρώτες ύλες, που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή τους, όπως μέταλλα και πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCPs) και αυτές που μπορούν να παραχθούν κατά την θερμοχημική μετατροπή της πρώτης ύλης, προκειμένου να λάβει χώρα η παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, όπως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), και διοξίνες/φουράνια. Για τα βιοεξανθρακώματα που προέρχονται από επεξεργασμένες πρώτες ύλες, απαιτείται αυξημένος αριθμός δοκιμών που ελέγχουν, την παρουσία και το επίπεδο των τοξικών ουσιών σε αυτά.

Η εκτίμηση της τοξικότητας των βιοεξανθρακωμάτων, ακολουθεί τις κοινώς αναγνωρισμένες προδιαγραφές, που σχετίζονται με την τοξικότητα του εδάφους, το περιεχόμενό του σε χημικές ουσίες καθώς και την βελτίωσή του με προσθήκη κομπόστ και λιπάσματα. Τα όρια τοξικότητας που αναφέρονται σε ένα εύρος τιμών, βασίζονται σε πρότυπα εδαφών ή λιπασμάτων, που προκύπτουν από έναν αριθμό νόμων, σχετικών με την τοξικότητα. Τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (Maximum Allowed Threshold, MAT), υποδεικνύουν τα επίπεδα τοξικότητας, πάνω από τα οποία τα υλικά δεν είναι αποδεκτά.

Αν σε μια χώρα, που πρόκειται να εφαρμοστεί το βιοεξανθράκωμα, δεν υπάρχει νομοθεσία η οποία καθορίζει το ανώτατο όριο συγκέντρωσης, για ένα συγκεκριμένο τοξικό συστατικό, τότε η περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος στο συστατικό αυτό, πρέπει να είναι χαμηλότερη από τα ανώτατα όρια τοξικότητας, όπως αυτά ορίζονται από τα νομοθετικά πλαίσια άλλων χωρών και αφορούν το συγκεκριμένο τοξικό συστατικό.

Στα πλαίσια των δοκιμών της κατηγορίας B, οι παράμετροι που εξετάζονται, με τα αντίστοιχα εύρη τιμών είναι: α) η δοκιμή αναστολής βλάστησης, μετά από εφαρμογή βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, με ενδεχόμενο θετικό ή αρνητικό αποτέλεσμα, β) η περιεκτικότητα σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs), με εύρος ανώτατου επιτρεπτού ορίου $6 - 300 \text{ mg kg}^{-1}$, γ) η περιεκτικότητα σε διοξίνες/φουράνια (PCDD/Fs) με εύρος MAT 17 ng kg $^{-1}$, δ) η περιεκτικότητα σε PCBs (εύρος MAT : 0.2-1 mg kg $^{-1}$), ε) οι περιεκτικότητες σε αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο, κοβάλτιο, χαλκό, μόλυβδο, υδράργυρο, μολυβδαίνιο, νικέλιο, σελήνιο, ψευδάργυρο, βόριο, χλώριο, νάτριο, με εύρη τιμών που αναφέρονται στον Πίνακα 4.

Για να προσδιοριστούν τα όρια των παραπάνω παραμέτρων μέσω δοκιμών της κατηγορίας Β, πραγματοποιούνται οι εξής αναλυτικές μέθοδοι κάθε φορά: α) για τη δοκιμή αναστολής βλάστησης, χρησιμοποιείται η μεθοδολογία του OECD (1984), η οποία χρησιμοποιεί τρία είδη δοκιμής όπως περιγράφεται από τους Van Zwieten et al. (2010), β) η περιεκτικότητα σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, υλοποιείται με την US EPA 8270 (2007), με χρήση εκχύλισης Soxhlet (US EPA 3540), με διαλύτη εκχύλισης τολουόλιο, γ) για τον προσδιορισμό των διοξινών/φουρανίων, χρησιμοποιείται η μέθοδο US EPA 8290 (2007), δ) ο προσδιορισμός των PCBs γίνεται με τη μέθοδο US EPA 8082 (2007) ή την US EPA 8275 (1996), ε) το αρσενικό, το κάδμιο, το χρώμιο, το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο μόλυβδος, το μολυβδαίνιο, το νικέλιο, το σελήνιο, ο ψευδάργυρος, το βόριο, το χλώριο, το νάτριο, προσδιορίζονται με την μέθοδο TMECC (2001) ενώ ο υδράργυρος προσδιορίζεται με την US EPA 7471 (2007).

	Εύρος ανώτατων επιτρεπτών ορίων		
Εζεταζομενή παραμετρος	(mg kg ⁻¹ ξηρού βάρους)		
Αρσενικό	13 - 100		
Κάδμιο	1.4 - 39		
Χρώμιο	93 - 1200		
Κοβάλτιο	34 - 100		
Χαλκός	143 - 6000		
Μόλυβδος	121 - 300		
Υδράργυρος	1 - 17		
Μολυβδαίνιο	5 - 75		
Νικέλιο	47 - 420		
Σελήνιο	2 - 200		
Ψευδάργυρος	416 - 7400		
Βόριο	Ορίζεται κατά περίπτωση		
Χλώριο	Ορίζεται κατά περίπτωση		
Νάτριο	Ορίζεται κατά περίπτωση		

Πίνακας 4: Στοιχεία που προσδίδουν τοξικότητα στα βιοεξανθρακώματα και εύρος τιμών ανώτατων επιτρεπτών ορίων (IBI 2015).

Κατηγορία Δοκιμών Γ – Προχωρημένη ανάλυση και ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος για την βελτιστοποίηση του εδάφους: είναι προαιρετική για τα βιοεξανθρακώματα, τα οποία μπορούν να δοκιμαστούν για το αν έχουν εδαφοβελτιωτικές ιδιότητες, σε συνδυασμό με την προϋπόθεση ότι εκπληρώνουν τις απαιτήσεις των κατηγοριών δοκιμών Α και Β. Καθώς είναι προαιρετική η εφαρμογή δοκιμών της κατηγορίας Γ, οι παρασκευάστριες εταιρείες βιοεξανθρακωμάτων, μπορούν να αναφέρουν καμία, μία, μερικές ή όλες τις ιδιότητες που θα προσδιοριστούν με την εφαρμογή των δοκιμών της κατηγορίας Γ.

Με την προηγμένη ανάλυση των υλικών του βιοεξανθρακώματος, αναγνωρίζονται οι πτητικές ουσίες που περιέχονται σε αυτό και χαρακτηρίζεται η επιφάνειά του. Στις εδαφοβελτιωτικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος, που ελέγχονται μέσω των δοκιμών της κατηγορίας Γ, συμπεριλαμβάνεται και η περιεκτικότητά του σε θρεπτικά συστατικά.

Οι παράμετροι που εξετάζονται μέσω των δοκιμών της κατηγορίας Γ, είναι: α) διαθέσιμο ανόργανο άζωτο, σε αμμωνιακή και νιτρική μορφή , β) ολικός φωσφόρος και κάλιο, γ) διαθέσιμος φωσφόρος, δ) ολικό ασβέστιο, μαγνήσιο και θείο, ε) διαθέσιμο ασβέστιο, μαγνήσιο και θειικά άλατα, στ) πτητικές ουσίες, ζ) συνολική επιφάνεια, η) εξωτερική επιφάνεια.

Ta kritýria yia ká θ e mia apó tic parapanávo paramétrouc, oríčovtai katá períptost. H mováda pou crystimopoieítai yia tyv métrynym tov paramétrov pou proavagér θ ykav, eívai ta mg kg⁻¹, ektóc apó tic pitnikéc ousíec pou ekgráčovtai sav % posostó tyc olikýc máčac, se čyrý básy, kai tyv oliký kai tyv ežoteriký epigáveia pou metrioúvtai se m²g⁻¹.

Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται, στα πλαίσια της κατηγορίας Γ, για τον προσδιορισμό των παραμέτρων αυτών είναι: α) για το ανόργανο άζωτο, γίνεται εκχύλιση με διάλυμα χλωριούχου καλίου (KCl) 2M, και κατόπιν ακολουθεί φασματοφωτομετρία (Rayment & Higginson 1992) β) για τον ολικό φωσφόρο, το κάλιο, το ολικό ασβέστιο, το μαγνήσιο και το θείο, χρησιμοποιείται τροποποιημένη μέθοδος προσδιορισμού τέφρας (Enders & Lehmann 2012). Τα στοιχεία προσδιορίζονται με κοινές αναλυτικές τεχνικές, γ) για τον διαθέσιμο φωσφόρο, γίνεται χρήση φορμικού οξέος 2% και κατόπιν λαμβάνει χώρα φασματοφωτομετρία (Wang et al. 2012), δ) για το διαθέσιμο ασβέστιο, το μαγνήσιο και τα θειικά άλατα χρησιμοποιείται εκχύλιση με διάλυμα υδροχλωρίου (HCl) 1M (Camps-Arbestain et al. 2015). Κατόπιν τα στοιχεία προσδιορίζονται με κοινές αναλυτικές τεχνικές, ε) για τις πτητικές ουσίες, χρησιμοποιείται η πρότυπη μέθοδος δοκιμής για χημική ανάλυση ξυλάνθρακα, η ASTM D1762-84 και στ) η ολική επιφάνεια καθώς και η εξωτερική επιφάνεια προσδιορίζονται με την ASTM D6556 πρότυπη μέθοδο ελέγχου για μαύρο άνθρακα, μέσω ποροσιμετρίας αζώτου.

1.4.2 Φωτοχημικές ιδιότητες των εξανθρακωμάτων

1.4.2.1 Φωτοδιάσπαση

Η φωτοδιάσπαση, λαμβάνει χώρα όταν τα οργανικά μόρια, από τα οποία αποτελείται μια χημική ένωση, απορροφούν φωτόνια, λόγω της έκθεσής τους στο φως, με συνέπεια την διάσπασή των δεσμών τους ή και την δημιουργία νέων δεσμών μεταξύ των ατόμων τους (Rabek 2012). Προκύπτουν έτσι απλούστερα μόρια ή νέα μόρια, με αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης της αρχικής ένωσης.

Η τύχη των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον καθορίζεται από αβιοτικές και βιοτικές διεργασίες (Andreozzi et al. 2003, Κωνσταντίνου 2000), με την φωτοδιάσπαση να κατέχει σημαντική θέση ανάμεσα στις αβιοτικές (Κωνσταντίνου 2000, Niu et al. 2006). Συγκρινόμενη δε με την βιοαποικοδόμηση και την υδρόλυση, εμφανίζεται ως ταχύτερη, καθώς παρουσιάζει υψηλότερο ρυθμό απομείωσης των ρύπων (Liu et al. 2010, Pelizzetti et al. 1990).

Επιπλέον, καθώς η εκβιομηχάνιση και η αύξηση του πληθυσμού, επιφέρουν σημαντική ρύπανση του περιβάλλοντος με οργανικούς ρύπους, αναζητήθηκαν μέθοδοι επεξεργασίας τους, με στόχο την απομείωση των συγκεντρώσεών τους, οι οποίες να έχουν χαρακτηριστικά «πράσινων λύσεων». Τα χρησιμοποιούμενα δηλαδή χημικά αντιδραστήρια, η ενεργειακή πηγή και οι τυχόν χρησιμοποιούμενοι καταλύτες πρέπει να βρίσκονται σε άφθονες ποσότητες, να είναι φιλικοί στο περιβάλλον, το κόστος τους να είναι μικρό και από την εφαρμοζόμενη διεργασία να μην παράγεται δευτερογενής ρύπανση. Η φωτοδιάσπαση, σαν μέθοδος περιβαλλοντικής αποκατάστασης, ικανοποιεί τα παραπάνω κριτήρια, λόγω του ότι χρησιμοποιεί ως ενεργειακή πηγή τον ήλιο, το οξειδωτικό μέσο είναι το μοριακό οξυγόνο και τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης είναι νερό, διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανες ενώσεις, οι οποίες είναι μη τοξικές (Chen et al. 2010). Σε κάθε περίπτωση όμως, θα πρέπει να γίνεται αξιολόγηση της εφαρμοζόμενης μεθόδου και να παρακολουθούνται τα παραγόμενα ενδιάμεσα προϊόντα, καθώς έχουν αναφερθεί περιπτώσεις οργανικών ρύπων για τους οποίους τα προϊόντα μετασχηματισμού είναι πιο τοξικά από τις πρόδρομες ενώσεις (Konstantinou et al. 2010).

Οι ρύποι στο περιβάλλον, μπορεί να έχουν διασπαρεί σε φυσικά υδάτινα συστήματα, στην επιφάνεια του εδάφους και των φυτών ή στην ατμόσφαιρα. Ανάλογα με τον δέκτη που αξιοποιεί τα φωτόνια της ηλιακής ακτινοβολίας, η φωτοδιάσπαση διακρίνεται σε άμεση και έμμεση φωτόλυση (Konstantinou et al. 2010, Mansour et al. 1989).

Στην άμεση φωτόλυση, τα φωτόνια απορροφώνται απευθείας από τα μόρια του ρύπου, από χημικές ομάδες που αποκαλούνται χρωμοφόρα, με συνέπεια την διάσπαση των δεσμών τους ή και τη δημιουργία νέων δεσμών μεταξύ των ατόμων τους και την απομείωση της συγκέντρωσης του ρύπου (Κωνσταντίνου 2000, Sakkas et al. 2006). Η άμεση ακτινοβόληση στην οποία υπόκεινται τα μόρια του ρύπου, τον οδηγούν σε διεγερμένες απλές ή τριπλές καταστάσεις. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1, αυτές οι διεγερμένες καταστάσεις ακολουθούνται από διεργασίες διάσπασης ή μετασχηματισμού όπως ομόλυση, ετερόλυση ή φωτοϊονισμό (Burrows et al. 2002, Reddy & Kim 2014, Sakkas et al. 2006).

Αν θα ακολουθηθεί ομόλυση, ετερόλυση ή φωτοϊονισμός, εξαρτάται από τις φωτοχημικές ιδιότητες των χρωμοφόρων, οι οποίες εξαρτώνται από την προέλευσή τους (Κωνσταντίνου 2000). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, σαν συνέπεια της άμεσης απορρόφησης του φωτός από τον ρύπο, μπορεί να είναι ισομερειώσεις, απόσπαση υδρογόνου ή άλλων μορίων, διασπάσεις σε απλούστερα μόρια, ενδομοριακές αναδιατάξεις, αντιδράσεις διμερισμού-προσθήκης, κυκλοποιήσεις και αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων (Sakkas et al. 2006).

Κατά την έμμεση φωτοδιάσπαση, η απορρόφηση φωτονίων πραγματοποιείται από άλλα συστατικά του περιβάλλοντος (υποστρώματος) στο οποίο βρίσκεται ο ρύπος. Εν συνεχεία η διάσπαση του ρύπου μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις μηχανισμούς: α) την μεταφορά της ενέργειας στον ρύπο, ακολουθούμενη από την διάσπασή του (Κωνσταντίνου 2000, Sakkas et al. 2006), σύμφωνα με τις οδούς άμεσης φωτόλυσης (Σχήμα 1) (Sakkas et al. 2006). Τα συστατικά που απορροφούν φωτόνια και μεταφέρουν την ενέργεια, χαρακτηρίζονται ως φωτοευαισθητοποιητές και οι έμμεσες διεργασίες φωτοδιάσπασης, που υλοποιούνται μέσω αυτής της οδού, ως ευαισθητοποιημένες (Κωνσταντίνου 2000, Sakkas et al. 2006), β) μεταφορά ηλεκτρονίων από το συστατικό δότη στον οργανικό ρύπο και γ) μεταφορά ενέργειας ή ηλεκτρονίων σε μοριακό οξυγόνο και παραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS), όπως οξυγόνου απλής κατάστασης (¹O₂), ριζών υδροξυλίου (•OH) κ.ά. (Κωνσταντίνου, 2000).

Η παραπάνω οδός χαρακτηρίζεται σαν φωτοευαισθητοποιούμενη οξείδωση (Choudhry et al. 1979).



Σχήμα 1: Μηχανισμοί φωτοδιάσπασης ρύπων σε υδάτινο περιβάλλον (ΦΟΕ: Φυσικές Οργανικές Ενώσεις) (Sakkas et al. 2006).

Συνεπώς η προαγωγή της φωτοευαισθητοποιημένης ή γενικά της έμμεσης φωτοδιάσπασης, αποδίδεται στην παρουσία δραστικών ενδιάμεσων, όπως ριζών υδροξυλίου (•OH), οξυγόνου απλής κατάστασης (¹O₂), ιόντων υπεροξειδίου (O₂•⁻), υδρο-υπερόξυ ριζών (HO₂•), ανθρακικών ριζών (CO₃•⁻), άλκυλο-υπερόξυ ριζών (ROO•), υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂), επιδιαλυτωμένων ηλεκτρονίων (e_{aq}⁻) και έγχρωμης διαλυμένης οργανικής ύλης (cDOM) στην διεγερμένη τριπλή της κατάσταση (Konstantinou et al. 2010, Sakkas et al. 2006).

Τα παραπάνω δραστικά ενδιάμεσα, παράγονται με την απορρόφηση της ακτινοβολίας από συστατικά του περιβάλλοντος του οργανικού ρύπου, όπως της διαλυμένης οργανικής ύλης (Dissolved Organic Matter, DOM), νιτρικών ιόντων (NO_3^-) ή κατιόντων τρισθενούς σιδήρου (Fe³⁺). Καθώς η δομή των οργανικών ρύπων συνήθως περιέχει αρωματικούς δακτυλίους, ετεροάτομα και άλλες λειτουργικές ομάδες οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με τα προαναφερθέντα δραστικά ενδιάμεσα, η έμμεση φωτοδιάσπαση παίζει σημαντικό ρόλο στην απομείωση των συγκεντρώσεων των οργανικών ρύπων (Konstantinou et al. 2010). Ύδατα με υψηλή συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων (μέσω αντίδρασης μεταφοράς φορτίου και χημικής αντίδρασης photo-Fenton) και ημιαγώγιμων σωματιδίων (μέσω της δημιουργίας ζεύγους θετικής οπής-ηλεκτρονίων) ευαισθητοποιούν την φωτομετατροπή των οργανικών ρύπων, που βρίσκονται εντός υδατικών διαλυμάτων (Konstantinou et al. 2010, Sakkas et al. 2006).

Τα χρωμοφόρα μπορούν να συμμετάσχουν όμως, εκτός των αντιδράσεων φωτοδιάσπασης και σε αντιδράσεις φωτοκατάλυσης, έχοντας ρόλο φωτοκαταλύτη. Όμως στην περίπτωση αυτή, απορροφούν ενέργεια και παραμένουν αναλλοίωτα στο τέλος της διεργασίας, όπως συμβαίνει στην διαδικασία μεταφοράς ενέργειας και στις κυκλικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Αντίθετα στις αντιδράσεις φωτοδιάσπασης τα χρωμοφόρα μεταβάλλονται μη αντιστρεπτά και τα δραστικά ενδιάμεσα που παράγουν, προκαλούν στη συνέχεια την έμμεση φωτόλυση των ρύπων που βρίσκονται εντός των υδατικών διαλυμάτων (Κωνσταντίνου 2000).

Στον αντίποδα η διαλυτή οργανική ύλη ενός υδατικού διαλύματος, μπορεί να δράσει σαν οπτικό φίλτρο και να δεσμεύσει το μεγαλύτερο μέρος του φωτός, με αποτέλεσμα, την σημαντική μείωση του ρυθμού απομείωσης της συγκέντρωσης του οργανικού ρύπου. Η μείωση του ρυθμού, μπορεί επίσης να αποδοθεί στην δέσμευση των ρύπων από την διαλυτή οργανική ύλη μέσω υδροφοβικών δυνάμεων ή δυνάμεων Wan der Waals. Το γεγονός, ότι το αποτέλεσμα της φωτοδιάσπασης επηρεάζεται από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες, φαίνεται από τον μειωμένο ρυθμό ωδροξυλίου (•OH) και άλλων δραστικών ενδιάμεσων από τα ιόντα χλωρίου (CI⁻) (Sakkas et al. 2006).

Η έμμεση φωτοδιάσπαση, βρίσκει εφαρμογή στις Φωτοχημικά Προηγμένες Διαδικασίες Οξείδωσης (Photochemical Advanced Oxidation Processes, PAOPs), οι οποίες ορίζονται ως διαδικασίες, που αφορούν τη δημιουργία ισχυρών δραστικών ενδιάμεσων ειδών, κυρίως ριζών υδροξυλίου (•OH), με φωτοχημικά μέσα. Οι ρίζες υδροξυλίου είναι ισχυρά, μη εκλεκτικά οξειδωτικά που δύνανται να προσβάλλουν μεγάλο πλήθος οργανικών ενώσεων (Sakkas et al. 2006). Οι PAOPs, αποτελούν

ενδιαφέρουσες και ελπιδοφόρες διεργασίες για την επεξεργασία νερού (Konstantinou et al. 2010).

Δραστικά είδη οξυγόνου (ROS), τα οποία μπορούν να λειτουργήσουν ως φωτοευαισθητοποιητές και να επάγουν την φωτοδιάσπαση οργανικών ρύπων εντός υδατικών διαλυμάτων, μπορούν να παραχθούν από αιωρήματα βιοεξανθρακωμάτων (Fang et al. 2017a) ή υδροεξανθρακωμάτων (Chen et al. 2017), όταν αυτά ακτινοβοληθούν.

Η παραγωγή των δραστικών αυτών ειδών οξυγόνου (•OH, ${}^{1}O_{2}$, O_{2} ·⁻, HO₂·), επάγεται και από τις ανθεκτικές ελεύθερες ρίζες (Persistent Free Radicals, PFRs), οι οποίες σχηματίζονται στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων, κατά την πυρολυτική τους παρασκευή (Fang et al. 2014, Qin et al. 2018) καθώς και στην επιφάνεια των υδροεξανθρακωμάτων, κατά την διεργασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης (HTC) (Qin et al. 2018). Μπορούν να βρεθούν επίσης στα ιζήματα ή και στο έδαφος (Truong et al. 2010).

Οι συντονισμένα σταθεροποιημένες αυτές ελεύθερες ρίζες, σχηματίζονται από την θερμική αποδόμηση οργανικών ενώσεων, όπως κατεχόλες, υδροκινόνες και φαινόλες, με την παρουσία οξειδίων μετάλλων (CuO, Fe₂O₃), μέσω μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων, προς το άτομο του μετάλλου (Fang et al. 2014).

Οι PFRs είναι ρίζες, όπως ημικινόνες, κυκλοπενταδιενύλια και φαινοξύλια οι οποίες είναι σχετικά σταθερές, με χρόνο ημιπεριόδου ζωής στην ατμόσφαιρα, από μερικές ώρες έως ημέρες (Dellinger et al. 2007, Qin et al. 2018), αντίθετα με τα ROS τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετικά μικρό χρόνο ημιπεριόδου ζωής. Για παράδειγμα ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής των •OH, σ' ένα υδατικό διάλυμα είναι 10⁻⁹ δευτερόλεπτα (Khachatryan et al. 2011).

Τα βιοεξανθρακώματα και τα υδροεξανθρακώματα, μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στην απομείωση της συγκέντρωσης των ρύπων, καθώς παράγουν σημαντικό αριθμό PFRs (Truong et al. 2010) και διαθέτουν άφθονες οξειδοαναγωγικές μονάδες στην επιφάνεια τους, όπως ομάδες κινόνης, υδροκινόνης και φαινολικές ομάδες που είναι συζευγμένες σε π-ηλεκτρονιακά συστήματα. Εξ' αυτού περιέχουν άφθονες θέσεις οξειδοαναγωγής για τους ρύπους, καθώς μπορούν να λειτουργήσουν ως δότες και δέκτες ηλεκτρονίων ταυτόχρονα (Qin et al. 2018).

1.4.2.2 Μηχανισμός σχηματισμού PFRs κατά την πυρόλυση

Κατά την αργή πυρόλυση (περίπου 300 °C), η οποία θεωρείται η κύρια τεχνική παραγωγής εξανθρακωμάτων, η παραγωγή PFRs, ξεκινά με την ομολυτική σχάση δεσμών. Με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης (μεγαλύτερη από 300 °C και μικρότερη από 500 °C), η αποδόμηση της βιομάζας παράγει κυρίως άνυδρα σάκχαρα (άνυδρη γλυκόζη), που είναι λιγότερο δραστικά από τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται με την σχάση των δεσμών (Le Brech et al. 2015). Κατά την διάρκεια της πυρολυτικής διαδικασίας τα κύρια συστατικά της βιομάζας (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη), υφίστανται διακριτές αντιδράσεις, με θερμοκρασίες αποδόμησης για την κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, 300, 300 – 400 και 350 – 450 °C αντίστοιχα (Nzihou et al. 2013).

Η αποικοδόμηση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, ξεκινά με την παραγωγή ολιγοσακχαριτών μέσω αποπολυμερισμού (Zhang et al. 2013b) και ακολουθεί ο σχηματισμός των μονομερών τους και μονομερών ριζών με την διάσπαση των γλυκοζιτικών δεσμών. Ο μηχανισμός αποδόμησης της λιγνίνης είναι περισσότερο πολύπλοκος, καθώς εμπλέκει μια σειρά από αντιδράσεις ελευθέρων ριζών. Άλλωστε η δομή της λιγνίνης είναι πιο πολύπλοκη απ' ότι της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης (Qin et al. 2018).

Οι ρίζες σχηματίζονται, στην αρχή της πυρόλυσης της λιγνίνης, με την ομολυτική σχάση των α- και β- αλκυλ-αρυλ αιθερικών δεσμών, και των δεσμών C-C και C-O, οι οποίοι απαιτούν μικρότερη ενέργεια για να διασπαστούν και να σχηματιστούν έτσι, οι αντίστοιχες ρίζες (Kotake et al. 2014). Αυτά τα είδη ριζών μπορούν περαιτέρω, να παράγουν προϊόντα σύζευξης ή να αποσπάσουν υδρογόνα από άλλα μόρια. Τελικά μια σειρά από αντιδράσεις, όπως αφυδρογονώσεις, αποκαρβοξυλιώσεις, αρωματοποιήσεις και ενδομοριακές συμπυκνώσεις εκτελούνται διαδοχικά για να σχηματίσουν το λεγόμενο βιοεξανθράκωμα (Fang et al. 2014).

Όπως αναφέρουν οι Qin et al. (2017), κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, σε υψηλή θερμοκρασία, από τη λιγνίνη της βιομάζας, παράγονται πολλά τμήματα φαινόλης ή κινόνης τα οποία μπορούν κατόπιν να μεταφέρουν το ηλεκτρόνιο σε μεταβατικά μέταλλα για να σχηματιστούν PFRs, δεσμευμένες στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Το πρώτο βήμα για τη δημιουργία PFRs, σε υλικά που έχουν ως βάση τον άνθρακα, όπως τα εξανθρακώματα, είναι η διάσπαση των δεσμών στις πρόδρομες ενώσεις. Βέβαια έχει αναφερθεί σχηματισμός PFRs, και σε υλικά που έχουν βάση τον άνθρακα, τα οποία παρήχθησαν με άλλους τρόπους, διαφορετικών της θερμικής επεξεργασίας.

Οι PFRs, μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις διαφορετικούς τύπους, ανάλογα με το κεντρικό άτομό τους: α) με κεντρικό άτομο άνθρακα χωρίς σύνδεση με άλλα ετεροάτομα, β) με κεντρικό άτομο άνθρακα συνδεδεμένο με ένα γειτονικό άτομο οξυγόνου και γ) με το κεντρικό άτομο να είναι οξυγόνο.

1.4.2.3 Μηχανισμός σχηματισμού PFRs κατά την HTC

Η υδροθερμική ανθρακοποίηση (HTC), η οποία είναι μέθοδος παραγωγής υδροεξανθρακωμάτων, κυριαρχείται από ιονικές αντιδράσεις με υψηλή συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (H⁺) και ιόντων υδροξυλίου OH⁻, που παράγονται με αυτοϊονισμό του νερού σε υποκριτικές συνθήκες (Fang et al. 2017b).

Τα H⁺ και τα OH⁻, καταλύουν την υδρόλυση οργανικών ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό μονομερών και κατόπιν στο σχηματισμό ολιγομερών (Sevilla & Fuertes 2009). Λόγω της πολυπλοκότητας των συστατικών της βιομάζας και των ιδιοτήτων τους, ο βαθμός υδρόλυσης και τα προϊόντα που λαμβάνονται κατά την εφαρμογή της μεθόδου, διαφέρουν μεταξύ τους (Sabio et al. 2015).

Ορισμένοι ασθενείς δεσμοί, όπως C-C και C-X (όπου X, ετεροάτομο), που υπάρχουν στα συστατικά της βιομάζας, ως επίσης και στα προϊόντα της υδρόλυσής τους, μπορούν διασπαστούν για να σχηματίσουν δραστικές ρίζες. Αυτές οι ρίζες μπορούν να αποσπάσουν υδρογόνο ή να υποστούν αφυδάτωση και μέσω περαιτέρω αντιδράσεων διάσπασης, να παραχθούν άλλα ενδιάμεσα προϊόντα και ρίζες (Sabio et al. 2015). Στην συνέχεια λαμβάνουν χώρα, αντιδράσεις πολυμερισμού, συμπύκνωσης ή αρωματοποίησης, για την παραγωγή των υδροεξανθρακωμάτων ως τελικών προϊόντων (Kambo & Dutta 2015a). Εν τω μεταξύ μερικά από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια των ριζών, σταθεροποιούνται σε π-συστήματα κυκλικών αρωματικών ενώσεων, με αποτέλεσμα το σχηματισμό PFRs στα υδροεξανθρακώματα. (Demir-Cakan et al. 2009).

1.4.2.4 Πηγές των ROS σε υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος ή βιοεξανθρακώματος και καταλυτική δράση αυτών

Κατά τους Chen et al. (2017), τα υδροεξανθρακώματα , υπό ηλιακό φως, μετά τη διέγερση οργανικών χρωμοφόρων που υπάρχουν στην μήτρα τους, μπορούν να μεταφέρουν ηλεκτρόνια, στο διαλυμένο οξυγόνο, για να σχηματιστεί O_2 .

Η διαλυμένη οργανική ύλη, η οποία έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και διαθέτει υψηλό ποσοστό οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων (Oxygen Functional Groups, OFGs), όπως καρβοξυλικές, φαινολικές, αλκοολικές και ομάδες κινόνης, μπορεί να λειτουργήσει σαν ένας φυσικός φωτοευαισθητοποιητής. Για παράδειγμα τα χουμικά οξέα, που προσροφώνται στην επιφάνεια του TiO₂, μπορούν να δράσουν σαν φωτοευαισθητοποιητές, οι οποίοι εγχύουν ηλεκτρόνια, εφόσον τα χουμικά οξέα βρεθούν σε διεγερμένη κατάσταση, στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ (Chen et al. 2017).

Οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες (OFGs), στην επιφάνεια του υδροεξανθρακώματος έχουν ένα παρόμοιο λειτουργικό ρόλο με τα χουμικά οξέα, οπότε όταν βρεθούν σε διεγερμένη κατάσταση, κάτω από την ηλιακή ακτινοβολία, εγχύουν ηλεκτρόνια στο υδροεξανθράκωμα. Όπως το βιοεξανθράκωμα έτσι και το υδροεξανθράκωμα, μπορεί να λειτουργήσει ως αποτελεσματικός μεταφορέας ηλεκτρόνιων στο μοριακό οξυγόνο, που είναι προσροφημένο στην επιφάνειά του (Σχήμα 2) (Chen et al. 2017).



Σχήμα 2: Πιθανή φωτοχημική παραγωγή ROS, από υδροεξανθρακώματα, υπό ηλιακή ακτινοβολία (Chen et al. 2017).

Οι Chen et al. (2017) διαπίστωσαν, μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR), ότι κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες, που οξειδώνονται μπορούν να αναγεννηθούν λαμβάνοντας ηλεκτρόνια από κατάλληλους δότες. Κατέγραψαν επίσης, ότι οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του υδροεξανθρακώματος, δεν μεταβλήθηκαν με την ηλιακή ακτινοβολία.

Καθώς οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες, είναι υπεύθυνες για τον σχηματισμό ROS, υπό ηλιακή ακτινοβολία, ο σχηματισμός των ROS στο σκοτάδι αποδόθηκε, από τους παραπάνω ερευνητές στις PFRs. Η συγκέντρωση των PFRs, στα βιοεξανθρακώματα βρέθηκε πολύ υψηλότερη απ' ότι στα υδροεξανθρακώματα, ενώ τα υδροεξανθρακώματα περιείχαν περισσότερες οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες.

Κατά τη μελέτη απομάκρυνσης της σουλφαμιδίνης σε υδατικά αιωρήματα βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων (Chen et al. 2017), το βιοεξανθράκωμα παρουσίασε υψηλότερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης του ρύπου στο σκοτάδι, σε σχέση με το υδροεξανθράκωμα, αλλά οι αποδόσεις του σε •OH και H_2O_2 , καθώς και η αποδοτικότητά του, όσον αφορούσε την αποδόμηση της σουλφαμιδίνης υπό ηλιακή ακτινοβολία, ήταν σαφώς μικρότερες του υδροεξανθρακώματος.

Τα υλικά που έχουν ως βάση τον άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετική καταλυτική ικανότητα για την ενεργοποίηση οξειδωτικών, όπως O₃, H₂O₂ και υπερθειϊκά άλατα (Na₂S₂O₈). Η καταλυτική τους δράση εκδηλώνεται με την απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίων, για την παραγωγή ROS, όπως •OH και SO₄•⁻, με αποτέλεσμα την αποδόμηση ρύπων (Qin et al. 2018).

Κατά τους Fang et al. (2014) και Fang et al. (2015), τον ρόλο κλειδί για την καταλυτική δράση των εξανθρακωμάτων, κατέχουν οι PFRs. Πρότειναν, ότι τα υλικά με βάση τον άνθρακα, όπως ο ενεργός άνθρακας και πολλά είδη βιοεξανθρακωμάτων, μπορούν να ενεργοποιήσουν αποτελεσματικά οξειδωτικά, όπως O₂, H₂O₂ ή υπερθειϊκά άλατα, μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων από τις PFRs στα οξειδωτικά, για την παραγωγή ROS, με τελικό αποτέλεσμα την αποδόμηση των ρύπων. Οι PFRs, ήταν οι κύριοι παραγωγοί ROS και ειδικότερα οι PFRs που είχαν κεντρικό άτομο το οξυγόνο, ήταν δραστικότερες των PFRs με κεντρικό άτομο άνθρακα και γειτονικό άτομο οξυγόνο.

Οι PFRs που επιδεικνύουν χαρακτήρα ημικινόνης, μπορούν να πάρουν ή να απελευθερώσουν ηλεκτρόνια, μέσω του συζυγιακού συστήματος π-ηλεκτρονίων (Qin et al. 2018). Οι Klüpfel et al. (2014) επιβεβαίωσαν ότι τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να λειτουργήσουν σαν δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων, ανάλογα με τις πρόδρομες ενώσεις και την θερμοκρασία πυρόλυσης.

Σε προηγούμενες μελέτες, αναφέρεται ότι τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να λειτουργήσουν σαν οξειδοαναγωγικά σώματα, στην κατεύθυνση της αναγωγής των ετεροκυκλικών νιτραμινών, νιτροαρωματικών ενώσεων και ζιζανιοκτόνων δινιτροανιλίνης, χλωριούχων αλειφατικών υδρογονανθράκων κ.λ.π. επιταχύνοντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων στους ρύπους-στόχους. Ενώ ο μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων από τα υλικά με βάση τον άνθρακα στους ρύπους, δεν είναι αποσαφηνισμένος, σε σχέση με τον ρόλο των λειτουργικών ομάδων της επιφανείας του εξανθρακώματος, είναι γεγονός ότι οι ρύποι μπορούν να αντιδράσουν απευθείας, με τις PFRs, παρότι οι PFRs είναι χαμηλότερης δραστικότητας από τα ROS (Qin et al. 2018).

Κατά τους Fang et al. (2017b), οι πορείες σχηματισμού ROS (Σχήμα 3) σε αιώρημα βιοεξανθρακώματος, υπό ακτινοβόληση με ηλιακό φως έχουν ως εξής:

Κατά την ακτινοβόληση του υδατικού αιωρήματος βιοεξανθρακώματος, στο διάλυμα συνυπάρχουν σωματίδια της μήτρας του βιοεξανθρακώματος (biochar carbon matrix, BCM) και διαλυμένη οργανική ύλη (dissolved organic matter, DOM). Με την ακτινοβόληση η DOM απορροφά ενέργεια, διεγείρεται σε μια τριπλή διεγερμένη κατάσταση (³DOM *) από την οποία με μεταφορά ενέργειας στο O_2 παράγεται ¹ O_2 .

Η BCM, με τη σειρά της, απορροφώντας φως, παρουσιάζει συμπεριφορά ημιαγωγού. Έτσι, τα φωτόνια δημιουργούν θετικές οπές στην BCM και διεγείρονται ηλεκτρόνια, από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Το H₂O, μέσα στο οποίο βρίσκονται τα σωματίδια βιοεξανθρακώματος, αντιδρά με τη θετική οπή και παράγεται ρίζα υδροξυλίου (•OH).

Στον αντίποδα, το ηλεκτρόνιο, δεσμεύεται από το O_2 παράγοντας O_2 ·-, τα οποία με αντίδραση με το H^+ , οδηγούν στο σχηματισμό HO_2 ·, στην παραγωγή H_2O_2 και τελικά στην δημιουργία •OH.

Επιπλέον η BCM, περιέχει στην επιφάνειά της PFRs, όπως και τμήματα με δομή κινόνης (BCM-Q). Η BCM-Q, αποδίδει ηλεκτρόνια στις PFRs, με αποτέλεσμα την σταθεροποίηση των PFRs. Επίσης, υπό από την επίδραση της ακτινοβολίας, μεταπίπτει σε διεγερμένη τριπλή κατάσταση (³ BCM-Q^{*}), η οποία αντιδρά με το μοριακό οξυγόνο παράγοντας ${}^{1}O_{2}$.

Οι BCM – PFRs, δεσμεύουν e⁻ από το μοριακό οξυγόνο, επάγοντας τον σχηματισμό O_2 ·⁻ (ανιονικών ριζών υδροξυλίου) και τελικά το σχηματισμό H_2O_2 και εν συνεχεία, το σχηματισμό •OH.

Μέσα δηλαδή στο αιώρημα τα κύρια ROS, είναι οι •OH και το ${}^{1}O_{2}$. Κύριες πηγές των ριζών υδροξυλίου (•OH) είναι η BCM και οι BCM – PFRs ενώ κύριες πηγές του ${}^{1}O_{2}$ είναι οι BCM-Q και η DOM.



Σχήμα 3: Προτεινόμενες πορείες σχηματισμού ROS, σε αιώρημα βιοεζανθρακώματος, υπό ηλιακό φως (Fang et al. 2017a).

Συνοψίζοντας, οι Fang et al. (2017a) αναφέρουν: α) η DOM, που προέρχεται από σωματίδια βιοεξανθρακωμάτων συνεισφέρει στον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου (•OH) και οξυγόνου απλής κατάστασης (¹O₂), μέσω διεργασιών μεταφοράς ενέργειας και μεταφοράς ηλεκτρονίων, β) η BCM-Q, σχηματίζει διεγερμένες τριπλές καταστάσεις (³[BCM-Q]*) υπό φωτεινή ακτινοβολία και επάγει το σχηματισμό ¹O₂ και γ) η υπεριώδης ακτινοβολία (UV), προάγει το σχηματισμό BCM-PFRs με μεταφορά ηλεκτρονίων στο οξυγόνο για να σχηματιστεί περαιτέρω H₂O₂ και •OH.

1.5 Εφαρμογές βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων

Τα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος χρήσεων στην κτηνοτροφία, στην βελτίωση εδαφών, στον τομέα κατασκευών, στην απορρύπανση, στην παραγωγή βιοαερίου, στην επεξεργασία λυμάτων, στην επεξεργασία πόσιμου νερού, σε διάφορες βιομηχανικές χρήσεις, στην παραγωγή φαρμάκων, στην παραγωγή υφασμάτων, στην συντήρηση των τροφίμων (Schmidt & Wilson 2014), στην προστασία από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (Khushnood et al. 2015), ως επίσης και ως υποστηρικτικό μέσο για την ανάπτυξη καταλυτών (Narzari et al. 2015).

Τα υδροεξανθρακώματα, όπως και τα βιοεξανθρακώματα, μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στα συστήματα διαχείρισης αποβλήτων. Ο τύπος και η έκταση των περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων που προκύπτουν, εξαρτάται από την χρήση τους καθώς και από τον σκοπό, για τον οποίο πραγματοποιείται η υδροθερμική ανθρακοποίηση, π.χ. αν η ΗΤC πραγματοποιείται με στόχο την παραγωγή ενέργειας ή την αποθήκευση άνθρακα στο προϊόν της (Lu et al. 2012).

Στην κτηνοτροφία, τα εξανθρακώματα, χρησιμοποιούνται ως μέσο αποξήρανσης των απορριμάτων, σαν πρόσθετο ή συμπλήρωμα ζωοτροφών, στην κομποστοποίηση της κοπριάς (Schmidt & Wilson 2014), ως επίσης και στην επεξεργασία της (Ro et al. 2010). Βρίσκουν επίσης χρήση, στην επεξεργασία του νερού στις ιχθυοκαλλιέργειες (Bird et al. 2011).

Η χρήση των βιοεξανθρακωμάτων και των υδροεξανθρακωμάτων ως βελτιωτικά εδάφους περιλαμβάνει την εφαρμογή τους ως λιπάσματα άνθρακα, σαν υποκατάστατα τύρφης σε γλάστρες, ως φυτοπροστατευτικά προϊόντα και σαν αντισταθμιστικά λιπάσματα ιχνοστοιχείων (Narzari et al. 2015, Libra et al. 2011, Schmidt & Wilson 2014).

Στον τομέα κατασκευών αξιοποιούνται στις μονώσεις, στον καθαρισμό του αέρα, στην ρύθμιση της υγρασία και στην προστασία από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (Khushnood et al. 2015, Narzari et al. 2015).

Σαν μέσο απορρύπανσης εδάφους τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στην αποκατάσταση ορυχείων που έχουν πάψει να χρησιμοποιούνται, σε εδάφη πρώην στρατιωτικών βάσεων καθώς και σε χώρους υγειονομικής ταφής (Schmidt & Wilson 2014).

Στην παραγωγή βιοαερίου προστίθεται στη βιομάζα προκειμένου να απομακρύνεται το εκλυόμενο υδρόθειο (H₂S) (Sahota et al. 2017).

Η χρήση των βιοεξανθρακωμάτων στα φίλτρα ενεργού άνθρακα, στην προεπεξεργασία των λυμάτων, στα εδαφικά στρώματα των βιοκλινών καθώς και στις τουαλέτες κομποστοποίησης βελτιώνει την επεξεργασία λυμάτων. Στην επεξεργασία πόσιμου νερού, χρησιμοποιούνται σε μίκρο/μάκρο – φίλτρα στις αναπτυσσόμενες χώρες. Χρησιμοποιούνται επίσης, σε φίλτρα για τον έλεγχο αερίων εκπομπών και στα φίλτρα για την βελτίωση του αέρα δωματίων, στις ίνες άνθρακα και στα πλαστικά, στους ημιαγωγούς, στις μπαταρίες, στην μεταλλουργία, στα καλλυντικά, στα χρώματα και τις χρωστικές και στην παραγωγή ενέργειας. Αξιοποιούνται σε φάρμακα για αποτοξίνωση, σαν φορέας για ενεργά φαρμακευτικά συστατικά καθώς και σε επιθέματα, για την αντιμετώπιση τσιμπημάτων εντόμων, αποστημάτων και εκζεμάτων. Στα υφάσματα προστίθενται για θερμομόνωση, στα υποδήματα χρησιμοποιούνται σαν αποσμητικό πελμάτων, ενώ τα βιοεξανθρακώματα τοποθετούνται επίσης σε στρώματα και σε μαξιλάρια. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φούρνους μικροκυμάτων καθώς και σε ηλεκτρικές συσκευές, έτσι ώστε να προσφέρουν προφύλαξη από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η προστασία αυτή μπορεί επίσης να επεκταθεί, με τη χρήση ενδυμάτων που περιέχουν βιοεξανθρακώματα, έτσι ώστε να προστατεύονται ευαίσθητα μέρη του σώματος στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (Schmidt & Wilson 2014).

Η χρησιμοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων στα υλικά συσκευασίας τροφίμων, αυξάνει τη διάρκεια της συντήρησής τους, καθώς βελτιώνει την απορρόφηση υγρασίας και του μεθυλενίου (Narzari et al. 2015, Schmidt & Wilson 2014).

Επειδή τα βιοεξανθρακώματα κατά κανόνα δεν χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας, καθώς παράγονται με κύριο σκοπό την εφαρμογή τους στο έδαφος, δεν προκαλούν ρύπανση του περιβάλλοντος όπως ο ξυλάνθρακας κατά την καύση του ή ο γαιάνθρακας, ο οποίος θεωρείται το πιο ρυπογόνο ορυκτό καύσιμο (Tyler Miller 2004).

Με την εφαρμογή των βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος επιτυγχάνονται θετικές επιδράσεις σε τέσσερις κατευθύνσεις: στην μακροπρόθεσμη δέσμευση άνθρακα, την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τη χρήση του βιοεξανθρακώματος σαν βελτιωτικό εδάφους και την διαχείριση αποβλήτων βιομάζας (Roberts et al. 2009). Η παραγωγή βιοεξανθρακώματος με την πυρόλυση βιομάζας και η εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος, αποτελεί ένα μέσο ελέγχου της κλιματικής αλλαγής, καθώς και της χρήσης ορυκτών καυσίμων (Roberts et al. 2009, Woolf et al. 2010).

Η πορώδης δομή του βιοεξανθρακώματος, είναι το κύριο χαρακτηριστικό που το καθιστά ένα αποτελεσματικό βελτιωτικό εδάφους, το οποίο αυξάνει την συγκράτηση του νερού. Επιπλέον η προσθήκη του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος, σχετίζεται με την αύξηση της αποτελεσματικότητας της χρήσης των θρεπτικών συστατικών, είτε μέσω των θρεπτικών συστατικών που περιέχονται σε αυτό, είτε μέσω φυσικοχημικών διεργασιών, που επιτρέπουν την καλύτερη χρησιμοποίηση των θρεπτικών συστατικών συστατικών που παροχουν στο έδαφος ή αυτών που προέρχονται από την εφαρμογή λιπασμάτων στο έδαφος (Sohi et al. 2009).

Εκτός από τα προαναφερθέντα θετικά αποτελέσματα που μπορεί να επιφέρει η χρήση του βιοεξανθρακώματος, η βασική του ιδιότητα, είναι η βιολογική και χημική του σταθερότητα. Πράγματι, μελέτες βιοεξανθρακωμάτων, που δημιουργήθηκαν είτε με φυσική φωτιά είτε με ανθρωπογενή δραστηριότητα, δείχνουν την σταθερότητά του σε κλίμακα χιλιετίας (Nguyen et al. 2008). Αυτή είναι η ιδιότητα, που επιτρέπει στο βιοεξανθράκωμα να δρα σαν δεξαμενή άνθρακα (Sohi et al. 2009), καθώς παρουσιάζει αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα (Beesley et al. 2013).

Η εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων, σε καλλιεργημένο έδαφος, μπορεί να επιφέρει αδρανοποίηση του βακτηρίου *Ε. coli* O157: H7, γεγονός που θα μπορούσε να μετριάσει τους κινδύνους προσβολής φρέσκων προϊόντων από το βακτήριο (Gurtler et al. 2014).

Κατά τους Gurtler et al. (2014), τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν, από την εφαρμογή βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος, είναι τα εξής: α) ενισχύεται η απορρόφηση θρεπτικών συστατικών από τα φυτά και η απόδοση των καλλιεργειών, ιδιαίτερα αν πρόκειται για ενεργοποιημένα βιοεξανθρακώματα μέσω ατμού (Tang et al. 2013), β) αυξάνεται η κατακράτηση του νερού στα αμμώδη εδάφη, μειώνεται η έκπλυση των θρεπτικών συστατικών σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα και μειώνεται η επιφανειακή απορροή, η οποία οδηγεί σε υποξία του ύδατος και σε ευτροφισμό, γ) μειώνονται οι εκπομπές άνθρακα, καθώς τα βιοεξανθρακώματα, λειτουργούν σαν απορροφητικά υλικά που δεσμεύουν άνθρακα, δ) παράγεται βιο – έλαιο και αέριο σύνθεσης, μέσω ταχείας πυρόλυσης, ε) το έδαφος βελτιώνεται μέσω μικροβιακών οργανισμών, για τους οποίους τα βιοεξανθρακώματα λειτουργούν σαν ενδιαίτημα και στ) λαμβάνει χώρα αποκατάσταση εδαφών, που έχουν ρυπανθεί με βαρέα μέταλλα ή άλλους οργανικούς τοξικούς ρύπους.

Κατά την προσθήκη των βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος, σε σύντομο χρονικό διάστημα, συμβαίνουν αλληλεπιδράσεις, ανάμεσα στα βιοεξανθρακώματα, στο

έδαφος, στον μικροβιακό πληθυσμό και στις ρίζες των φυτών. Οι τύποι και οι ρυθμοί των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος (π.χ. προσρόφηση – εκρόφηση, κατακρήμνιση – διάλυση, οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις), εξαρτώνται από τους ακόλουθους παράγοντες: α) τη σύνθεση της πρώτης ύλης, ιδίως το συνολικό ποσοστό και την ειδική σύνθεση του ανόργανου κλάσματος, β) τις συνθήκες πυρόλυσης, γ) το μέγεθος των σωματιδίων των βιοεξανθρακωμάτων και δ) τις ιδιότητες του εδάφους και τις τοπικές περιβαλλοντικές συνθήκες (Joseph et al. 2010).

Τα βιοεξανθρακώματα, εκτός της δυνατότητας προσρόφησης βαρέων μετάλλων, όπως προαναφέρθηκε, έχουν την δυνατότητα να προσροφούν γενικά ρύπους, οδηγώντας έτσι στην αποκατάσταση εδαφών (Yang et al. 2017). Την ίδια ιδιότητα παρουσιάζουν και τα υδροεξανθρακώματα (Shi et al. 2018).

Η απομείωση των ρύπων όμως, επάγεται περισσότερο, όταν τα βιοεξανθρακώματα (Fang et al. 2017a) όπως και τα υδροεξανθρακώματα (Chen et al. 2017), ευρισκόμενα εντός της εύφωτης ζώνης του εδάφους, παράγουν δραστικά είδη οξυγόνου, όπως οξυγόνο απλής κατάστασης (¹O₂), ρίζες υδροξυλίου (•OH), O₂• και H₂O₂, τα οποία οδηγούν στην φωτοδιάσπαση του ρύπου, οπότε και στην μεγαλύτερη απομείωσή του.

Επιπλέον ένας μεγάλος αριθμός εδαφών, παγκοσμίως είναι όξινα (συνήθως pH<5.5). Η οξίνισή τους μάλιστα, παρουσιάζεται επιδεινούμενη. Τα εδάφη που είναι όζινα ή αυτά που υποβάλλονται σε οξίνιση, έχουν χαμηλή γονιμότητα και χαμηλή παραγωγικότητα (Dai et al. 2016). Λόγω της οξίνισης των εδαφών, μπορεί να προκληθεί τοξικότητα λόγω αποδέσμευσης αργιλίου, μαγγανίου ή και άλλων μετάλλων ή τροφοπενία φωσφόρου, ασβεστίου, καλίου, μαγνησίου ή μολυβδαινίου στα καλλιεργούμενα φυτά. Η οξύτητα έχει καταστεί ζωτικής σημασίας, για την βιώσιμη γεωργία και την επαρκή παραγωγή τροφίμων. Τα βιοεξανθρακώματα έχουν δυνητική αξία σαν βελτιωτικά εδάφους, όσον αφορά την οξίνιση των εδαφών, καθώς και τη βελτίωση των εδαφών που είναι φυσικώς όξινα, λόγω του ότι η πρόσθεσή τους στο έδαφος, επιφέρει αύξηση του pH (Beesley et al. 2013, Dai et al. 2016).

Συγκρίνοντας την προσθήκη των βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος, με την ενσωμάτωση φυτικών υπολειμμάτων καλλιεργειών, παρέχεται μια εικόνα για το μηχανισμό της ενσωμάτωσης του άνθρακα, μέσω της εφαρμογής βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος. Μέσω της φωτοσύνθεσης, τα φυτά ενσωματώνουν το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας σε οργανικές ενώσεις. Η πυρόλυση του φυτικού υλικού, παράγει βιοεξανθράκωμα στο οποίο αποθηκεύεται ο άνθρακας.

Ως εκ τούτου, αυξάνεται η εγγενής ανθεκτικότητα του άνθρακα που περιέχεται στα βιοεξανθρακώματα, σε σχέση με τον άνθρακα που περιείχε η βιομάζα από την οποία παρήχθηκε το βιοεξανθράκωμα, καθώς τα βιοεξανθρακώματα είναι κατά βάση σταθερά και ανθεκτικά ανθρακικά υλικά. Ο εκτιμώμενος χρόνος παραμονής, του άνθρακα των βιοεξανθρακωμάτων στα εδάφη, υπολογίζεται από εκατοντάδες έως χιλιάδες χρόνια, ενώ ο άνθρακας που προέρχεται από την ενσωμάτωση φυτικών υπολειμμάτων παραμένει στο έδαφος για δεκαετίες. Κατά συνέπεια η ενσωμάτωση των βιοεξανθρακωμάτων, που προέρχονται από φυτική βιομάζα, μειώνει την εκ νέου έκλυση CO_2 προς την ατμόσφαιρα σε σχέση με την πρώτη ύλη. Προϋπόθεση για τα παραπάνω, είναι ότι δεν υπάρχουν άλλες αυξημένες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, σαν συνέπεια της εφαρμογής των βιοεξανθρακωμάτων εξαιτίας της παραγωγής και της μεταφοράς τους ή εξαιτίας της απελευθέρωσης άνθρακα που ήταν δεσμευμένος στις πρώτες ύλες των βιοεξανθρακωμάτων, οπότε η συνολική εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου θα μειωθεί (Jeffery et al. 2011).

Οι τεχνικές της εφαρμογής βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος δεν είναι μελετημένες ευρέως, αν και ο τρόπος εφαρμογής βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος, έχει σημαντική επίδραση στις διεργασίες που συμβαίνουν σε αυτό. Στις διεργασίες αλλά και στις λειτουργίες του εδάφους, συμπεριλαμβάνονται η συμπεριφορά και η τύχη των σωματιδίων των βιοεξανθρακωμάτων εντός αυτού, αλλά και στο ευρύτερο περιβάλλον, καθώς επίσης οι «απειλές» που μπορούν να εκδηλωθούν στο έδαφος, λόγω της εφαρμογής των βιοεξανθρακωμάτων, στην υγεία και την ασφάλεια, καθώς και οι οικονομικές επιδράσεις της εφαρμογής. Σε γενικές γραμμές, υπάρχουν τρεις τρόποι εφαρμογής βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος: α) ενσωμάτωση στο επιφανειακό έδαφος, β) εφαρμογή σε βάθος και γ) επικάλυψη (Verheijen et al. 2010).

Για την ενσωμάτωση στο επιφανειακό έδαφος, τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να εφαρμοστούν μόνα τους ή σε συνδυασμό με λιπάσματα ή κοπριά. Η εφαρμογή μπορεί να γίνει με πνευματικά συστήματα, τα οποία λειτουργούν με υψηλούς ρυθμούς ή με την εφαρμογή των βιοεξανθρακωμάτων σε αυλάκια ή τάφρους και στην συνέχεια την ισοπέδωση του εδάφους. Η άροση μαζί με τις καλλιέργειες που ακολουθούν, δημιουργούν ομοιόμορφη κατανομή των βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος Η επικάλυψη του εδάφους με βιοεξανθρακώματα, τα οποία είναι σε μορφή σκόνης, γίνεται με διασκορπισμό στην επιφάνεια του εδάφους. Η εφαρμογή των βιοεξανθρακωμάτων, σε βάθος, λόγω του ότι απαιτεί χρήση βαρέων μηχανημάτων, ενέχει τον κίνδυνο συμπίεσης του υπεδάφους. Τόσο η ενσωμάτωση των βιοεξανθρακωμάτων στα επιφανειακό στρώμα του εδάφους καθώς και η επικάλυψη της επιφάνειας του εδάφους με βιοεξανθρακώματα, πρέπει να εφαρμόζονται με συγκεκριμένη συχνότητα. Έτσι συνίσταται, μια εφάπαξ εφαρμογή κάθε χρόνο ή κάθε λίγα χρόνια (Verheijen et al. 2010).

1.6 Σύγκριση βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων

Σε επίπεδο μεθόδων παραγωγής, η ΗΤC συγκρινόμενη με την πυρόλυση, πλεονεκτεί στο ότι η βιομάζα η οποία χρησιμοποιείται στην υδροθερμική ανθρακοποίηση, δεν απαιτείται να έχει ξηρανθεί. Οπότε δεν απαιτείται δαπάνη ενέργειας γι' αυτό, και κατά συνέπεια η ΗΤC φέρεται ως φιλικότερη μέθοδος για το περιβάλλον, συγκρινόμενη με την πυρολυτική διαδικασία. Επίσης τα ετερογενή οργανικά υπολείμματα καθώς και τα απόβλητα δεν χρειάζεται να διαχωριστούν για να επεξεργαστούν υδροθερμικά (Lu et al. 2012).

Και οι δύο μέθοδοι παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα 5.

Μέθοδοι αξιοποίησης βιομάζας	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Τελικά προϊόντα
Πυρόλυση	Υψηλή αποδοτικότητα και ευελιξία	Δεν είναι κατάλληλη για υπολείμματα βιομάζας με υψηλό ποσοστό υγρασίας	Από αργή ή ταχεία πυρόλυση παράγονται βιοεξανθρακώματα, βιο-έλαιο και αέρια όπως: CO, CO ₂ , CH ₄ και H ₂
Υδροθερμική μέθοδος	Μπορεί να εφαρμοστεί άμεσα σε βιομάζα με υψηλό ποσοστό υγρασίας	Υπάρχει δυσκολία στη συλλογή των προϊόντων και έχει υψηλές απαιτήσεις όσον αφορά τον εξοπλισμό	Η ανθρακοποίηση, η υγροποίηση και η αεριοποίηση παράγουν υδροεξανθρακώματα, βιο-έλαιο και αέρια

Πίνακας 5: Πλεονεκτήματα και	μειονεκτήματα	τεχνικών	αξιοποίησης	βιομάζας
(Wang et al. 2018b).				

Επιπλέον πλεονεκτήματα της υδροθερμικής ανθρακοποίησης είναι: α) το νερό που χρησιμοποιείται ως μέσο, είναι ένα φθηνό υλικό, μη τοξικό και επομένως φιλικό προς το περιβάλλον, β) δεν απαιτείται η προσθήκη οξέων, για την κατάλυση των οργανικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην διαδικασία υδροθερμικής ανθρακοποίησης, γ) για την πραγματοποιήση της HTC, δεν απαιτείται μεγάλη δαπάνη ενέργειας, δ) τα υδροεξανθρακώματα, παρουσιάζουν εξαιρετική απόδοση σε σχέση με την ακατέργαστη βιομάζα, όσον αφορά την υψηλότερη πυκνότητα μάζας και ενέργειας, την καλύτερη αφυδάτωση και παρουσιάζουν βελτιωμένη απόδοση καύσης ως στερεό καύσιμο, ε) τα υγρά προϊόντα που προκύπτουν από την HTC, είναι βιοαποικοδομήσιμα, στ) η HTC συγκρινόμενη με την πυρόλυση, έχει υψηλότερη απόδοση στην παραγωγή στερεού εξανθρακώματος, παράγει οργανικές ουσίες που είναι περισσότερο υδατοδιαλυτές καθώς και λιγότερα αέρια, που αποτελούνται κυρίως από CO₂ (Libra et al. 2011).

Βασικές διαφορές των στερεών προϊόντων των δύο μεθόδων επεξεργασίας, είναι οι παρακάτω:

α) η χημική δομή των υδροεξανθρακωμάτων είναι παραπλήσια της δομής των φυσικών ανθράκων, όσον αφορά τον τύπο των χημικών δεσμών και τον σχετικό τους αριθμό κατά τύπο δεσμού, καθώς και την στοιχειώδη σύνθεση των υδροεξανθρακωμάτων, ενώ αυτή των εξανθρακωμάτων που προέρχεται από πυρόλυση διαφέρει περισσότερο αν συγκριθεί με τη χημική δομή των φυσικών ανθράκων, β) Τα βιοεξανθρακώματα και τα υδροεξανθρακώματα παρουσιάζουν χαμηλότερες αναλογίες Η/C και Ο/C σε σχέση με την πρώτη ύλη από την οποία λόγω της πραγματοποίησης αντιδράσεων προέρχονται, αφυδάτωσης και αποκαρβοξυλίωσης. Τα υδροεξανθρακώματα όμως, παρουσιάζουν υψηλότερες αναλογίες Η/C και Ο/C, που είναι πλησιέστερες προς τον φυσικό άνθρακα, γ) τα εξανθρακώματα που προέρχονται από την πυρόλυση συγκρινόμενα με αυτά που παράγονται με την ΗΤC, παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά και εμφάνιση. Διαφέρουν όμως, ως προς τις χημικές τους ιδιότητες, λόγω των διαφορετικών διεργασιών ανθρακοποίησης και των διαφορετικών θερμοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή τους. Για παράδειγμα τα εξανθρακώματα που παράγονται με πυρόλυση, αναφέρονται και ως πυροεξανθρακώματα, περιέχουν συνήθως αρωματικές ενώσεις ενώ στα υδροεξανθρακώματα, κυριαρχούν οι αλειφατικές ενώσεις (Cao et al. 2010). Αρωματικές δομές, παρουσιάζουν και τα

υδροεξανθρακώματα αλλά διαφορετικά διατεταγμένες. Η δομή του εξανθρακώματος που προέρχεται από πυρόλυση, αποτελείται από στοιβαγμένα φύλλα αρωματικών ενώσεων άνθρακα, που αναπτύσσονται πάνω από 400°C. Αντίθετα στην περίπτωση υδροεξανθρακωμάτων που προέρχονται από υδροθερμική ανθρακοποίηση γλυκόζης, παρατηρήθηκε σχηματισμός σφαιρών άνθρακα, με διακριτή κατανομή μεγέθους, που παρουσιάζουν ένα αρωματικό πυρήνα από διασταυρούμενους φουρανικούς δακτυλίους με κυρίως, αλδεϋδικές και καρβοξυ- τελικές λειτουργικές ομάδες (Libra et al., 2011) και δ) τα υδροεξανθρακώματα, όταν χρησιμοποιούνται ως βελτιωτικά εδάφους παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα σε σχέση με την οργανική ουσία τους εδάφους, αλλά είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με τα βιοεξανθρακώματα (Libra et al. 2011).

1.7 Metribuzin

Καθώς οι ζημιές που προκαλούν τα ζιζάνια αφορούν τον ανταγωνισμό τους με τα καλλιεργούμενα φυτά, τις απώλειες στο νερό αρδεύσεως, την λειτουργία τους ως ξενιστές εντόμων και ασθενειών ή την πρόκληση δηλητηριάσεων σε ανθρώπους και ζώα, προκύπτει η ανάγκη αντιμετώπισής τους, μέσω προληπτικής καταπολέμησης ή εφαρμογής φυσικών μεθόδων καταπολέμησης, με βιολογική καταπολέμηση ή χημική καταπολέμηση (Γκατζιάνας 1984).

Η χημική καταπολέμηση πραγματοποιείται με τη χρήση ζιζανιοκτόνων, δηλαδή χημικών ουσιών (οργανικών ή ανόργανων) που προκαλούν το θάνατο των φυτών ή εμποδίζουν την κανονική τους ανάπτυξη (Γκατζιάνας 1984).

Τα ζιζανιοκτόνα λόγω της ευρύτατης χρήσης τους, για την αντιμετώπιση παρασίτων, ασθενειών και ζιζανίων βρίσκονται ανάμεσα στα περισσότερο εντοπιζόμενα παρασιτοκτόνα, σε ύδατα γεωργικών περιοχών. Η ρύπανση των επιφανειακών αλλά και των υπογείων υδάτων, εξαιτίας της χρήσης ζιζανιοκτόνων και γενικά παρασιτοκτόνων, αποτελεί παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα, καθώς οι χημικές αυτές ουσίες παρουσιάζουν μειωμένη, βιολογική και χημική αποδόμηση, υπό συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η συνέπεια είναι να παρουσιάζεται σε συγκεκριμένα γεωργικά περιβάλλοντα, αυξημένη συγκέντρωση των υπολειμμάτων τους, των μεταβολιτών τους ή των προϊόντων μετασχηματισμού τους. Η συσσώρευση αυτή, λόγω της τοξικότητάς των ζιζανιοκτόνων, αποτελεί απειλή για το περιβάλλον αλλά και για την ανθρώπινη υγεία (Antonopoulou & Konstantinou 2014).

Το Metribuzin, (4-amino-6-tert-butyl-3-methythio-1,2,4-triazin-5(4H)-one) (Antonopoulou & Konstantinou 2014) (Σχήμα 4), είναι εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο, το οποίο ανήκει στην ομάδα των τριαζινονών (Γιαννοπολίτης 1997). Είναι ένα από τα πιο σημαντικά ζιζανιοκτόνα αυτής της ομάδας (Antonopoulou & Konstantinou 2014). Όπως και τα άλλα ζιζανιοκτόνα της ομάδας των τριαζινονών παρουσιάζει προφυτρωτική δράση σε ετήσια πλατύφυλλα και αγροστώδη ζιζάνια, αλλά και μεταφυτρωτική δράση στα νεαρά στάδια ανάπτυξης των ζιζανίων.



Σχήμα 4: Συντακτικός τύπος του Metribuzin.

Η ζιζανιοκτόνος δράση του Metribuzin, όπως και των άλλων τριαζινονών, οφείλεται στο γεγονός, ότι εμποδίζει την φυσιολογική ροή των ηλεκτρονίων στο φωτοσύστημα ΙΙ των χλωροπλαστών, αναστέλλοντας έτσι τη φωτοσύνθεση των φυτών, με αποτέλεσμα την καταστροφή των ζιζανίων (Γιαννοπολίτης 1997, Antonopoulou & Konstantinou 2014).

Το Metribuzin, παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα στο νερό (1200 mg/L, 20°C), συντελεστή οκτανόλης νερού (logK_{ow}) ίσο με 1.60 (Antonopoulou & Konstantinou 2014) και ασθενή προσρόφηση στο έδαφος (Bouchard et al. 1982), η οποία εξαρτάται, από την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία (Henriksen et al. 2002). Συνέπεια των παραπάνω φυσικοχημικών ιδιοτήτων είναι το Metribuzin να διαθέτει υψηλό δυναμικό απορροής και έκπλυσης και να ανιχνεύεται σε επιφανειακά και σε υπόγεια ύδατα (Antonopoulou & Konstantinou 2014).

Όσον αφορά την περιβαλλοντική του μοίρα, η απομείωσή του λαμβάνει χώρα μέσω βιοχημικών, χημικών και φωτοχημικών διεργασιών και αποδομείται σε τρείς κύριους μεταβολίτες (Σχήμα 5) : deamino-metribuzin (DA), diketo-metribuzin (DK) και deamino- diketo-metribuzin (DADK) (Haskis et al. 2019, Henriksen et al. 2002, Kjær et al., 2005).

Η φωτοδιάσπαση που υφίσταται το Metribuzin, σε περιβαλλοντικά υποστρώματα παίζει σημαντικό ρόλο στην αποδόμησή του (Liu & Guan 2012). Υφίσταται ταχεία φωτόλυση σε νερό λίμνης, με χρόνο ημιζωής μικρότερο των 7 ημερών. Στην επιφάνεια του εδάφους, όταν υπόκειται σε φωτοδιάσπαση, ο χρόνος ημιζωής του είναι 14-25 ημέρες (Antonopoulou & Konstantinou 2014). Κατά την φωτόλυση του Metribuzin, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5, από τους τρεις προαναφερθέντες μεταβολίτες, τα DA, DK σχηματίζονται απευθείας από το Metribuzin ενώ ο μεταβολίτης DADK, είναι αποτέλεσμα της φωτολύσεως των DA και DK (Raschke et al. 1998).



Σχήμα 5: Πορεία αποδόμησης του Metribuzin στο περιβάλλον (Henriksen et al. 2002).

Εντός υδατικών διαλυμάτων το Metribuzin, παρουσιάζει ανθεκτικότητα ως προς την υδρόλυση, σε εύρος pH 4-9 και σε θερμοκρασία 25°C. Αν αυξηθεί η θερμοκρασία, μπορεί να διασπαστεί υδρολυτικά, αλλά παρουσιάζει εξαιρετικά αργή κινητική (Αντωνοπούλου 2013).

Το εκλεκτικό αυτό ζιζανιοκτόνο είναι μέτρια τοξικό στα ψάρια και τα ασπόνδυλα. Παρουσιάζει όμως υψηλή τοξικότητα, για τα μακροφύκη και τα φύκη
του γλυκού νερού και γενικά είναι πιο τοξικό για τα υδρόβια φυτά, σε σχέση με τα άλλα ευρέως χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα όπως, τα atrazine, alachlor ή metolachlor (Antonopoulou & Konstantinou 2014).

Από τα παραπάνω προκύπτει, ότι απαιτείται να ερευνηθούν τεχνολογίες οι οποίες θα συμβάλλουν θετικά στην απομείωση της συγκέντρωσης του Metribuzin, στο περιβάλλον. Μία εξ αυτών, η φωτοκαταλυτική οξείδωση του Metribuzin, σε υδατικά διαλύματα, μέσω ετερογενούς φωτοκατάλυσης, με χρήση ημιαγωγών ως καταλύτες όπως ZnO, TiO₂, SnO₂ and ZnS, παρουσιάστηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική (Antonopoulou & Konstantinou 2014, Fenoll et al. 2012). Όμως η προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων σε εδαφικά μίγματα, μείωσε δραματικά τον ρυθμό φωτοδιάσπασης του Metribuzin, καθώς το ζιζανιοκτόνο προσροφήθηκε στο πορώδες δίκτυο της δομής των βιοεξανθρακωμάτων, οπότε και απομακρύνθηκε από τις εύφωτες περιοχές (Haskis et al. 2019).

Η επίδραση εξανθρακωμάτων στην φωτολυτική τύχη του Metribuzin σε υδατικά υποστρώματα, δεν έχει μελετηθεί ως τώρα.

1.8 Πυρηνόξυλο

Το πυρηνόξυλο είναι η εκχυλισμένη ελαιοπυρήνα, η οποία παραλαμβάνεται από τον ελαιόκαρπο μετά την εξαγωγή του ελαιολάδου, ως κύριο υποπροϊόν (Τσικαλάς 1985). Η ελαιοπυρήνα δηλαδή, είναι η στερεή φάση, που προκύπτει μετά την εκπίεση του στάματος, η οποία αποχωρίζεται από τη υγρή φάση που είναι τα λιοζούμια και το λάδι. Στάμα είναι ο πλακούντας που σχηματίζεται στα ελαιόπανα ή στα φίλτρα, που είναι φορτωμένα με ελαιοζύμη, η οποία θα πιεστεί στο υδραυλικό πιεστήριο (Μπαλατσούρας κ. συν. 2011).

Από την ελαιοπυρήνα μέσω εκχύλισης, παραλαμβάνεται το πυρηνέλαιο και το στερεό υποπροϊόν που είναι το πυρηνόξυλο, το οποίο ως υποπροϊόν ελαιουργίας, είναι άφθονο στην περιοχή της Μεσογείου (Κυριτσάκης 1993). Η ελαιοπυρήνα, έχει λιγνινοκυτταρινική βάση με ουρονικά οξέα, πολυφαινολικές ενώσεις και ελαιώδη υπολείμματα. Περιέχει ομάδες όπως καρβοξυλικές, υδροξυλικές, φαινολικές και μεθοξυλικές (Pagnanelli et al. 2010).

Το πυρηνόξυλο, το οποίο περιέχει υψηλό ποσοστό ξυλωδών και κυτταρινούχων συστατικών και σε μικρό ποσοστό πρωτεΐνες, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτούσιο ως ζωοτροφή, γιατί η σύστασή του δεν το καθιστά εύληπτο από τα ζώα (Κυριτσάκης 1993). Η κύρια αξιοποίησή του, περιορίζεται στη χρήση του ως καύσιμη ύλη, προς αντικατάσταση του πετρελαίου (Κυριτσάκης 1993, Τσικαλάς 1985) και δευτερευόντως ως εδαφοβελτιωτικό στη γεωργία, αφού πρώτα υποστεί σχετική ζύμωση (Τσικαλάς 1985) ή μετά από σχετική άλεση στη βιομηχανία πλαστικών (Κυριτσάκης 1993). Το πυρηνόξυλο επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην διεργασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης, για την παραγωγή υδροεξανθρακωμάτων (Missaoui et al. 2017).

2. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Τα βιοεξανθρακώματα βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές, ως βελτιωτικά εδάφους, επειδή : α) λειτουργούν ως σημαντικοί παράγοντες απομείωσης της συγκέντρωσης των οργανικών ρύπων και των βαρέων μετάλλων που έχουν διασπαρεί σε εδάφη, β) αποτελούν ευνοϊκό υπόστρωμα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών, γ) έχουν γενικά φυτοπροστατευτικό χαρακτήρα, δ) συνδράμουν θετικά στην αύξηση του pH όξινων εδαφών, ε) αυξάνουν την περιεκτικότητα σε υγρασία των αμμωδών εδαφών, στ) αποτελούν αποθήκες άνθρακα και ζ) γενικά επιδρούν θετικά στην μείωση της παραγωγής αερίων θερμοκηπίου, καθώς ο σταθεροποιημένος σε αυτά άνθρακας, δεν εκλύεται εκ νέου ως διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

Η απομείωση της συγκέντρωσης των οργανικών ρύπων του περιβάλλοντος λόγω της επίδρασης των βιοεξανθρακωμάτων, είναι αποτέλεσμα της δράσης τριών κύριων διεργασιών: α) της προσρόφησης των οργανικών ρύπων στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων, β) της αυξημένης βιοδιάσπασης, λόγω ανάπτυξης μικροοργανισμών στην επιφάνειά τους και γ) της έμμεσης φωτοδιάσπασης, στην οποία υπόκεινται τα οργανικά μόρια των ρύπων, από δραστικά είδη οξυγόνου (¹O₂, ·OH, O₂·-, H₂O₂), τα οποία παράγονται από βιοεξανθρακώματα που ακτινοβολούνται με ηλιακό φως, στην επιφάνεια των εδαφών.

Τα υδροεξανθρακώματα, λειτουργούν στην ίδια κατεύθυνση με τα βιοεξανθρακώματα, με τον ίδιο ή διαφορετικό βαθμό αποτελεσματικότητας κατά περίπτωση. Οι μηχανισμοί δράσης των υδροεξανθρακωμάτων, είναι παρόμοιοι με αυτούς των βιοεξανθρακωμάτων.

Ενώ η επίδραση των συνθηκών πυρόλυσης στις ιδιότητες και κατ' επέκταση στην αποτελεσματικότητα των βιοεξανθρακωμάτων, ως προσροφητικά μέσα οργανικών ρύπων, έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης ερευνητικής μελέτης, περιορισμένο είναι το πλήθος των μελετών, που έχουν ασχοληθεί με την επίδραση των συνθηκών της υδροθερμικής ανθρακοποίησης στις ιδιότητες των υδροεξανθρακωμάτων. Ακόμα δε μικρότερος αριθμός ερευνητικών μελετών είναι καταγεγραμμένος, αντικείμενο φωτοχημικές ιδιότητες με τις των βιοεξανθρακωμάτων και των υδροεξανθρακωμάτων, καθώς και την σύγκριση μεταξύ τους, όσον αφορά την αποτελεσματικότητά τους στην φωτοδιάσπαση οργανικών ρύπων.

62

Σύμφωνα με τα παραπάνω, στα πλαίσια της μελέτης της επίδρασης των εξανθρακωμάτων στην παραμονή και στην μεταφορά οργανικών ρύπων όπως των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον αλλά και της διερεύνησης «πράσινων λύσεων» για τη διαχείρισή τους, η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή είχε ως στόχο την συγκριτική μελέτη της επίδρασης των βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων στην φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου Metribuzin σε υδατικά αιωρήματα, το οποίο τυγχάνει ευρείας εφαρμογής κατά την άσκηση συμβατικής γεωργίας.

Η παραπάνω μελέτη, όπως και η μελέτη των φωτοχημικών ιδιοτήτων των εξανθρακωμάτων, εκπονείται για πρώτη φορά στην παρούσα διατριβή.

Ως τώρα, η τύχη του Metribuzin και των κύριων μεταβολιτών του, στο περιβάλλον, έχει μελετηθεί όσον αφορά: α) τη φωτοαποδόμηση του, καθώς και των μεταβολιτών του στην επιφάνεια του εδάφους, β) την επίδραση των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων, στην κινητικότητα και στην αποδόμηση του Metribuzin και των μεταβολιτών του, γ) την ανοργανοποίηση του, εντός υδατικών διαλυμάτων, παρουσία καταλυτών όπως το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως, δ) την κινητικότητά του Metribuzin και των μεταβολιτών του σε εδαφικά μίγματα βιοεξανθρακωμάτων – εδάφους και ε) την επίδραση των τροποποιημένων βιοεξανθρακωμάτων στη φωτοαποδόμησή του, στην επιφάνεια των εδαφών καθώς και των μεταβολιτών του, με χρήση πλακών χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC) εδάφους- βιοεξανθρακώματος.

Η επιλογή του ζιζανιοκτόνου Metribuzin, βασίστηκε στην ευρεία εφαρμογή του, στην υψηλή κινητικότητά του σε υδατικά – εδαφικά συστήματα και στην ανίχνευσή του σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Ένας πρόσθετος λόγος για την επιλογή του, είναι το γεγονός, ότι ένας από τους παράγοντες που συνεισφέρουν στον ρυθμό απομείωσης του στο περιβάλλον, είναι η φωτολυτική του αποδόμηση, συνεπώς αποτελεί κατάλληλο υπόστρωμα για να μελετηθεί η επίδραση των βιοεξανθρακωμάτων ή υδροεξανθρακωμάτων στην άμεση ή έμμεση φωτοδιάσπασή του σε υδατικά αιωρήματα.

Καθώς η υδροθερμική ανθρακοποίηση, σε σχέση με την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων μέσω πυρόλυσης, φέρεται ως φιλικότερη στο περιβάλλον, μιμούμενη την φυσική παραγωγή εξανθρακωμάτων, η παρούσα διατριβή εξέτασε και τη δυνατότητα παραγωγής υδροεξανθρακωμάτων, μέσω υδροθερμικής ανθρακοποίησης ξηρής ελαιοπυρήνας η οποία αφθονεί στη χώρα μας, ως υποπροϊόν της ελαιουργίας. Τα υδροεξανθρακώματα που παρήχθησαν, χαρακτηρίσθηκαν με

63

διάφορες τεχνικές και μελετήθηκαν ως προς τη συνεισφορά τους στη φωτοδιάσπαση του Metribuzin. Τα βιοεξανθρακώματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα φωτοδιάσπασης, ήταν εμπορικά προϊόντα.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Πρότυπες ενώσεις - Διαλύτες - Αντιδραστήρια - Αέρια - Υλικά

3.1.1 Πρότυπες ενώσεις

Metribuzin, σε στερεή μορφή, καθαρότητας 99.9%, του οίκου Sigma Aldrich (St. Louis, USA).

3.1.2 Διαλύτες

- Νερό χρωματογραφικής καθαρότητας (HPLC gradient grade), του οίκου Fisher Scientific (UK).
- Μεθανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας (HPLC grade), του οίκου Fisher Scientific (UK).
- Ακετόνη (Analytical reagent grade), του οίκου Fisher Scientific (UK).
- Αποσταγμένο νερό.

3.1.3 Αντιδραστήρια

- Τερεφθαλικό οξύ (TA), σε στερεή μορφή, καθαρότητας 98%, του οίκου Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA).
- 2 υδρόξυ τερεφθαλικό οξύ (OHTA), σε στερεή μορφή, καθαρότητας μεγαλύτερης από 98%, του οίκου TCI (Tokyo Chemical Industry) (Tokyo, Japan).
- Υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), σε στερεή μορφή, καθαρότητας 99%, του οίκου Riedel – de Haen (Seelze, Germany).

3.1.4 Αέρια

Αέριο άζωτο (N₂), βιομηχανικού τύπου (Linde, Hellas).

3.1.5 Υλικά

- Ξηρή ελαιοπυρήνα, η οποία προμηθεύτηκε από την εταιρεία NUTRIA A.E., Άγιος Κωνσταντίνος, Φθιώτιδα, Ελλάδα, 35006.
- Βιοεξανθράκωμα (particles size), που προμηθεύτηκε από τον οίκο EGoS (Gelsenkirchen, Germany).

- Υδροεξανθράκωμα, το οποίο παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της υδροθερμικής ανθρακοποίησης (Hydrothermal Carbonization, HTC).
- Φίλτρα διήθησης Dullapore[®], με διάμετρο πόρων 0.45 μm του οίκου Millipore Ltd (Ireland).
- Φίλτρα διήθησης N° 42 (90 mm Ø), με διάμετρο πόρων 2.5 μm του οίκου Whatman TM (UK).
- Ταινία parafilm
- Διηθητικό χαρτί
- Αλουμινόχαρτο

3.2 Σκεύη – Συσκευές – Αναλυτικά όργανα

3.2.1 Σκεύη

- Κόσκινα με άνοιγμα βροχίδων 1 mm (Retsch, Germany).
- Σωλήνες φυγοκέντρησης τύπου falcon, των 15 και 50 mL (Sartest, Germany).
- Γυάλινα φιαλίδια των 2 mL με βιδωτά πώματα με septa σιλικόνης / teflon.
- Γυάλινα φιαλίδια των 8 mL με βιδωτά πώματα.
- Γυάλινες φιάλες κενού, του 1 L (Sigma, Germany).
- Ποτήρια ζέσεως 50 και 250 mL.
- Υαλοι ωρολογίου.
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 100 mL (Isolab, Germany).
- Γυάλινες πιπέτες Pasteur.
- Γυάλινος pyrex αντιδραστήρας Duran ® (9.7 cm εσωτερική διάμετρος, 12.8 cm εξωτερική διάμετρος, 9.5 cm ύψος δοχείου του αντιδραστήρα και 17.8 cm ολικό ύψος).
- Σιφώνια πληρώσεως ακριβείας των 1,2,5, 10 και 25 mL.
- Ακρορύγχια αυτόματων πιπετών μεταβλητού όγκου 2–20 μL, 20 200 μL, 200 1000 μL (Hirschamann, Germany).
- Υδροβολείς των 500 mL.
- Πουάρ τριών βαλβίδων.
- Μεταλλικές σπάτουλες διαφόρων μεγεθών.

3.2.2 Συσκευές

- Πειραματική διάταξη υδροθερμικής επεξεργασίας του οίκου Parr Instrument Company (Moline IL. USA), αποτελούμενης από: α) αντιδραστήρα – αυτόκλειστο, χωρητικότητας 100 mL, β) κεφαλή φέρουσα: μανόμετρο, ηλεκτρικό αναδευτήρα, βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής νερού για την ψύξη του αναδευτήρα, βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής αερίων, βαλβίδα λήψης δείγματος υγρής φάσης και βαλβίδα ασφαλείας, γ) κυλινδρικό θερμαντικό σώμα και δ) ηλεκτρονικό ρυθμιστή θερμοκρασίας και λειτουργίας (4848 Reactor Controller).
- Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+, της εταιρείας Atlas (Linsengericht, Germany)
- Μαγνητικός αναδευτήρας (Velp Scientifica, Italy).
- Λουτρό υπερήχων (Elma, Elmasonic P, Germany).
- Συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού Evoqua Water Technologies (USA).
- Αναλυτικός ζυγός, ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, KERN ABJ (Germany).
- Φυγόκεντρος του οίκου Thermo Scientific, τύπου HERAUS Megafuge 8 (SuZhou, China).
- Τράπεζα ανακίνησης SM shaker (Germany).
- Σφαιρόμυλος πορσελάνης του οίκου THE PASCALL ENGINEERING CO. LTD. (Sussex, England), εφοδιασμένος με ηλεκτροκινητήρα της εταιρείας Normand Electrical Co. Ltd. (London & Portsmouth, England)
- Πυριαντήριο Memmert (Germany).
- Αντλία κενού (Pall, Life Sciences).
- Αυτόματες πιπέτες μεταβλητού όγκου 2 20 μL, 20 200 μL και 200 1000 μL (Hirschmann laborette, Germany).
- Ψυγεία με θερμοκρασία λειτουργίας 4 6 °C.

3.2.3 Αναλυτικά όργανα

Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography) συζευγμένης με ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (diode array, HPLC/DAD), της εταιρείας Shimadzu (Kyoto, Japan). Η ανάλυση των δειγμάτων, τα οποία εισάγονταν μέσω αυτόματου δειγματολήπτη (auto sampler) SIL – 20A της εταιρείας Shimadzu (Kyoto, Japan), πραγματοποιείτο σε χρωματογραφική στήλη τύπου Discovery C18 (150 mm μήκος x 4.6 mm ID, πληρωμένη με σωματίδια μεγέθους 5μm) (Supelco, USA). Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων, έγινε με το λογισμικό LC solution, που ήταν εγκατεστημένο σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, συνδεδεμένο με το σύστημα HPLC.

- Φασματοφωτόμετρο Jasco V-630 (Japan), διπλής δέσμης συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή ο οποίος ήταν εφοδιασμένος με το λογισμικό spectra manager, για την λήψη και την καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης.
- Φασματοφθορισμόμετρο Shimadzu RF 5300PC (Kyoto, Japan), συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή εφοδιασμένο με το λογισμικό Program Manager, για την λήψη και την καταγραφή των φασμάτων εκπομπής φθορισμού.
- Συσκευή θερμικής ανάλυσης STA 449C JUPITER (NETZSCH Co., Germany).
- Περιθλασίμετρο Bruker Advance D8 XRD instrument (Billerica, MA, USA).
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol JSM 5600 (Tokyo, Japan).
- Ποροσίμετρο Autosorb 1 (Quantachrome, Bounton Beach, FL, USA).

3.3 Μέθοδοι

3.3.1 Διεργασία υδροθερμικής ανθρακοποίησης (HTC)

Προκειμένου να παραχθούν υδροεξανθρακώματα, μέσω υδροθερμικής ανθρακοποίησης χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη (raw material), ξηρή ελαιοπυρήνα (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Ξηρή ελαιοπυρήνα.

Από την ανασκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας, προέκυψε ότι η αρχική ύλη με την οποία τροφοδοτείται η διεργασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης (feedstock), έχει συνήθως τη μορφή σκόνης (powder) (Bach et al. 2017, Basso et al. 2016, Chen et al. 2017) ή τη μορφή σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο του 1 mm (Yan et al. 2017, Volpe et al. 2017, Volpe & Fiori 2017).

Για να επιτευχθεί η ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων της ξηρής ελαιοπυρήνας, έτσι ώστε να παραληφθούν τελικά σωματίδια με μέγεθος μικρότερο του 1mm, η ξηρή ελαιοπυρήνα λειοτριβήθηκε σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο πορσελάνης, ασυνεχούς λειτουργίας, διαστάσεων (DxL) = 0.15 m × 0.23 m (Εικόνα 2). Η κατάτμηση των σωματιδίων πραγματοποιείται με την κρούση, την τριβή και τη συμπίεση των σφαιρών με τα σωματίδια του υλικού. Η ταχύτητα περιστροφής του ρυθμίζεται έτσι ώστε, οι σφαίρες που αποτελούν το φορτίο του, να φθάνουν στο ανώτερο σημείο του κυλίνδρου κατά τη περιστροφή του σφαιρόμυλου και κατόπιν να πέφτουν και να προκαλούν την θραύση του υλικού, που βρίσκεται στο κατώτερο σημείο του.

Ο σφαιρόμυλος, συμπληρώθηκε μέχρι το 1/2 του εσωτερικού ύψους του, με κεραμικές σφαίρες διαμέτρου 2,5 cm. Κατόπιν μεταφέρθηκε σε αυτόν η πρώτη ύλη ξηρής ελαιοπυρήνας, σε ποσότητα τέτοια ώστε να καλύπτονται οι σφαίρες. Αφού ασφαλίστηκε το κάλυμμα του σφαιρόμυλου, τοποθετήθηκε σε «ράουλα», τα οποία περιστρέφονταν λαμβάνοντας κίνηση από ηλεκτροκινητήρα (Εικόνα 2).



Εικόνα 2: Εργαστηριακός σφαιρόμυλος που χρησιμοποιήθηκε για την ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων της ελαιοπυρήνας, ο οποίος περιστρέφεται επάνω σε ράουλα..

Για την κατάτμηση κάθε παρτίδας ξηρής ελαιοπυρήνας, ο σφαιρόμυλος, περιστρεφόταν για 20 λεπτά και με συχνότητα περιστροφής 30 στροφές ανά λεπτό (N = 30 rpm).

Μετά την ολοκλήρωση της λειοτρίβησης, για να παραληφθεί το κοκκομετρικό κλάσμα μεγέθους μικρότερο του 1mm, αφαιρέθηκαν οι σφαίρες από τον σφαιρόμυλο και το υλικό που είχε κατατμηθεί, ταξινομήθηκε σε κλάσμα μεγέθους μικρότερου του 1mm, με κοσκίνιση.

Το κόσκινο που χρησιμοποιήθηκε, είχε άνοιγμα βροχίδων 1 mm, έτσι ώστε να επιτρέπεται η διέλευση σωματιδίων μεγέθους μικρότερου του 1mm ενώ ταυτόχρονα συγκρατιόταν το υπόλειμμα, δηλαδή τα σωματίδια που είχαν διάμετρο μεγαλύτερη από 1 mm.

Το υπόλειμμα συμπληρωνόταν με νέα ποσότητα ξηρής ελαιοπυρήνας και ακολουθείτο η ίδια διαδικασία, τόσες φορές όσες απαιτείτο για να συμπληρωθεί η ποσότητα της πρώτης ύλης (feedstock) για την τροφοδοσία της υδροθερμικής επεξεργασίας.

Για την παραγωγή υδροεξανθρακωμάτων, μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας (HTC), χρησιμοποιήθηκε ειδική πειραματική διάταξη, του οίκου Parr Instrument Company (Moline IL. USA). Η διάταξη απαρτίζεται από τα εξής μέρη:

α) αντιδραστήρας χωρητικότητας 100 mL (Εικόνα 3α),

β) κεφαλή φέρουσα: μανόμετρο, ηλεκτρικό αναδευτήρα, βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής νερού για την ψύξη του αναδευτήρα, βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής αερίων, βαλβίδα λήψης δείγματος υγρής φάσης και βαλβίδα ασφαλείας (Εικόνα 3β),

γ) αυτόκλειστο (Εικόνα 3γ),

δ) κυλινδρικό θερμαντικό σώμα (ή θερμομανδύας) (Εικόνα 3δ) και

 ε) ηλεκτρονικός ρυθμιστής θερμοκρασίας και λειτουργίας (4848 Reactor Controller) (Εικόνα 3ε).

Εν αρχή, ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό και εισήχθηκε στον αντιδραστήρα, μάζα 10 γραμμαρίων λειοτριβημένης ξηρής ελαιοπυρήνας, τα σωματίδια της οποίας είχαν μέγεθος μικρότερο από 1mm.

Προστέθηκαν επίσης 40 γραμμάρια αποσταγμένου νερού, έτσι ώστε να προκύψει αναλογία βιομάζας / νερού, 1/4 (20% w/w), σύμφωνα με την ανασκόπηση αποτελεσμάτων διεργασίας της υδροθερμικής ανθρακοποίησης (Πίνακας 3). Η παραπάνω αναλογία, δεν μειώνει την απόδοση της μεθόδου σε στερεό προϊόν (Roman et al. 2012). Ιδιαίτερα οι Volpe και Fiori (2017), θεωρούν την αναλογία 20 % w/w, ως ιδανική για την απόδοση της υδροθερμικής επεξεργασίας, σε στερεό προϊόν υδροεξανθρακώματος και σε θερμογόνο δύναμη του παραγόμενου εξανθρακώματος, συνδυαζόμενης με θερμοκρασία 250 °C και με χρόνο παραμονής 30 λεπτά.

Αφού τροφοδοτήθηκε ο αντιδραστήρας με το μίγμα βιομάζας – νερού, με τη συγκεκριμένη αναλογία, τοποθετήθηκε η κεφαλή και τέθηκε σε ανάδευση, καθ' όλη την διάρκεια της υδροθερμικής επεξεργασίας. Η ψύξη του ηλεκτρικού αναδευτήρα, γινόταν με κυκλοφορία νερού.

Προκειμένου να αφαιρεθεί ο αέρας, να δημιουργηθούν συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας και να λάβει χώρα η αντίδραση της υδροθερμικής ανθρακοποίησης, διοχετεύθηκε αέριο άζωτο (Basso et al. 2016), διατηρώντας ανοιχτή την βαλβίδα εισόδου αερίων αλλά και την βαλβίδα εξόδου (flashing), για 15 λεπτά.

Ακολούθως, με το κλείσιμο της βαλβίδας εξόδου, ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και συνεχίστηκε η διοχέτευση αερίου αζώτου για 10 λεπτά (Bach et al. 2017, Basso et al. 2016, Tag et al. 2018, Volpe et al. 2017, Volpe & Fiori 2017). Μετά την πάροδο των 10 λεπτών, κλείστηκε η βαλβίδα εισόδου αερίων και τερματίστηκε η διοχέτευση αερίου αζώτου.

Η θερμοκρασία αντίδρασης ρυθμίστηκε στους 220 °C, με ρυθμό θέρμανσης 7 °C / λεπτό και χρόνο παραμονής για την παραγωγή υδροεξανθρακωμάτων 40 λεπτά.

Η θερμοκρασία αντίδρασης καθορίστηκε στους 220 °C, καθώς στις έρευνες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία έχει θέση μη υψηλής θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να μην προκαλεί μείωση της απόδοσης σε στερεό υδροεξανθράκωμα (Basso et al. 2016, Román et al. 2012, Sabio et al. 2015, Tag et al. 2018) αλλά και να επάγει την παραγωγή ανθεκτικών ελευθέρων ριζών (PFRs) (Gao et al. 2018) καθώς η παρούσα μελέτη, ασχολείται με τις φωτοχημικές δράσεις των υδροεξανθρακωμάτων.

Ο εφαρμοζόμενος ρυθμός θέρμανσης 7 °C / λ επτό, βρίσκεται εντός του εύρους τιμών 4 έως 10 °C / λ επτό, που έχει εφαρμοστεί στις έρευνες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία (Donar et al. 2018, Gao et al. 2018, Tag et al. 2018, Volpe et al. 2017).



Εικόνα 3: Πειραματική διάταξη υδροθερμικής επεξεργασίας: α) αντιδραστήρας αυτόκλειστο, β) κεφαλή, γ) αυτόκλειστο δ) αυτόκλειστο εντός του κυλινδρικού θερμαντικού σώμα, ε) ηλεκτρονικός ρυθμιστής θερμοκρασίας και λειτουργίας.

Στην βιβλιογραφία καταγράφεται η εφαρμογή χρόνων παραμονής διάρκειας λεπτών ή και ωρών (Πίνακας 3), καθώς όμως ο σχηματισμός PFRs ευνοείται από μικρότερους χρόνους παραμονής (Gao et al. 2018), επιλέχθηκε η εφαρμογή χρόνου παραμονής 40 λεπτών. Η επιλογή σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας και η μικρή διάρκεια χρόνου παραμονής, στην συγκεκριμένη έρευνα, στόχευε εκτός της παραγωγής υδροεξανθρακωμάτων εμπλουτισμένων με PFRs και στην εφαρμογή της υδροθερμικής διεργασίας, με σχετικά χαμηλή κατανάλωση ενέργειας.

Η αυτογενής πίεση κατά την διάρκεια του χρόνου παραμονής, ήταν σταθερή και ίση με 22 bar.

Μετά την παρέλευση 40 λεπτών, από τη στιγμή που είχε επιτευχθεί η θερμοκρασία των 220 °C, διακόπηκε η λειτουργία του θερμομανδύα και απομακρύνθηκε από τον αντιδραστήρα, έτσι ώστε αυτός να ψυχθεί με ομαλό τρόπο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η πτώση της θερμοκρασίας παρακολουθείτο μέσω της ένδειξης, που λαμβανόταν διαρκώς από τον ηλεκτρονικό ρυθμιστή θερμοκρασίας. Η ανάδευση συνεχίστηκε κατά τη διάρκεια της ψύξης.

Όταν η θερμοκρασία έφθασε τους 25 °C, οπότε και ολοκληρώθηκε η ψύξη, ο σφραγισμένος αντιδραστήρας αποσυνδέθηκε από την πειραματική διάταξη και μεταφέρθηκε σε απαγωγό, όπου ανοίχτηκε η βαλβίδα εξαγωγής αερίων και απομακρύνθηκε η αέρια φάση των προϊόντων.

Αμέσως μετά, ο αντιδραστήρας απασφαλίστηκε, απομακρύνθηκε η κεφαλή και συλλέχθηκε η υγρή φάση μαζί με την στερεή, σε ποτήρι ζέσεως.

Κατόπιν με διήθηση υπό κενό, με χρήση διάταξης συσκευής διήθησης υπό κενό (χοάνη, ηθμός με διάμετρο πόρων 2.5 μm, φιάλη διήθησης κενού, σφιγκτήρας σταθεροποίησης, αντλία κενού) (Εικόνα 4), διαχωρίστηκε η στερεή φάση από την υγρή.



Εικόνα 4: Συσκευή κενού.

Μετά το διαχωρισμό, το στερεό ίζημα που βρισκόταν στον ηθμό, μέσα στην χοάνη, εκπλύθηκε με αποσταγμένο νερό και κατόπιν αποξύστηκε το ίζημα προσεκτικά με σπάτουλα, σε ύαλο ωρολογίου και μεταφέρθηκε σε πυριαντήριο, όπου ξηράνθηκε για 24 ώρες στους 105 °C.

Μετά την ολοκλήρωση της ξήρανσης, το υδροεξανθράκωμα (Εικόνα 5), απομακρύνθηκε από το πυριαντήριο, αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθησε ελαφρά λειοτρίβηση και ζύγιση. Το βάρος του υδροεξανθρακώματος που παρήχθη είχε βάρος 4.8 γραμμάρια και αφού η ξηρή βιομάζα, με την οποία τροφοδοτήθηκε η διεργασία της HTC ήταν 10 γραμμάρια , η απόδοση στερεής μάζας (%), βρέθηκε ίση με 48 %.



Εικόνα 5: Σωματίδια υδροεζανθρακώματος εκπλυμένων με νερό (hydrochar particles water washed).

Κατόπιν το υδροεξανθράκωμα φυλάχθηκε σε γυάλινο φιαλίδιο σφραγισμένο με πώμα, στο σκοτάδι και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η όλη διαδικασία της διεργασίας της υδροθερμικής ανθρακοποίησης, επαναλήφθηκε δυο φορές, υπό τις ίδιες συνθήκες, έως και το διαχωρισμό της στερεής φάσης από την υγρή.

Κατά την δεύτερη επανάληψη, υπήρξε διαφοροποίηση στα εξής: το στερεό ίζημα το οποίο βρισκόταν στον ηθμό της χοάνης της συσκευής διήθησης, προκειμένου να λάβει χώρα απομάκρυνση μέρους της ελαιώδους φάσης, εκπλύθηκε με ακετόνη. Κατόπιν το εκπλυμένο ίζημα με ακετόνη, μοιράστηκε ισόποσα, σε τρεις σωλήνες φυγοκέντρησης τύπου falcon, χωρητικότητας 50 mL, και συμπληρώθηκε ακετόνη μέχρι την ένδειξη των 30 mL.

Οι σωλήνες φυγοκέντρησης εν συνεχεία, τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανάδευσης (shaker table), όπου αναδεύτηκαν στις 5000 στροφές / λεπτό (rpm) για 24 ώρες.

Μετά την πάροδο των 24 ωρών, για να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση, οι σωλήνες φυγοκέντρου τοποθετήθηκαν σε συσκευή φυγοκέντρησης (Thermo Scientific, τύπου HERAUS Megafuge 8 (SuZhou, China)) (Εικόνα 6) και φυγοκεντρήθηκαν στις 4500 στροφές / λεπτό (rpm) για 20 λεπτά. Απομακρύνθηκε η υγρή υπερκείμενη φάση, η οποία περιείχε την ελαιώδη και η εναπομείνασα στερεή φάση, τοποθετήθηκε σε χάρτινο ηθμό (2.5 μm) της συσκευής διήθησης κενού και εκπλύθηκε πολλές φορές με αποσταγμένο νερό.

Κατόπιν αποξύστηκε σε ύαλο ωρολογίου, με την βοήθεια σπάτουλας και ξηράνθηκε στο πυριαντήριο, στους 105 °C για 24 ώρες.



Εικόνα 6: Συσκευή φυγοκέντρησης.

Το παραχθέν υδροεξανθράκωμα (Εικόνα 7) μετά τις 24 ώρες ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, λειοτριβήθηκε ελαφρά και ζυγίστηκε. Το συνολικό στερεό προϊόν είχε μάζα 4 γραμμάρια, οπότε η απόδοση της μεθόδου σε στερεή μάζα (%), ήταν 40 %.



Εικόνα 7: Σωματίδια υδροεζανθρακώματος εκπλυμένων με ακετόνη (hydrochar particles aceton washed).

3.3.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού των εξανθρακωμάτων

Το βιοεξανθράκωμα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας έρευνας (Εικόνα 8), είχε μελετηθεί ως προς την επίδρασή του, στην κινητικότητα και την φωτοδιάσπαση του Metribuzin και των μεταβολιτών του, σε μίγμα βιοεξανθρακώματος – εδάφους, με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, στα πλαίσια προηγούμενης ερευνητικής μελέτης (Haskis et al. 2019).

Οι ερευνητές, προκειμένου να προβούν στον χαρακτηρισμό του υλικού, αποτύπωσαν τις ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου, υπολόγισαν το μέγεθος των πόρων του υλικού μέσω, ποροσιμετρίας αζώτου και προσδιόρισαν την ειδική επιφάνεια, με την εξίσωση Brunauer – Emmet – Teller (S_{BET}). Χαρακτήρισαν τη δομή του υλικού με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και αποτύπωσαν την μορφολογία της επιφάνειας, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

Για την επέκταση του χαρακτηρισμού του βιοεξανθρακώματος, αλλά και για τον χαρακτηρισμό του υδροεξανθρακώματος που παρήχθη κατά την παρούσα μελέτη, προκειμένου να εκτιμηθεί η θερμική σταθερότητά τους και να λάβει χώρα η μεταξύ τους σύγκριση, πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυση των υλικών (Thermal Analysis, TA).



Εικόνα 8: Σωματίδια βιοεξανθρακώματος (biochar particles).

Το υδροεξανθράκωμα χαρακτηρίστηκε επίσης, με περίθλαση ακτίνων X (X – Ray Diffraction, XRD), με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και με ποροσιμετρία αζώτου (N₂ porosimetry). Η ειδική επιφάνεια του υδροεξανθρακώματος προσδιορίστηκε επίσης, με την εξίσωση S_{BET}.

3.3.2.1 Θερμική ανάλυση (Thermal Analysis, TA)

Η θερμική ανάλυση των υλικών (Thermal Analysis, TA), πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis, TGA), Διαφορικής Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (Differential Thermogravimetric Analysis, DTG) και την Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Η TGA, είναι μια χρήσιμη μέθοδος ενόργανης ανάλυσης (Καραγιάννης κ. συν. 2005), που βρίσκει εφαρμογή μεταξύ άλλων, στην ταχεία εκτίμηση της σταθερότητας των βιοεξανθρακωμάτων (Kumar et al. 2013), καθώς παρέχει ποσοτικές πληροφορίες για τις πτητικές ενώσεις και τα συστατικά που περιέχουν (Conti et al. 2016, Zhao et al. 2014) και επιτρέπει την κατανόηση των αλλαγών που συμβαίνουν στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών κατά τη διάρκεια της θέρμανσης (Taskin et al. 2019). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν μια συσκευή θερμικής ανάλυσης STA 449C JUPITER (NETZSCH Co., Germany).

3.3.2.2 Περίθλαση ακτίνων X (X – Ray Diffraction, XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ, αποτελεί μια απλή και πρακτική μέθοδο, για την ποιοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων. Είναι η μοναδική αναλυτική τεχνική που μπορεί να δώσει, ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα στερεό δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε μορφή σκόνης. Βασίζεται στο ότι το φάσμα περίθλασης (diffraction pattern), των ακτίνων Χ, είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία. Επομένως αν η ταύτιση των φασμάτων περίθλασης, του αγνώστου και του γνωστού δείγματος, είναι πλήρης, η χημική ταυτοποίηση είναι βέβαιη (Καραγιάννης κ. συν. 2005). Έτσι για την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής φάσης του υδροεξανθρακώματος, χρησιμοποιήθηκε η περίθλαση των ακτίνων Χ.

Για την εφαρμογή της μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο Bruker D8 Advance μονοχρωματικής ακτινοβολίας Cu-Ka (λ = 1.5406 Å) στην περιοχή σάρωσης 10°C≤ 2θ ≤ 90°C και ρυθμό σάρωσης 0.01°/sec. Τα δείγματα έλαβαν την μορφή σκόνης, προκειμένου να εφαρμοστεί η μέθοδος, και χρησιμοποιήθηκαν οι κάρτες του Διεθνούς Κέντρου Δεδομένων Περίθλασης (ICDD, International Center for Diffraction Data), για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων.

Ο υπολογισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών έγινε με εφαρμογή της σχέσης του Sherrer: $d(Å) = k\lambda / b \cos\theta$,

όπου d το μέγεθος των κρυσταλλιτών σε Å, k η σταθερά σχήματος, λ το μήκος κύματος των ακτινών X (0.154056 nm), b το εύρος της επικρατέστερης κορυφής στο μισό της έντασης της (FWHM) σε rad, και θ η γωνία εμφάνισης αυτής της κορυφής σε μοίρες (Μπαϊράμης 2018).

3.3.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η χρήση της οπτικής μικροσκοπίας, προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες για την φύση των επιφανειών, αν και βρίσκεται ευρύτατα σε χρήση και σήμερα, περιορίζεται λόγω της μικρής διακριτικής της ικανότητας λόγω περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος του φωτός. Γι' αυτό βρίσκει έδαφος, η χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), της οποίας η διακριτική ικανότητα είναι πολύ καλύτερη (Καραγιάννης και Ευσταθίου 2007).

Προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες και να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη μορφολογία του υδροεξανθρακώματος, τα δείγματα αφού έλαβαν τη μορφή σκόνης, τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματοφορέα μαζί με λεπτό στρώμα αγώγιμου άνθρακα, έτσι ώστε να ακινητοποιηθούν τα σωματίδια. Κατόπιν επικαλύφθηκε η επιφάνεια των δειγμάτων, με σωματίδια χρυσού (Au) έτσι ώστε να καταστούν αγώγιμα. Η λήψη των εικόνων SEM πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol JSM 5600 (Tokyo, Japan), σε τάση λειτουργίας 20 kV (Μπαϊράμης 2018).

3.3.2.4 Ποροσιμετρία αζώτου (N2 porosimetry)

Στην ποροσιμετρία αζώτου χρησιμοποιήθηκε το ποροσίμετρο Autosorb - 1 (Quantachrome, Bounton Beach, FL, USA). Οι ισόθερμοι προσρόφησης - εκρόφησης N₂ καταγράφηκαν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου ίση με 77 K. Κάθε δείγμα (~ 0.1 g) υπέστη απαέρωση σε θερμοκρασία 300 ° C για 3 ώρες. Η ειδική επιφάνεια αυτών των σωματιδίων υδροεξανθρακώματος υπολογίστηκε με την εξίσωση BET (Brunauer – Emmet – Teller) σε μια περιοχή σχετικής πίεσης (P / P₀) 0.05 – 0.3.

3.3.3 Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων Metribuzin και υδατικών αιωρημάτων εξανθρακωμάτων

Παρασκευάστηκε πυκνό υδατικό διάλυμα Metribuzin 200 mg L⁻¹, όγκου 100 mL, από το οποίο για κάθε πείραμα, με αραίωση, παρασκευαζόταν κάθε φορά υδατικό διάλυμα Metribuzin συγκέντρωσης 10 mg L⁻¹, όγκου 100 mL. Ένα από αυτά τα υδατικά διαλύματα κωδικοποιήθηκε ως SSL και ακτινοβολήθηκε υπό τις ίδιες συνθήκες με τα υδατικά αιωρήματα και τα υδατικά εκπλύματα εξανθρακωμάτων.

Ακολούθως το υδατικό διάλυμα Metribuzin, μεταφερόταν σε γυάλινο pyrex αντιδραστήρα Duran ®, για την πραγματοποίηση των πειραμάτων φωτοδιάσπασης, αφού πρώτα λαμβανόταν δείγμα 2 mL σε φιαλίδιο, για τον μετέπειτα υπολογισμό του ποσοστού προσρόφησης του ρύπου, στα σωματίδια εξανθρακώματος και εν συνεχεία προστίθετο η επιθυμητή μάζα του εξανθρακώματος, ώστε να προκύπτει κάθε φορά η

συγκέντρωση εξανθρακώματος, της οποίας επρόκειτο να μελετηθεί η επίδραση, στον ρυθμό απομείωσης της συγκέντρωσης του Metribuzin.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με υδατικά αιωρήματα εξανθρακωμάτων, που οι συγκεντρώσεις τους σε σωματίδια βιοεξανθρακώματος ήταν 50, 100, 200 και 400 mg L⁻¹. Τα πειράματα που έλαβαν χώρα, με σωματίδια υδροεξανθρακώματος εκπλυμένων με αποσταγμένο νερό, περιελάμβαναν υδατικά αιωρήματα με συγκεντρώσεις 50 και 400 mg L⁻¹. Πραγματοποιήθηκε επίσης ένα πείραμα σε υδατικό αιώρημα Metribuzin που περιείχε σωματίδια υδροεξανθρακωμάτων εκπλυμένων με ακετόνη, σε συγκέντρωση 50 mg L⁻¹.

Με βάση το είδος του εξανθρακώματος [BC_p for biochar particles (σωματίδια βιοεξανθρακώματος), HC_{(w)p} for hydrochar water washed particles (σωματίδια υδροεξανθρακώματος εκπλυμένων με αποσταγμένο νερό) και HC_{(a)p} for hydrochar aceton washed particles (σωματίδια υδροεξανθρακώματος εκπλυμένων με ακετόνη)], την συγκέντρωση του υδατικού αιωρήματος σε σωματίδια εξανθρακώματος (BC_p: 50, 100, 200 και 400 mg L⁻¹, HC_{(w)p}: 50 και 400 mg L⁻¹, HC_{(a)p}: 50 mg L⁻¹) και αφού έλαβε χώρα ακτινοβόληση των αιωρημάτων με προσομοιωμένο ηλιακό φως (simulated solar light, SSL), τα υδατικά υποστρώματα για τα οποία πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοδιάσπασης του Metribuzin, κωδικοποιήθηκαν ως εξής:

SSL-BC_p-50 SSL-BC_p-100 SSL-BC_p-200 SSL-BC_p-400 SSL-HC_{(w)p}-50 SSL-HC_{(w)p}-400 SSL-HC_{(a)p}-50

3.3.4 Παρασκευή υδατικών εκπλυμάτων εξανθρακωμάτων

Για την πραγματοποίηση πειραμάτων φωτοδιάσπασης του Metribuzin, εντός υδατικών εκπλυμάτων εξανθρακωμάτων, παρασκευάστηκαν τα εξής υδατικά εκπλύματα :

α) Υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος, που παρασκευάστηκαν από αιωρήματα βιοξανθρακώματος, με συγκέντρωση 50, 100, 200 και 400 mg L⁻¹ σε σωματίδια βιοεξανθρακώματος.

β) Υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος, που προήλθαν από αιωρήματα υδροεξανθρακώματος, με συγκέντρωση 50 και 400 mg L⁻¹ σε σωματίδια υδροεξανθρακώματος που είχαν εκπλυθεί κατά την παρασκευή τους, με αποσταγμένο νερό.

γ) Υδατικό έκπλυμα υδροεξανθρακώματος που παρασκευάστηκε από αιώρημα υδροεξανθρακώματος, με συγκέντρωση 50 mg L^{-1} σε σωματίδια υδροεξανθρακώματος, τα οποία κατά την παρασκευή τους εκπλύθηκαν με ακετόνη.

Η κωδικοποίηση των εκπλυμάτων έγινε ανάλογα με το είδος των σωματιδίων των εξανθρακωμάτων που εκπλύθηκαν προκειμένου να παραχθούν τα εκπλύματα [BC_w for biochar washed (έκπλυμα βιοεξανθρακώματος), HC_{(w)w} for hydrochar (water) washed (έκπλυμα από σωματίδια υδροεξανθρακώματος εκπλυμένων με αποσταγμένο νερό) και HC_{(a)p} for hydrochar (aceton) washed (έκπλυμα από σωματίδια υδροεξανθρακώματος εκπλυμένων με ακετόνη)] και την συγκέντρωση του υδατικού αιωρήματος σε σωματίδια εξανθρακώματος, από το οποίο προήλθε το έκπλυμα (BC_w : 50, 100, 200 και 400 mg L⁻¹, HC_{(w)w}: 50 και 400 mg L⁻¹, HC_{(a)w}: 50 mg L⁻¹). Έτσι τα υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακωμάτων, για τα οποία πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοδιάσπασης του Metribuzin, κωδικοποιήθηκαν ως εξής:

Η διαδικασία παρασκευής του κάθε εκπλύματος ήταν η εξής: 5 σωλήνες φυγοκέντρου των 50 mL συμπληρώνονταν με αποσταγμένο νερό μέχρι τα 30 mL. Κατόπιν στους σωλήνες φυγοκέντρου, προστίθετο ίδια ποσότητα σωματιδίων εξανθρακώματος, κάθε φορά, ώστε να περιέχουν πλέον υδατικό αιώρημα συγκεκριμένης συγκέντρωσης σε εξανθράκωμα (εκφρασμένης σε mg L^{-1}), την οποία απαιτούσε το εκάστοτε πείραμα φωτοδιάσπασης.

Εν συνεχεία οι σωλήνες σφραγίζονταν και τοποθετούνταν στην τράπεζα ανάδευσης, όπου αναδεύονταν για 2 ώρες και ακολουθούσε φυγοκέντρηση για 20 λεπτά, στις 4500 στροφές / λεπτό (4500 rpm), για να διαχωριστεί η στερεή από την υγρή φάση. Μετά το πέρας της φυγοκέντρησης, η υπερκείμενη υγρή φάση, λαμβανόταν με πιπέτα pasteur και μεταφερόταν σε ποτήρι ζέσεως, όγκου 250 mL. Ακολουθούσε διήθηση του εκπλύματος, με φίλτρα που είχαν διάμετρο πόρων 0.45 μm, για να συγκρατηθούν τυχόν υπάρχοντα αιωρούμενα σωματίδια.

Για την παρασκευή διαλυμάτων Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$), σε εκπλύματα των εξανθρακωμάτων, ζυγιζόταν η κατάλληλη ποσότητα Metribuzin και ακολουθούσε διαλυτοποίηση σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά και αραίωση μέχρι όγκου 100 mL.

Ακολούθως το διάλυμα, μεταφερόταν στον αντιδραστήρα Duran ®, για την περαιτέρω υλοποίηση των πειραμάτων φωτοδιάσπασης.

3.3.5 Πειράματα φωτοδιάσπασης

Το πείραμα φωτόλυσης του Metribuzin σε αποσταγμένο νερό, τα πειράματα φωτοδιάσπασής του , εντός υδατικών αιωρημάτων και υδατικών εκπλυμάτων βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος, καθώς και τα πειράματα φωτοδιάσπασης εκπλυμάτων εξανθρακωμάτων (βιοεξανθρακωμάτων και υδροεξανθρακωμάτων), που δεν περιείχαν Metribuzin, πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+, της εταιρείας Atlas (Linsengericht, Germany) (Εικόνα 9). Το φάσμα εκπομπής του προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, απεικονίζεται στο Σχήμα 6.

Ο προσομοιωτής SUNTEST XLS+, είναι εφοδιασμένος με λάμπα ξένου (Xe), ισχύος 2.2 kW και με ειδικά φίλτρα αποκοπής της υπεριώδους ακτινοβολίας, με μήκη κύματος μικρότερα των 290 nm (λ < 290 nm).

82



Εικόνα 9: Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+, της εταιρείας Atlas.



Σχήμα 6: Φάσμα εκπομπής προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+, της εταιρείας Atlas (Αντωνοπούλου 2013).

Η συσκευή φέρει θερμοστοιχείο, για την ρύθμιση της θερμοκρασίας του αέρα, εντός του θαλάμου ακτινοβόλησης, η ψύξη του οποίου πραγματοποιείται με κυκλοφορία αέρα. Η ρύθμιση της ακτινοβολίας γίνεται με ειδικό ραδιόμετρο. Ο θάλαμος ακτινοβόλησης, είναι επενδεδυμένος με ειδικά κάτοπτρα έτσι ώστε να ομογενοποιείται πλήρως η εκπεμπόμενη ακτινοβολία προς τον αντιδραστήρα Duran ®, που τοποθετείται εντός αυτού, στο κέντρο του θαλάμου και φέρει τα αιωρήματα ή τα εκπλύματα που ακτινοβολούνται. Ο γυάλινος pyrex αντιδραστήρας Duran ® (9.7 cm εσωτερική διάμετρος, 12.8 cm εξωτερική διάμετρος, 9.5 cm ύψος δοχείου του αντιδραστήρα και 17.8 cm ολικό ύψος) (Εικόνα 10), είναι διπλότοιχος και ψύχεται με την κυκλοφορία νερού, ανάμεσα στο εξωτερικό και εσωτερικό χιτώνιό του αλλά και με την κυκλοφορία αέρα που ψύχει τον θάλαμο ακτινοβόλησης. Εντός του θαλάμου ακτινοβόλησης, υπήρχε μαγνητικός αναδευτήρας (Velp, Scientifica) (Εικόνα 13), επί του οποίου τοποθετείτο ο αντιδραστήρας για να λαμβάνει χώρα ανάδευση του διαλύματος καθ' όλη τη διάρκεια της ακτινοβόλησης.

Στα πειράματα φωτοδιάσπασης, η ένταση ακτινοβολίας ορίστηκε στα 750 W / m² με την αντίστοιχη δόση ακτινοβολίας στα 15 λεπτά να είναι 675 KJ / m².



Εικόνα 10: Θάλαμος ακτινοβόλησης με τον αντιδραστήρα Duran ®, επί μαγνητικού αναδευτήρα.

Από τον αντιδραστήρα, σε χρόνους 0, 15, 30, 45, 60, 120 και 180 λεπτά, από την έναρξη της ακτινοβόλησης, λαμβάνονταν δείγματα όγκου 7 mL με γυάλινες πιπέτες pasteur και προσθέτονταν σε σωλήνες φυγοκέντρησης των 15 mL. Οι σωλήνες, τοποθετούνταν σε συσκευή φυγοκέντρησης και φυγοκεντρούνταν στις 4400 στροφές / λεπτό (rpm), για να επιτευχθεί διαχωρισμός της στερεάς και της υγρής φάσης του αιωρήματος. Μετά την φυγοκέντρηση, από την υγρή υπερκείμενη φάση λαμβανόταν δείγμα σε γυάλινα φιαλίδια (vials), όγκου 2 mL, τα οποία

κλείνονταν με βιδωτά πώματα με septa, συμβατά με αυτόματο δειγματολήπτη (auto sampler), του συστήματος της HPLC.

Σε κάθε πείραμα, παρουσία αιωρήματος, για να προσδιοριστεί η προσρόφηση σωματίδια Metribuzin, από τα του βιοεξανθρακώματος του ń του υδροεξανθρακώματος, πριν την προσθήκη των σωματιδίων του εξανθρακώματος στο υδατικό διάλυμα του Metribuzin, λαμβανόταν δείγμα. Κατόπιν προσθέτονταν τα σωματίδια του εξανθρακώματος και ακολουθούσε ανάδευση στο σκοτάδι, με χρήση του μαγνητικού αναδευτήρα, για 30 λεπτά, έτσι ώστε να επέλθει η ισορροπία προσρόφησης και λαμβανόταν δείγμα. Ακολούθως προσδιοριζόταν η συγκέντρωση του Metribuzin, στα παραπάνω δείγματα με υγρή χρωματογραφία και εν τέλει ο προσδιορισμός του ποσοστού προσρόφησης.

Από τα υδατικά εκπλύματα, τα οποία δέχθηκαν τις ίδιες συνθήκες ακτινοβόλησης με τα αιωρήματα, λήφθηκαν δείγματα στους ίδιους χρόνους, σε φιαλίδια των 2 mL και των 8 mL, απευθείας από τον αντιδραστήρα και ακολούθησε η ανάλυσή τους, με υγρή χρωματογραφία και φασματοφωτομετρία αντίστοιχα.

Από τα υδατικά εκπλύματα που δεν περιείχαν Metribuzin και τα οποία είχαν ακτινοβοληθεί, υπό τις ίδιες συνθήκες, λήφθηκαν δείγματα με τον ίδιο τρόπο και στους ίδιους χρόνους, με τα εκπλύματα που περιείχαν Metribuzin, προκειμένου να εξεταστούν και αυτά μέσω φασματοφωτομετρίας, ως προς την μεταβολή του φάσματος απορρόφησής τους, όταν ακτινοβολούνται με προσομοιωμένο ηλιακό φως.

3.3.6 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Metribuzin με Υγρή χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου Metribuzin, σε υδατικά αιωρήματα και σε εκπλύματα βιοεξανθρακώματος ή υδροεξανθρακώματος κατά τη διάρκεια της φωτολυτικής διάσπασης, πραγματοποιήθηκε μέσω συστήματος υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (Εικόνα 11), συζευγμένης με ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (diode array, HPLC/DAD), της εταιρείας Shimadzu (Japan), εφοδιασμένου με στήλη τύπου Discovery C18 (Supelco, USA) (150 mm μήκος x 4.6 mm ID, μεγέθους σωματιδίων 5μm).

85

Τα δείγματα που περιέχονταν στα φιαλίδια των 2 mL, εισάγονταν στο σύστημα, μέσω αυτόματου δειγματολήπτη, με όγκο έγχυσης 20 μL. Η κινητή φάση ήταν μίγμα μεθανόλης (70%) και νερού (30%) με pH=3. Η σύσταση της κινητής φάσης ήταν σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της χρωματογραφικής διαδικασίας, οπότε έλαβε χώρα ισοκρατική έκλουση των συστατικών του δείγματος. Ο ρυθμός ροής της κινητής φάσης ήταν 1 mL min⁻¹. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 40°C.



Εικόνα 11: Σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC), που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Metribuzin.

Το Metribuzin, προσδιορίστηκε σε μήκος κύματος 280 nm, το οποίο είναι χαρακτηριστικό μήκος κύματος του Metribuzin. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ήταν 10 λεπτά. Ο χρόνος κατακράτησης (retention time, RT) του Metribuzin ήταν 2.6 λεπτά.

Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό LC solution, που ήταν εγκατεστημένο σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, συνδεδεμένο με το σύστημα HPLC.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του Metribuzin, που περιεχόταν στα δείγματα, κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς, με βάση το εμβαδό (area) των κορυφών του

Metribuzin για μια σειρά προτύπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης σε Metribuzin, τα οποία εισήχθησαν στην HPLC υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Η τεχνική της καμπύλης αναφοράς (calibration curve technique), βασίζεται στη βαθμονόμηση της διάταξης μετρήσεως με τη χρήση προτύπων (standards) του προσδιοριστέου συστατικού. Η ακρίβειά της, μπορεί να βελτιωθεί με μετρήσεις περισσότερων προτύπων ή με πολλαπλές μετρήσεις των ιδίων προτύπων και αγνώστων (Ευσταθίου & Χατζηϊωάννου 1992).

Παρασκευάστηκαν 5 πρότυπα διαλύματα Metribuzin με συγκεντρώσεις 1, 2, 5, 10 και 20 mg $\rm L^{-1}.$

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων καθώς και οι αντίστοιχες τιμές των εμβαδών των κορυφών τους, που ελήφθησαν από την HPLC, χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς (Σχήμα 7) με εξίσωση y = 21265x - 2551.7 και συντελεστή συσχέτισης (correlation coefficient) ήταν $R^2 = 0.998$.

Για την ασφαλή ταυτοποίηση κάθε κορυφής, γινόταν αντιπαραβολή του φάσματος της κορυφής που αφορούσε το Metribuzin, με βάση το χρόνο κατακράτησης του και με το φάσμα απορρόφησής του, που ήταν καταχωρημένο σε έντυπο εγχειρίδιο φασμάτων απορρόφησης τοξικών ουσιών (Pragst et al. 2001).

Με τη παραπάνω μέθοδο υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις του Metribuzin σε όλα τα δείγματα. Για κάθε σύνολο (batch) δειγμάτων, που προέρχονταν από διάλυμα ορισμένης συγκέντρωσης σε βιοεξανθράκωμα ή υδροεξανθράκωμα, αιωρήματος ή εκπλύματος, κατασκευάστηκε διάγραμμα διασποράς των συγκεντρώσεων σε Metribuzin, σε σχέση με τους προκαθορισμένους χρόνους ακτινοβόλησης του διαλύματος, ώστε τελικά, να προκύψει ο ρυθμός αποδόμησης του Metribuzin σε σχέση με τη συγκέντρωση σε βιοεξανθράκωμα ή υδροεξανθράκωμα , αιωρήματος ή εκπλύματος, και με το χρόνο ακτινοβόλησης (irradiation time) των δειγμάτων. Για κάθε εξίσωση που αφορούσε το ρυθμό απομείωσης του Metribuzin, εξαγόταν η σταθερά φωτολυτικής διάσπασης , ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής και ο συντελεστής συσχέτισης.

87



Σχήμα 7 : Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Metribuzin σε υδατικά αιωρήματα, σε υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος ή υδροεξανθρακώματος και σε αποσταγμένο νερό.

3.3.7 Παρακολούθηση της φωτολυτικής αποδόμησης του Metribuzin και της οργανικής ύλης με φασματοφωτομετρία

Τα δείγματα που λαμβάνονταν, μετά από ακτινοβόληση στους προκαθορισμένους χρόνους των υδατικών εκπλυμάτων και αιωρημάτων βιοεξανθρακώματος ή υδροεξανθρακώματος, μεταφέρονταν σε γυάλινα φιαλίδια όγκου 8 mL, με γυάλινες πιπέτες.

Τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων, ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο Jasco V-630 (Japan), διπλής δέσμης (Εικόνα 12). Υδατικό έκπλυμα που δεν περιείχε Metribuzin και παρασκευάστηκε σύμφωνα με την εκάστοτε συγκέντρωση, χρησιμοποιήθηκε ως τυφλό δείγμα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κυψελίδες χαλαζία πάχους 10 mm.

Για την λήψη των φασμάτων απορρόφησης υδατικών εκπλυμάτων βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος, τα οποία δεν περιείχαν Metribuzin, χρησιμοποιήθηκε σαν τυφλό δείγμα αποσταγμένο νερό.

Τα φάσματα καταγράφονταν, με χρήση του λογισμικού spectra manager, εγκατεστημένο σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με το φασματοφωτόμετρο.



Εικόνα 12: Φασματοφωτόμετρο Jasco V-630 (Japan).

Τα φάσματα λαμβάνονταν σε εύρος μήκους κύματος 200-800 nm. Μέσω του προγράμματος spectra manager, γινόταν η καταγραφή του φάσματος απορρόφησης UV-Vis.

Καθώς η περιεκτικότητα της διαλυμένης οργανικής ύλης σε αρωματικές ενώσεις, σχετίζεται θετικά με τις τιμές απορρόφησης σε μήκη κύματος στην περιοχή του υπεριώδους φωτός 254, 280, 350 και 370 nm καθώς επίσης και με τις τιμές απορρόφησης σε μήκη κύματος στην περιοχή του ορατού φωτός 412, 440, 480, 510, 532, 555 και 665 nm (Hansen et al. 2016), κατασκευάστηκαν διαγράμματα, στα οποία αποτυπώθηκε η μεταβολή της απορρόφησης των υδατικών διαλυμάτων, στα προαναφερθέντα μήκη κύματος, ώστε να εκτιμηθεί η μεταβολή της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων, συστατικών της οργανικής ύλης.

Οι τιμές των λόγων των περιοχών απορρόφησης, συγκεκριμένων μηκών κύματος (S $_{275-295}$ / S $_{350-400}$ και S $_{290-350}$ / S $_{350-400}$), σχετίζονται αρνητικά με το μοριακό βάρος της διαλυμένης οργανικής ουσίας (DOM), δηλαδή αυξημένη τιμή των λόγων, δείχνει παρουσία διαλυμένων οργανικών ενώσεων μικρού μοριακού βάρους. Γενικά οι τιμές των λόγων, αυξάνονται με την ακτινοβολία (Hansen et al. 2016).

Για τον υπολογισμό των λόγων των περιοχών απορρόφησης, των υδατικών εκπλυμάτων βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος, συγκέντρωσης 400 mg L⁻¹ (C_{MBZ} = 0), τα οποία δέχθηκαν ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως (I = 750 W m⁻²), καταγράφηκαν τα φάσματα απορρόφησης σε εύρη μήκη κύματος 275 – 295, 350 – 400 και 350 – 400 nm, για χρόνους ακτινοβόλησης 0, 15, 30, 45, 60, 120 και 180 λεπτά.

Με βάση τη γραμμική εξίσωση παλινδρόμησης για κάθε φασματική περιοχή και για τους προαναφερθέντες χρόνους ακτινοβόλησης, λαμβανόταν η τιμή της κλίσης της ευθείας. Εν συνεχεία, για κάθε χρόνο ακτινοβόλησης, οι κλίσεις S $_{275-295}$ (nm⁻¹) και S $_{290-350}$ (nm⁻¹) διαιρέθηκαν με την κλίση S $_{350-400}$ (nm⁻¹), ώστε να προκύψουν οι λόγοι των περιοχών απορρόφησης με βάση τους οποίους, έγινε η εκτίμηση του μοριακού βάρους των ενώσεων, που συνιστούσαν την διαλυμένη οργανική ύλη, των υδατικών εκπλυμάτων βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος.

3.3.8 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ·OH που παράγονται κατά την ακτινοβόληση με χρήση της φθορισμομετρικής μεθόδου του 2 – υδρόξυ τερεφθαλικού οξέος

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ριζών υδροξυλίου (•OH) που σχηματίζονται, χρησιμοποιήθηκε σαν μοριακός αισθητήρας - παγίδα, τερεφθαλικό οξύ (TA) (Konstas et al. 2018a, Konstas et al. 2018b). Παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα το οποίο περιείχε υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) $(2 \times 10^{-3} \text{ M})$ και τερεφθαλικό οξύ (TA) $(5 \times 10^{-4} \text{ M})$. Στο διάλυμα προστέθηκαν σωματίδια, βιοεξανθρακώματος ή υδροεξανθρακώματος, σε συγκέντρωση 50 mg L^{-1} . βιοεξανθρακωμάτων Παρασκευάστηκαν επίσης, υδατικά εκπλύματα και υδροεξανθρακωμάτων, συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} , στα οποία προστέθηκαν τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια, στις ίδιες συγκεντρώσεις.

Οι συνθήκες ακτινοβόλησης, ήταν οι ίδιες με αυτές των πειραμάτων φωτοδιάσπασης που είχαν πραγματοποιηθεί.

Από τα υδατικά αιωρήματα, τα οποία ακτινοβολούνταν με προσομοιωμένο ηλιακό φως (I = 750 W m⁻²), σε χρόνους 0, 15, 30, 45, 60, 120 και 180 λεπτά από την έναρξη της ακτινοβόλησης, λαμβάνονταν δείγματα όγκου 10 mL με γυάλινες πιπέτες pasteur, τα οποία μεταφέρονταν σε σωλήνες φυγοκέντρησης των 15 mL, οι οποίοι τοποθετούνταν στη συσκευή φυγοκέντρησης και φυγοκεντρούνταν στις 4400 στροφές / λεπτό (rpm). Κατόπιν από την υπερκείμενη φάση λαμβανόταν δείγμα, το οποίο μεταφερόταν σε γυάλινο φιαλίδιο των 8 mL. Με αυτό πληρωνόταν, για κάθε μέτρηση, κυψελίδα χαλαζία πάχους 10 mm ώστε να λάβει χώρα φθορισμομέτρηση σε φασματοφθορισμόμετρο Shimadzu RF – 5300PC (Kyoto, Japan) (Εικόνα 13).

Η ένταση του μήκους κύματος εκπομπής, καταγράφηκε στα 425 nm, ενώ το μήκος κύματος διέγερσης ορίσθηκε στα 315 nm. Η συγκεκριμένη κορυφή φθορισμού αποδίδεται στο 2 – υδρόξυ τερεφθαλικό οξύ (2-OHTA).

Τα φάσματα φθορισμού και οι τιμές των εντάσεων φθορισμού, ελήφθησαν και καταγράφηκαν με το λογισμικό Program Manager, που ήταν εγκατεστημένο σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, συνδεδεμένο με το φασματόμετρο φθορισμού.



Εικόνα 13: Φασματοφθορισμόμετρο Shimadzu RF – 5300PC (Kyoto, Japan).

Καθώς η συγκέντρωση του 2-OHTA είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ριζών υδροξυλίου (•OH) που σχηματίζονται (Σχήμα 8), η συγκέντρωση των •OH υπολογίστηκε με βάση καμπύλη αναφοράς, η οποία κατασκευάστηκε με βάση την ένταση φθορισμού, πρότυπων διαλυμάτων 2 – υδρόξυ τερεφθαλικού οξέος (TCI,>98% TCI, Tokyo Chemical Industry, Tokyo, Japan). Για τον σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν 6 πρότυπα διαλύματα 2 – υδρόξυ τερεφθαλικού οξέος, με συγκεντρώσεις 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.10 και 0.25 μM.

Με βάση τις τιμές των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων καθώς και τις αντίστοιχες τιμές των εντάσεων φθορισμού τους, που προέκυψαν, κατασκευάστηκε η καμπύλη αναφοράς (Σχήμα 9) με εξίσωση y = 5.3474x + 0.078 και συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.9929$



Σχήμα 8: Υδροζυλίωση του ΤΑ από ·ΟΗ προς σχηματισμό 2-ΟΗΤΑ (Παναγιωτίδης 2016).



Σχήμα 9: Καμπύλη αναφοράς για τον ποσοτικό προσδιορισμό ριζών υδροξυλίου (·OH), που παράγονται σε υδατικά διαλύματα, με την μέθοδο του 2-υδρόζυτερεφθαλικού οξέος.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Χαρακτηρισμός του βιοεξανθρακώματος

4.1.1 Ποροσιμετρία αζώτου

Μέσω ποροσιμετρίας αζώτου οι Haskis et al. (2019), αποτύπωσαν τις ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου του βιοεξανθρακώματος, οι οποίες ταυτοποιήθηκαν ως τύπου IV, εμφανίζοντας ένα βρόχο υστέρησης τύπου H4, σύμφωνα με την ταξινόμηση IUPAC, που αντιστοιχεί σε μικρο – μεσοπορώδες υλικό, σύμφωνα με την κατανομή μεγέθους πόρων, με μέση ακτίνα πόρων 3.78 nm και με τιμή ειδικής επιφάνειας $S_{BET} = 459 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Σχήμα 10).



Σχήμα 10: Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου και καμπύλη κατανομής μεγέθους πόρων του βιοεζανθρακώματος (Haskis et al. 2019).

4.1.2 Περίθλαση ακτίνων Χ

Το διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων Χ του βιοεξανθρακώματος (Σχήμα 11), το οποίο κατέγραψαν οι προαναφερθέντες ερευνητές, παρουσίασε δυο ευρείες κορυφές, σε γωνίες 2θ, περίπου 23° και 43°, που αντιστοιχούν στις (002) και (100) ανακλάσεις της κρυσταλλικής δομής του γραφίτη. Η ανάκλαση (002), υποδηλώνει την ύπαρξη κρυσταλλικής φάσης και η ανάκλαση (100), υποδεικνύει ότι το βιοεξανθράκωμα έχει άμορφη δομή άνθρακα, με τυχαία προσανατολισμένα αρωματικά φύλλα, με συνύπαρξη δομής στο υλικό που μοιάζει με γραφίτη. Υπάρχει υψηλή συσχέτιση, ανάμεσα στο βαθμό που είναι αναπτυγμένη η γραφιτική δομή του υλικού και της ενδοεπίπεδης απόστασης d₀₀₂ των ανθρακούχων υλικών. Μικρότερες τιμές d₀₀₂, υποδηλώνουν μεγαλύτερη ενδοεπίπεδη απόσταση.



Σχήμα 11: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του βιοεξανθρακώματος (Haskis et al. 2019).

4.1.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Η μορφολογία της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος, παρατηρήθηκε με την τεχνική της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), δείχνοντας λεπτά και στοιβαγμένα φύλλα διασταυρωμένα μεταξύ τους με τυχαίο τρόπο (Εικόνα 14). Η μορφολογία αυτή που αποτυπώθηκε, μέσω SEM, ήταν συμβατή με τα ευρήματα της XRD (Haskis et al. 2019).



Εικόνα 14: Φωτογραφίες βιοεζανθρακώματος που ελήφθησαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), με συντελεστές μεγέθυνσης 1,500, 2,500 και 3,500.

4.1.4 Θερμική Ανάλυση

Με την θερμική ανάλυση του βιοεξανθρακώματος προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα, στο οποίο αποτυπώνονται οι καμπύλες TGA, DTG και DSC του βιοεξανθρακώματος (Σχήμα 12).


Σχήμα 12: Διαγράμματα TGA, DTG και DSC του βιοεξανθρακώματος.

Ενώ η καμπύλη Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) του βιοεξανθρακώματος, παρέχει πληροφορίες για την μεταβολή του βάρους του δείγματος, η καμπύλη Διαφορικής Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (DTG), είναι η πρώτη παράγωγος της TGA, η οποία παρέχει ακριβέστερες πληροφορίες για την απώλεια βάρους, σε σχέση με το θερμογράφημα TGA, όπως είναι το είδος των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται, κατά τη διάρκεια της μεταβολής του βάρους του υλικού, που υπόκειται στην θερμική ανάλυση (Καραγιάννης κ. συν. 2005). Το διάγραμμα DTG δηλαδή, παρέχει πληροφορίες για την διάσπαση του δείγματος και τα στάδια αποσύνθεσής του, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται (Tag et al. 2018).

Το διάγραμμα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), δηλώνει αν η μεταβολή που πραγματοποιήθηκε, είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη (Καραγιάννης κ. συν. 2005).

Από το θερμογράφημα TGA , προκύπτει ότι η αποδόμηση του βιοεξανθρακώματος, πραγματοποιείται σε τρία στάδια (Taskin et al. 2019) και ολοκληρώνεται στους 769.1°C. Στο πρώτο στάδιο σημειώνεται απώλεια βάρους 12.55% μέχρι τους 117.8 °C, στο δεύτερο η απώλεια βάρους είναι 1.45% και υλοποιείται σε εύρος θερμοκρασίας 117.8 έως 227.3 °C και στο τρίτο στάδιο, από 227.3 έως 769.1 °C, η απώλεια βάρους είναι 81.64%. Από το θερμογράφημα DTG, προκύπτει ότι στο πρώτο στάδιο, η απώλεια βάρους (12.55%), λαμβάνει χώρα σε μέγιστο κορυφής θερμοκρασίας 79.3°C και με βάση το διάγραμμα DSC, πρόκειται για ενδόθερμη μεταβολή . Αυτή η απώλεια βάρους η οποία αποδίδεται στην απώλεια υγρασίας, καθώς η απώλεια βάρους μέχρι τους 200 °C, υποδηλώνει την απώλεια υγρασίας (Zhao et al. 2014). Η συγκεκριμένη απώλεια βάρους αποδίδεται, στην εκρόφηση του φυσικά προσροφημένου (physisorbed) νερού (Μεκερίδης 2010).

Η μικρή απώλεια βάρους 1,45% (διάγραμμα TGA), κατά το δεύτερο στάδιο, πραγματοποιείται σε μέγιστο κορυφής θερμοκρασίας 128.9 °C (διάγραμμα DTG), μέσω εξώθερμης μεταβολής (διάγραμμα DSC). Η συγκεκριμένη απώλεια βάρους, συνδέεται με την εκρόφηση του χημικά προσροφημένου (chemisorbed) νερού και στην αποϋδροξυλίωση (Μεκερίδης 2010).

Η τρίτη απότομη απώλεια βάρους 81.64% (διάγραμμα TGA), κατά το τρίτο στάδιο, παρουσιάζει πλατό (διάγραμμα DTG), που σημαίνει τη σταθερή μεταβολή βάρους, η οποία αποδίδεται στην αποικοδόμηση της οργανικής μήτρας του βιοεξανθρακώματος (Zhao et al. 2014), καθώς λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 °C. Το στάδιο αυτό στο σύνολό του, είναι εξώθερμο (διάγραμμα DSC), με δυο εξώθερμες κορυφές στους 459.0 και 712.9 °C.

Οι Mimmo et al. (2014), αναφέρουν ότι η αποδόμηση των βιοεξανθρακωμάτων, των οποίων μελέτησαν την θερμική συμπεριφορά, πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, σε εύρος θερμοκρασιών 300 – 648 °C. Το στάδιο αυτό είναι συγκρίσιμο με το τρίτο στάδιο αποδόμησης της οργανικής ουσίας (227 έως 769.1 °C), το οποίο καταγράφηκε στην παρούσα έρευνα. Επίσης η εξέλιξη του θερμογραφήματος TGA, που καταγράφηκε από τους Mimmo et al. (2014), παρουσιάζει την ίδια εξέλιξη με το διάγραμμα TGA, του Σχήματος 12.

Εφόσον η απώλεια βάρους κατά τα δυο πρώτα στάδια, αφορά την απώλεια υγρασίας, η συνολική απώλεια μάζας του βιοεξανθρακώματος, κατά την θερμική ανάλυση είναι ίση με την απώλεια βάρους που σημειώθηκε στο τρίτο στάδιο, δηλαδή είναι ίση με 81.64%, και έλαβε χώρα, όπως προαναφέρθηκε, μέχρι τους 769.1°C. Το αποτέλεσμα αυτό είναι συγκρίσιμο με την μείωση μάζας κατά 74.6%, που κατέγραψαν οι Taskin et al. (2019), κατά την θερμική αποδόμηση βιοεξανθρακώματος που παρασκευάστηκε από ξύλο ερυθρελάτης, μέσω πυρόλυσης.

Οι Mimmo et al. (2014), στην έρευνά τους, διαπίστωσαν ότι σημειώθηκε απώλεια μάζας, σε ποσοστό 20.51 – 64.79%, αναλόγως της θερμοκρασίας πυρόλυσης που εφαρμόστηκε, για την παρασκευή των βιοεξανθρακωμάτων τα οποία μελέτησαν. Μάλιστα διαπίστωσαν αρνητική σχέση ανάμεσα στην θερμοκρασία πυρόλυσης και την απώλεια μάζας κατά την θερμική ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων.

Σύμφωνα με τους Taskin et al. (2019), οι οποίοι χρησιμοποίησαν, ξύλο ερυθρελάτης και υπολείμματα κλαδέματος αμπέλου, ως πρώτη ύλη της πυρολυτικής διαδικασίας για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων, η πρώτη ύλη διαφοροποιεί την πορεία της θερμικής αποσύνθεσης των υλικών. Μέσω δε της θερμικής ανάλυσης, διαπίστωσαν διαφορές μεταξύ των βιοεξανθρακωμάτων που παρήγαγαν, όσον αφορά τις φυσικές και τις χημικές τους ιδιότητες.

4.2 Χαρακτηρισμός του υδροεξανθρακώματος

4.2.1 Θερμική Ανάλυση

Από την θερμική ανάλυση του υδροεξανθρακώματος, προέκυψε το διάγραμμα του Σχήματος 13, στο οποίο αποτυπώνονται οι καμπύλες TGA, DTG και DSC.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 13, η αποδόμηση του υδροεξανθρακώματος, πραγματοποιήθηκε σε τέσσερα στάδια και ολοκληρώθηκε στους 621.7°C (διάγραμμα TGA).



Σχήμα 13 : Διαγράμματα TGA, DTG και DSC του υδροεξανθρακώματος.

Στο πρώτο στάδιο η απώλεια βάρους ήταν 1.77% και υλοποιήθηκε μέχρι τους 73.9 °C. Το δεύτερο στάδιο είχε εύρος 73.9 έως 164.6 °C και κατά τη διάρκειά του, σημειώθηκε απώλεια βάρους 0.55%. Στο τρίτο στάδιο, με εύρος θερμοκρασίας 164.6 έως 374.6 °C η απώλεια βάρους ήταν 43.98%. Στο τέταρτο στάδιο σημειώθηκε απώλεια βάρους 51.63% σε εύρος θερμοκρασίας 374.6 έως 621.7 °C.

Κατά το πρώτο και το δεύτερο στάδιο, στα οποία εκροφάται το φυσικά προσροφημένο και το χημικά προσροφημένο νερό αντίστοιχα, σημειώνονται τα εξής μέγιστα κορυφής θερμοκρασίας (διάγραμμα DTG): στο πρώτο στάδιο 50.9 °C και στο δεύτερο 98.9 °C. Από το διάγραμμα DSC, προκύπτει ότι στα στάδια αυτά, έλαβε χώρα μικρή μεταβολή της ενθαλπίας, που αντιστοιχεί σε εξώθερμη διεργασία (Καραγιάννης κ. συν. 2005).

Στο τρίτο και το τέταρτο στάδιο πραγματοποιείται η αποικοδόμηση της οργανικής μήτρας του υδροεξανθρακώματος, γι' αυτό και σημειώνεται σε αυτά τα δύο στάδια, όπως προαναφέρθηκε, μεγάλη απώλεια μάζας.

Θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι το υδροεξανθράκωμα αποδομείται σε δύο στάδια, μετά την απομάκρυνση της υγρασίας (Tag et al. 2018).

Στο τρίτο στάδιο, στο οποίο η απώλεια βάρους είναι 43.98% (διάγραμμα TGA), το μέγιστο κορυφής θερμοκρασίας είναι 306.3 °C και η μεταβολή που πραγματοποιήθηκε ήταν εξώθερμη. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στην παρουσία ανθρακούχων υλικών που σχηματίστηκαν με πολυμερισμό, από παρόμοιες ενώσεις με την φουρφουράλη (Missaoui et al. 2017).

Το τέταρτο στάδιο, στο οποίο μέσω εξώθερμης μεταβολής (διάγραμμα DSC), σημειώθηκε απώλεια βάρους 51.63% (διάγραμμα TGA), το μέγιστο κορυφής θερμοκρασίας είναι 486.4 °C (διάγραμμα DTG).

Αν το πρώτο και το δεύτερο στάδιο θεωρηθούν ως ένα στάδιο, καθώς παρουσιάζουν μικρή διαφορά μεταξύ τους, όσον αφορά την απώλεια μάζας, μόλις 0.55% (διάγραμμα TGA),εφόσον και στα δυο λαμβάνει χώρα απώλεια υγρασίας, τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης είναι πλήρως συγκρίσιμα με αυτά της έρευνας που διεξήγαγαν οι Jin et al. (2018), οι οποίοι αναφέρουν ότι η αποδόμηση, πραγματοποιήθηκε σε τρία διακριτά στάδια, με βάση την αύξηση της θερμοκρασίας. Κατέγραψαν μικρή απώλεια μάζας, στο πρώτο στάδιο, σε εύρος θερμοκρασίας 50 – 105 °C, που οφείλεται στην εκρόφηση του προσροφημένου και του τριχοειδούς νερού. Στο δεύτερο στάδιο (150 – 400° C), παρατήρησαν ότι σημειώνεται η μεγαλύτερη απώλεια μάζας, η οποία οφείλεται στην αποδόμηση οργανικής ύλης έως

και στη δημιουργία προϊόντων διάσπασης (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη) (Liu & Balasubramanian 2012). Στο τρίτο στάδιο (400 – 800° C), ουσιαστικά ολοκληρώνεται η καύση του δείγματος. Η εξέλιξη του διαγράμματος ήταν παρόμοια με αυτή του διαγράμματος TGA, του Σχήματος 13.

Στην παρούσα μελέτη (Σχήμα 13), η θερμική αποσύνθεση του υδροεξανθρακώματος, ακολούθησε την τυπική πορεία αποσύνθεσης λιγνινοκυτταρινούχων υλικών (Taskin et al. 2019).

Σύμφωνα με τους Missaoui et al. (2017), γενικά για όλα τα υδροεξανθρακώματα, η αποδόμηση λαμβάνει χώρα, σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και καταγράφεται στην καμπύλη DTG, συνήθως, με μια οξεία κορυφή, που βρίσκεται μεταξύ 280 και 350 °C. Αυτή η κορυφή δηλώνει ότι η μεγαλύτερη απώλεια μάζας, σχετίζεται με την αποδόμηση της κυτταρίνης και της λιγνίνης. Στο διάγραμμα DTG, του Σχήματος 13, η απώλεια μάζας που καταγράφηκε σε μέγιστο κορυφής θερμοκρασίας 306.3 °C, μέσω εξώθερμης μεταβολής και σύμφωνα με τα προηγούμενα, αντιστοιχεί σε αποδόμηση κυτταρίνης και λιγνίνης.

Επίσης συγκρίσιμη, είναι η αναφορά των Zhang et al. (2014), για την απώλεια μάζας, η οποία σημειώθηκε με οξεία κορυφή στο διάγραμμα DTG, που αποτύπωσαν στην έρευνά τους, στους 380 °C, όταν το υδροεξανθράκωμα παρήχθη σε θερμοκρασία 210 °C, με πρώτη ύλη υπολείμματα αραβοσίτου. Η ευρεία κορυφή που εμφανίζεται στο διάγραμμα DTG, σε θερμοκρασίες άνω των 400 °C, όπως στο διάγραμμα DTG της παρούσας μελέτης (Σχήμα 13), όπου εμφανίζεται ευρεία κορυφή στους 486.4 °C, είναι ενδεικτική ότι η απώλεια βάρους σχετίζεται με την λιγνίνη (Román et al. 2012).

Η συνολική απώλεια μάζας, που υπέστη το υδροεξανθράκωμα κατά την θερμική του ανάλυση, μέχρι την θερμοκρασία αποικοδόμησής του (621.7°C), ήταν 95.61%. Οι Román et al. (2012), κατά την θερμική ανάλυση υδροεξανθρακωμάτων που παρήχθησαν από βλαστούς ηλίανθου, κατέγραψαν απώλεια βάρους, 94 έως 97%, αποτέλεσμα συγκρίσιμο με την απώλεια βάρους που καταγράφηκε στην παρούσα μελέτη. Το ποσοστό μείωσης βάρους, συμβαδίζει με την αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης.

Οι καμπύλες TGA, γενικά δείχνουν, ότι το υδροεξανθράκωμα είναι σχετικά θερμικά σταθερό, αφού ουσιαστικά καμιά αποικοδόμηση του υδροεξανθρακώματος δεν πραγματοποιείται κάτω των 192 °C (Missaoui et al. 2017). Τα υδροεξανθρακώματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα, αποδομήθηκαν θερμικά έως τους 621.7 °C (Σχήμα 13), ενώ τα βιοεξανθρακώματα έως τους 769.1 °C (Σχήμα 12). Η απώλεια μάζας των εξανθρακωμάτων, εξαρτάται από την οξειδωτική τους σταθερότητα και επομένως, όσο πιο σταθερή είναι μια ουσία, τόσο μεγαλύτερη θερμοκρασία χρειάζεται για να αποσυντεθεί (Zhao et al. 2014). Εξ αυτού, συμπεραίνεται ότι τα βιοεξανθρακώματα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα από τα υδροεξανθρακώματα καθώς απαιτούν μεγαλύτερη θερμοκρασία για να αποσυντεθούν.

4.2.2 Περίθλαση ακτίνων Χ

Στο Σχήμα 14, παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ, του υδροεξανθρακώματος. Το διάγραμμα αυτό παρουσιάζει τρείς κορυφές, δυο κύριες και μια δευτερεύουσα. Καθώς για την ταυτοποίηση του δείγματος, απαιτείται ο προσδιορισμός της γωνίας 2θ (Καραγιάννης κ. συν. 2005), καταγράφηκαν οι τετμημένες των κορυφών, που όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, παρουσιάζει το διάγραμμα.

Η τετμημένη (2θ) της πρώτης κύριας κορυφής ήταν 15.07° και της δεύτερης κύριας κορυφής ήταν 22.5°, ενώ για την δευτερεύουσα κορυφή ήταν 34.5°.

Η πρώτη κύρια κορυφή περίθλασης 20~15.07° και η δεύτερη κύρια κορυφή 20~22.5° (Σχήμα 14), αντιστοιχούν σε τυπική δομή κυτταρίνης (Zhang et al. 2014), πράγμα που σημαίνει, ότι η κυτταρίνη δεν αποδομήθηκε πλήρως, μετά την υδροθερμική επεξεργασία στην οποία υποβλήθηκε η ελαιοπυρήνα, στους 220 °C (Petrović et al. 2016), προκειμένου να παραχθεί υδροεξανθράκωμα, το οποίο είχε άμορφη δομή κυτταρίνης (Al-Wabel et. al. 2019). Επίσης και η δευτερεύουσα κορυφή περίθλασης 20~34.5°, δηλώνει την παρουσία κυτταρίνης στο δείγμα (Zbair et al. 2018).



Σχήμα 14: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ του υδροεξανθρακώματος.

Η κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης, που περιέχεται στα υδροεξανθρακώματα, επιβεβαιώθηκε με την παρουσία οξείας κορυφής περίθλασης 2θ~22.5° (Σχήμα 14), η οποία αντιστοιχεί στην (002) ενδοστρωματιδιακή ανάκλαση (Parshetti et al. 2013, Petrović et al., 2016).

Οι Zbair et al. (2018), αναφέρουν ότι οι τρεις κορυφές περίθλασης 20~16°, 20~22.5° και 20~34.5°, οι οποίες προέκυψαν από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X, υδροεξανθρακώματος που παρήγαγαν από κελύφη φυστικιών, μέσω υδροθερμικής ανθρακοποίησης, στους 180 °C και στους 200 °C, δηλώνουν την παρουσία κυτταρίνης, η οποία παρουσιάζει χαρακτηριστικές περιθλάσεις των 110, 002 και 004 επιπέδων αντίστοιχα.

Οι τιμές 20 που παραθέτουν οι Zbair et al. (2018), ταυτίζονται με τις τιμές 20 που καταγράφηκαν στην παρούσα μελέτη (Σχήμα 14), καθώς τα υδροεξανθρακώματα παρήχθησαν με πρώτη ύλη, ξηρή ελαιοπυρήνα, η οποία είναι λιγνινοκυτταρινούχο υλικό (Κυριτσάκης 1993), όπως και τα κελύφη φυστικιών (Ποντίκης 1987), που χρησιμοποίησαν ως πρώτη ύλη οι Zbair et al. (2018), στην έρευνά τους. Στην παρούσα έρευνα, κατά την διεργασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης, εφαρμόστηκε θερμοκρασία 220 °C και χρόνος παραμονής 40 λεπτά, ενώ οι Zbair et al. (2018), παρήγαγαν υδροεξανθρακώματα σε θερμοκρασίες 180 και 200°C και σε χρόνο παραμονής, 6 ώρες. Με βάση την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ, η διαφορά στις παραπάνω συνθήκες, φαίνεται ότι δεν επηρέασε τη δομή της κυτταρίνης των υδροεξανθρακωμάτων που παρήχθησαν και επομένως, καθοριστικός παράγοντας

για την διαμόρφωση της δομής της κυτταρίνης, μπορεί να θεωρηθεί η λιγνινοκυτταρινούχα πρώτη ύλη, που χρησιμοποιήθηκε και στις δυο έρευνες.

Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν οι Zhang et al. (2014), οι οποίοι παρασκεύασαν υδροεξανθράκωμα, με πρώτη ύλη υπολείμματα αραβοσίτου, σε θερμοκρασία ανθρακοποίησης 210 °C. Κατέγραψαν κορυφές περίθλασης, με σχεδόν ταυτόσημες τετμημένες, με αυτές που καταγράφηκαν στην παρούσα έρευνα, 2θ~16° και 2θ~22.7°, οι οποίες είναι τυπικές της κυτταρίνης. Τις ίδιες τιμές 2θ, είχαν καταγράψει και στην ανάλυση της πρώτης ύλης με περίθλαση ακτίνων Χ.

Τα ευρήματα της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ, ήταν πλήρως συμβατά με τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του υδροεξανθρακώματος, που κατέδειξαν την παρουσία κυτταρίνης στο υδροεξανθράκωμα.

4.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Στην Εικόνα 15, παρουσιάζονται οι μικροφωτογραφίες SEM του υδροεξανθρακώματος. Στις φωτογραφίες SEM, διακρίνεται ακανόνιστη επιφάνεια με σχηματισμό πόρων, μεταξύ μικρότερων σωματιδίων καθώς και ρωγμές (Petrović et al. 2016). Το πορώδες δημιουργείται δηλαδή, μεταξύ διαφορετικών σωματιδίων. Το κύριο πορώδες, εντοπίζεται μεταξύ φλοιών ή ενδοσωματιδιακών κοιλοτήτων. Δεν παρουσιάζεται εικόνα ουσιαστικής πορώδους δομής. Παρατηρείται απουσία μεγάλου πορώδους και παρουσία σωματιδίων με ακανόνιστο σχήμα (Taskin et al. 2019, Zbair et al. 2018).

Οι φωτογραφίες SEM, παρουσιάζουν μια μορφολογία παρόμοια με την μορφολογία κοραλλιού. Οι εικόνες αυτές υποστηρίζουν την πραγματοποίηση, κατά την υδροθερμική κατεργασία, μιας αλληλουχίας αντιδράσεων, κατά τις οποίες τα τμήματα της πρώτης ύλης αποσυντέθηκαν, ανθρακοποιήθηκαν εντός του διαλύματος και επασυναρμολογήθηκαν σε στερεά συστατικά, τα υδροεξανθρακώματα (Heilmann et al. 2011).

Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν με τη SEM, απεικονίζουν ακανόνιστη επιφάνεια χωρίς φυλλώδη δομή και κατά συνέπεια, η μορφολογία που απεικονίστηκε είναι συμβατή με τα ευρήματα της XRD και της θερμικής ανάλυσης (TA), τα οποία κατέδειξαν την παρουσία άμορφης αλλά και κρυσταλλικής κυτταρίνης, καθώς διαπιστώθηκε, ότι στα υδροεξανθρακώματα τα οποία παρασκευάστηκαν στους 220 °C, η κυτταρίνη που περιεχόταν στην πρώτη ύλη, δεν είχε αποδομηθεί πλήρως.



Εικόνα 15: Φωτογραφίες υδροεζανθρακώματος που ελήφθησαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), με συντελεστές μεγέθυνσης 1,000, και 3,000.

4.2.4 Ποροσιμετρία αζώτου

Στο Σχήμα 15, παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης - εκρόφησης αζώτου του υδροεξανθρακώματος και η ειδική επιφάνεια (S_{BET}). Οι ισόθερμες N₂ και ο σχηματιζόμενος βρόχος υστέρησης, ανήκουν στον τύπο II και στον τύπο H3 αντίστοιχα, σύμφωνα με την ταξινόμηση IUPAC (Thommes et al. 2015). Οι παραπάνω τύποι αντιστοιχούν σε μη πορώδες υλικό, το οποίο επιβεβαιώνεται και από την τιμή της ειδικής επιφάνειας (S_{BET}), η οποία βρέθηκε 5 m²g⁻¹ και αντιστοιχεί ουσιαστικά, στην εξωτερική επιφάνεια του υδροεξανθρακώματος (Fuertes et al. 2010). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν επίσης αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Jin et al. 2018, Parshetti et al. 2013), οι οποίοι σημείωσαν επίσης το χαμηλό πορώδες του υδροεξανθρακώματος. Τα ευρήματα που προέκυψαν από την ποροσιμετρία αζώτου, είναι απόλυτα συμβατά με την μορφολογία του υδροεξανθρακώματος που παρουσιάζεται στις φωτογραφίες που ελήφθησαν μέσω

ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, η οποία αποτύπωσε εικόνα μη ουσιαστικής πορώδους δομής.



Σχήμα 15: Ισόθερμες προσρόφησης- εκρόφησης αζώτου του υδροεξανθρακώματος.

4.3 Προσρόφηση του Metribuzin εντός υδατικών αιωρημάτων βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος

Για τον προσδιορισμό της προσρόφησης του Metribuzin, στα σωματίδια των βιοεξανθρακωμάτων και των υδροεξανθρακωμάτων των αντίστοιχων υδατικών αιωρημάτων, τα οποία εν συνεχεία ακτινοβολήθηκαν για την μελέτη της φωτοδιάσπασης του Metribuzin, τα αιωρήματα αναδεύτηκαν για 30 λεπτά στο σκοτάδι και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του Metribuzin στο αρχικό διάλυμα και μετά την περίοδο ανάδευσης, μέσω HPLC. Ακολούθως υπολογίστηκε το ποσοστό προσρόφησης.

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 16, η αύξηση της συγκέντρωσης του εξανθρακώματος (βιοεξανθρακώματος ή υδροεξανθρακώματος), στα υδατικά αιωρήματα, είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού προσρόφησης του Metribuzin και ακολουθήθηκε η παρακάτω σειρά: BC_p -400 > BC_p -200 > BC_p -100 > BC_p -50 και $HC_{(w)p}$ -400 > $HC_{(w)p}$ -50 > $HC_{(a)p}$ -50.

Ειδικότερα, όταν η συγκέντρωση του βιοεξανθρακώματος στο υδατικό αιώρημα ήταν 50 mg L^{-1} (BC_p-50), το ποσοστό προσρόφησης του Metribuzin, βρέθηκε 16%,

ενώ όταν η συγκέντρωση των αιωρημάτων σε βιοεξανθράκωμα αυξήθηκε στα 400 mg L⁻¹ (BC_p-400), το ποσοστό προσρόφησης του ζιζανιοκτόνου, ανήλθε στο 85%. Προέκυψε έτσι σχεδόν γραμμική σχέση, ανάμεσα στη συγκέντρωση των αιωρημάτων σε βιοεξανθράκωμα και την προσρόφηση του Metribuzin. Το αποτέλεσμα αυτό, είναι σε συμφωνία με δεδομένα της βιβλιογραφίας που χαρακτηρίζουν τα βιοεξανθρακώματα ως αποτελεσματικά προσροφητικά υλικά, για την απομάκρυνση ρύπων από την υδατική φάση (Trakal et al. 2014, Yang et al. 2018, Zhang et al. 2013a).

Ομοίως στην περίπτωση των υδροεξανθρακωμάτων, διαπιστώθηκε σχεδόν γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στην συγκέντρωση των υδατικών αιωρημάτων σε υδροεξανθράκωμα και στο ποσοστό προσρόφησης του ζιζανιοκτόνου.



Σχήμα 16: Ποσοστά προσρόφησης του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$), ($t = 30 \lambda \epsilon \pi \tau \dot{\alpha}$), σε υδατικά αιωρήματα βιοεζανθρακώματος ($C_{BCp} = 50, 100, 200, 400 \text{ mg } L^{-1}$) και υδροεζανθρακώματος ($C_{HC(w)p} = 50, 400 \text{ mg } L^{-1}$, $C_{HC(a)p} = 50 \text{ mg } L^{-1}$).

Με συγκέντρωση σωματιδίων υδροεξανθρακώματος στο αιώρημα, 50 mg L^{-1} (HC_{(w)p}-50) , που είχαν παραληφθεί μετά από έκπλυση με νερό, επιτεύχθηκε ποσοστό προσρόφησης 0.7%, ενώ όταν η συγκέντρωση τους στο αιώρημα αυξήθηκε στα 400 mg L^{-1} (HC_{(w)p}-400), το ποσοστό προσρόφησης ανήλθε στο 7.5%.

Τα υδατικά αιωρήματα σωματιδίων υδροεξανθρακωμάτων, που εκπλύθηκαν με ακετόνη, στη συγκέντρωση των 50 mg L^{-1} (HC_{(a)p}-50), σημείωσαν ποσοστό προσρόφησης 0.4%, ελαφρώς μικρότερο από το ποσοστό προσρόφησης του διαλύματος HC_{(w)p}-50 (0.7%), λόγω της μεγαλύτερης έκπλυσης οργανικής ύλης από το υδροεξανθράκωμα.

Η σύγκριση του ποσοστού προσρόφησης, ανάμεσα στα υδατικά αιωρήματα βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος της ίδιας συγκέντρωσης σε σωματίδια εξανθρακώματος, κατέληξε στην εξής σειρά κατάταξης: BC_p-400 > HC_{(w)p}-400 και BC_p-50 > HC_{(w)p}-50 > HC_{(a)p}-50. Η ικανότητα προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος και του υδροεξανθρακώματος στην συγκέντρωση των 400 mg L⁻¹, σε Metribuzin ήταν 21.3 και 1.9 mg g⁻¹ αντίστοιχα. Προέκυψε δηλαδή ότι, το βιοεξανθράκωμα προσροφά το ζιζανιοκτόνο Metribuzin, σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό (>11 φορές), σε σχέση με το υδροεξανθράκωμα.

Οι Taskin et al. (2019), ευρισκόμενοι σε συμφωνία με το αποτέλεσμα που προαναφέρθηκε, αναφέρουν ότι τα βιοεξανθρακώματα έχουν επιδείξει ικανότητα προσρόφησης ως προς το ζιζανιοκτόνο Metribuzin, 5 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή των υδροεξανθρακωμάτων. Επιπλέον οι Fang et al. (2017b), χαρακτηρίζοντας υδροεξανθρακώματα, αναφέρουν ένα περιορισμένο πορώδες, που προκαλείται λόγω της εναπόθεσης ανθεκτικών προϊόντων αποσύνθεσης, που δημιουργούνται κατά την υδροθερμική ανθρακοποίηση, στην επιφάνεια των υδροεξανθρακωμάτων. Αυτό το εύρημα, μεταξύ άλλων, οδήγησε τους Taskin et al. (2019) στην διαπίστωση, ότι τα υδροεξανθρακώματα, βρίσκουν αποτελεσματικότερη εφαρμογή ως τροποποιητικά εδάφους, παρά σαν προσροφητικά μέσα.

Το Metribuzin, το οποίο μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή, είναι μια τριαζινόνη, η οποία μπορεί να προσροφάται ισχυρά στα βιοεξανθρακώματα, στα οποία η κύρια οδός προσρόφησης, είναι η φυσική προσρόφηση στην επιφάνειά τους (Jian et al. 2018). Η διαδικασία φυσικής προσρόφησης, που λαμβάνει χώρα μεταξύ των τριαζινονών και των στερεών σωματιδίων X, της οργανικής ύλης εντός των υδατικών αιωρημάτων, δίνεται από τις πιο κάτω αντιδράσεις (Κωνσταντίνου 2000):

R + X-στερεό $\leftrightarrow RX$ - στερεό

R + H-στερεό \leftrightarrow RH-στερεό

όπου, R: η μοριακή μορφή των τριαζινονών, Χ-στερεό: το προσροφητικό σωματίδιο, Χ: το κατιόν ανταλλαγής, Η-στερεό: σωματίδιο της προσροφητικής ύλης, που το κατιόν ανταλλαγής του είναι το κατιόν υδρογόνου. Καθώς οι ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων και των υδροεξανθρακωμάτων καθορίζονται από την πρώτη ύλη και τις συνθήκες παρασκευής τους (Chen et al. 2014, Dai et al. 2016, Huang et al. 2019, Liu et al. 2017, Tang et al. 2013, Taskin et al. 2019), η μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος, σε σχέση με αυτή του υδροεξανθρακώματος, ως προς το ζιζανιοκτόνο Metribuzin, που παρατηρήθηκε στην παρούσα έρευνα, μπορεί να αποδοθεί στην πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος (~459 m²), σε σχέση με το υδροεξανθρακωμα (~5 m²).

Οι έρευνες όμως, που αφορούσαν την προσρόφηση κατιονικών ρύπων από τα εξανθρακώματα, όπως τα φωσφορικά άλατα, τα κατιόντα αμμωνίου (Takaya et al. 2016), ο χαλκός, ο μόλυβδος, το κάδμιο (Kambo & Dutta 2015b) ή το μπλε του μεθυλενίου (Jian et al. 2018), κατέδειξαν ότι τα υδροεξανθρακώματα παρουσιάζουν γι' αυτούς τους ρύπους, μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης σε σχέση με τα βιοεξανθρακώματα. Ενώ τα υδροεξανθρακώματα έχουν μικρότερη ειδική επιφάνεια και πορώδες σε σχέση με τα βιοεξανθρακώματα, η περιεκτικότητά τους σε ασβέστιο και μαγνήσιο (Takaya et al. 2016), η παρουσία λειτουργικών ομάδων πλούσιων σε οξυγόνο, στην επιφάνειά τους (Kambo & Dutta 2015b) ή η εκτενέστερη ανταλλαγή ιόντων και η συμπλοκοποίηση (Jian et al. 2018), προσδίδει στα υδροεξανθρακώματα αυτή την μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Κατά συνέπεια, καθοριστική σημασία για την έκταση του ποσοστού προσρόφησης των ρύπων από τα προσροφητικά υλικά, έχει το είδος του ρύπου (Κωνσταντίνου 2000). Άλλωστε όπως σημειώνουν οι Kambo και Dutta (2015b), η γνώση περί της χρήσης των υδροεξανθρακωμάτων σε σύγκριση με τον ενεργοποιημένο άνθρακα, για την απομάκρυνση ρύπων από τα υδατικά συστήματα βρίσκεται σε εμβρυϊκό στάδιο, οπότε απαιτούνται περαιτέρω πειράματα για την επικύρωση της χρήσης τους.

4.4 Φωτοδιάσπαση του Metribuzin σε υδατικά αιωρήματα και υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος

Η επίδραση της συγκέντρωσης του βιοεξανθρακώματος, και του υδροεξανθρακώματος που αναφέρονται παρακάτω, στην φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου Metribuzin, μελετήθηκε σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα εξανθρακωμάτων.

108

Τα υδατικά αιωρήματα και τα εκπλύματα, είχαν αρχική συγκέντρωση σε Metribuzin 10 mg L⁻¹. Στα πειράματα φωτοδιάσπασης, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης των υδατικών αιωρημάτων σε βιοεξανθράκωμα καθώς και των υδατικών εκπλυμάτων τους, στον ρυθμό φωτοδιάσπασης του συγκεκριμένου ρύπου χρησιμοποιήθηκαν, όπως προαναφέρθηκε, τα υδατικά αιωρήματα βιοεξανθρακώματος : SSL-BC_p-50, SSL-BC_p-100, SSL-BC_p-200, SSL-BC_p-400, και τα υδατικά εκπλύματα : SSL-BC_w-50, SSL-BC_w-100, SSL-BC_w-200, SSL-BC_w-400.

Η πραγματοποίηση πειράματος φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου $(C_0 = 10 \text{ mg } \text{L}^{-1})$, μόνο με την επίδραση του φωτός, χωρίς την παρουσία εξανθρακωμάτων, είχε σαν στόχο, τον προσδιορισμό του ρυθμού φωτόλυσης του Metribuzin στο υδατικό διάλυμα, ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση των επιδράσεων (θετική ή αρνητική επίδραση), μεταξύ του βιοεξανθρακώματος και του υδροεξανθρακώματος, στον ρυθμό φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου.

Λόγω του ότι παρατηρήθηκε, όπως προαναφέρθηκε, υψηλό ποσοστό προσρόφησης του Metribuzin, της τάξης του 85%, όταν η συγκέντρωση του υδατικού αιωρήματος σε σωματίδια βιοεξανθρακώματος ήταν 400 mg L^{-1} , πραγματοποιήθηκε επιπλέον πείραμα, για την σύγκριση των κινητικών φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου σε αποσταγμένο νερό, με συγκέντρωση σε Metribuzin 2 mg L^{-1} .

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 17, οι ρυθμοί φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου, δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, καθώς οι σταθερές ταχύτητας φωτοδιάσπασης του ρύπου στα υδατικά διαλύματα SSL-2 mg L⁻¹ και SSL-10 mg L⁻¹, ήταν 6.33×10^{-3} και 7.05×10^{-3} λεπτά⁻¹ αντίστοιχα. Επομένως ο ρυθμός απομείωσης που καταγράφηκε στα διαφορετικά πειράματα φωτολυτικής διάσπασης, οφειλόταν στην φωτόλυση του Metribuzin, χωρίς την επίδραση της προσρόφησης.

Ο ρυθμός διάσπασης του Metribuzin, είτε μόνο με την επίδραση του φωτός είτε εντός των υδατικών αιωρημάτων είτε εντός των υδατικών εκπλυμάτων ακολούθησε κινητική πρώτης τάξης, με εξίσωση:

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

όπου C_t : η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου μετά από χρόνο t, C_0 : η αρχική συγκέντρωση του Metribuzin και k: η σταθερά ταχύτητας φωτολυτικής διάσπασης.

Ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής (t_{1/2}), δηλαδή η χρονική περίοδος κατά την οποία η αρχική συγκέντρωση του Metribuzin μειώνεται κατά το ήμισυ (Κωνσταντίνου 2000),

υπολογίστηκε μέσω της τιμής της σταθεράς ταχύτητας φωτοδιάσπασης , με βάση την εξίσωση $t_{1/2} = \ln 2 / k$ και ήταν 98.3 λεπτά. Οι Antonopoulou και Konstantinou (2014), προσδιόρισαν την τιμή της αντίστοιχης κινητικής, ίση με 7×10⁻³ λεπτά⁻¹ και υπολόγισαν τον χρόνο ημιπεριόδου ζωής σε 99 λεπτά.



Σχήμα 17: Κινητικές φωτοδιάσπασης του Metribuzin, ($C_0 = 2$ mg L^{-1} και $C_0 = 10$ mg L^{-1}) σε αποσταγμένο νερό, υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως (I = 750 W m⁻²).

Όσον αφορά την επίδραση της συγκέντρωσης των υδατικών αιωρημάτων βιοεξανθρακώματος, στην κινητική φωτοδιάσπασης του Metribuzin, όπως φαίνεται στο Σχήμα 18, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης, με την αύξηση της συγκέντρωσης του βιοεξανθρακώματος στο αιώρημα, σύμφωνα με τη σειρά :

 $SSL-BC_{p}-50 > SSL-BC_{p}-100 > SSL-BC_{p}-200 > SSL-BC_{p}-400.$

Συγκρίνοντας την παραπάνω σειρά, με τον ρυθμό φωτολυτικής διάσπασης του Metribuzin σε αποσταγμένο νερό (SSL), χωρίς την παρουσία σωματιδίων βιοεξανθρακώματος, ο ρυθμός φωτολυτικής διάσπασης του ρύπου, ήταν βραδύτερος από τον ρυθμό φωτοδιάσπασής του, στο αιώρημα SSL-BC_p-50, αλλά ταχύτερος από τους ρυθμούς φωτοδιάσπασης, που καταγράφηκαν στα υπόλοιπα αιωρήματα βιοεξανθρακώματος, που μελετήθηκαν.



Σχήμα 18: Κινητική φωτοδιάσπασης του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$) σε υδατικά αιωρήματα βιοεξανθρακώματος ($C_{BCp} = 50, 100, 200, 400 \text{ mg } L^{-1}$) και σε αποσταγμένο νερό (SSL), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως (SSL: Simulated Solar Light) ($I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

Στα υδατικά εκπλύματα του βιοεξανθρακώματος, οι κινητικές φωτοδιάσπασης του Metribuzin (Σχήμα 19), ακολούθησαν επίσης την σειρά:

SSL-BC_w-50 > SSL-BC_w-100 > SSL-BC_w-200 > SSL-BC_w-400 και συμπεριλαμβάνοντας την κινητική φωτόλυσης του Metribuzin σε αποσταγμένο νερό , η σειρά διαμορφώθηκε ως εξής:

 $SSL\text{-}BC_w\text{-}50 > SSL\text{-}BC_w\text{-}100 > SSL\text{-}BC_w\text{-}200 > SSL > SSL\text{-}BC_w\text{-}400$

Παρατηρείται δηλαδή, ότι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin, εντός των υδατικών εκπλυμάτων βιοεξανθρακώματος, επιβραδύνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των υδατικών εκπλυμάτων σε διαλυμένη οργανική ύλη, που προέρχεται από τα σωματίδια βιοεξανθρακώματος, από τα οποία παρασκευάστηκαν τα εκπλύματα, όπως επιβραδύνεται επίσης, και στα υδατικά αιωρήματα, με την αύξηση της συγκέντρωσής τους σε βιοεξανθράκωμα, όπως προαναφέρθηκε.

Συγκρινόμενος όμως, ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin στα υδατικά εκπλύματα, με τον ρυθμό φωτολυτικής διάσπασης του Metribuzin εντός αποσταγμένου νερού, βρέθηκε ταχύτερος στα υδατικά εκπλύματα SSL-BC_w-50, SSL-BC_w-100 και SSL-BC_w-200, αλλά βραδύτερος στο υδατικό έκπλυμα SSL-BC_w-400, ενώ στα υδατικά αιωρήματα, ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου, ήταν ταχύτερος σε σχέση με τον ρυθμό φωτολυτικής διάσπασης,

μόνο στο υδατικό αιώρημα SSL-BC_p-50. Δηλαδή, οι μικρότερες συγκεντρώσεις των υδατικών διαλυμάτων, είτε σε σωματίδια βιοεξανθρακώματος είτε σε διαλυμένη οργανική ύλη φαίνεται ότι έχουν, θετική επίδραση στη φωτοδιάσπαση του Metribuzin.

Στον Πίνακα 6, παρουσιάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν τις καμπύλες διάσπασης του ζιζανιοκτόνου, στα υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα βιοεξανθρακώματος διαφόρων συγκεντρώσεων, σταθερές ταχύτητας oι φωτοδιάσπασης, οι συντελεστές συσχέτισης καθώς και οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής.



Σχήμα 19: Κινητική φωτοδιάσπασης του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$) σε υδατικά εκπλύματα βιοεζανθρακώματος ($C_{BCw} = 50, 100, 200, 400 \text{ mg } L^{-1}$) και σε αποσταγμένο νερό (SSL), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

Συγκρίνοντας τις κινητικές φωτοδιάσπασης, των υδατικών αιωρημάτων και των εκπλυμάτων της ίδιας συγκέντρωσης ανά ζεύγη (Πίνακας 6), προκύπτει ότι η ταχύτητα φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου, εντός του υδατικού εκπλύματος βιοεξανθρακώματος, είναι υψηλότερη σε σχέση με την ταχύτητα φωτοδιάσπασης, εντός του αντίστοιχου υδατικού αιωρήματος.

Στην ίδια κατεύθυνση, οι Pinna et al. (2016), στην μελέτη τους για την φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου foramsulfuron, σε αποσταγμένο νερό που περιείχε φωτοκαταλύτες και εξανθρακώματα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη βιοεξανθρακώματος, που παρασκευάστηκε με πυρόλυση δασικών προϊόντων, στο υδατικό διάλυμα foramsulfuron, προκάλεσε ελαφρά επιβράδυνση του ρυθμού φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου.

Αντιθέτως οι Fang et al. (2017a), υλοποιώντας πειράματα φωτοδιάσπασης του φθαλικού διαιθυλεστέρα (diethyl phthalate) εντός υδατικών αιωρημάτων και υδατικών εκπλυμάτων βιοεξανθρακωμάτων, με στόχο να προσδιορίσουν την φωτοπαραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου και τη συνεισφορά τους στην φωτοδιάσπαση του ρύπου, διαπίστωσαν αύξηση του ρυθμού φωτοδιάσπασης εντός των αιωρημάτων βιοεξανθρακωμάτων. Η διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων της έρευνας των Fang et al. (2017a), σε σχέση με τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, μπορεί να οφείλεται, στο ότι ο φθαλικός διαιθυλεστέρας, του οποίου μελέτησαν την φωτοδιάσπαση, είναι μη φωτοδιασπώμενος ρύπος, σε αντίθεση με το Metribuzin που υφίσταται φωτολυτική αποδόμηση.

Πίνακας 6: Κινητικές φωτοδιάσπασης (σταθερές ταχύτητας k (λεπτά⁻¹), χρόνοι ημιπεριόδου ζωής $t_{1/2}$ (λεπτά), συντελεστές συσχέτισης (R^2)), του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$), σε υδατικά αιωρήματα, υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος (C_{BCp} , $C_{BCw} = 50$, 100, 200, 400 mg L^{-1}) και σε αποσταγμένο νερό (SSL), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

Συνθήκες ακτινοβόλησης	Εξισώσεις	R ²	t _{1/2} (λεπτά)	k (λεπτά ⁻¹)	Δk (p,w-SSL)
SSL-BCp-400	$y = 0.97344e^{-0.00414x}$	0.99141	167.4	0.00414	-0.00291
SSL-BCp-200	$y = 0.92714e^{-0.00438x}$	0.97076	158.2	0.00438	-0.00267
SSL-BCp-100	$y = 0.94855e^{-0.00507x}$	0.98359	136.7	0.00507	-0.00198
SSL-BCp-50	$y = 0.98868e^{-0.01372x}$	0.99930	50.5	0.01372	0.00667
SSL	$y = 0.90348e^{-0.00705x}$	0.98293	98.3	0.00705	-
SSL-BC _w -400	$y = 0.94291e^{-0.00596x}$	0.98256	116.3	0.00596	-0.00109
SSL-BC _w -200	$y = 0.78679e^{-0.00709x}$	0.92972	97.7	0.00709	0.00004
SSL-BC _w -100	$y = 0.76624e^{-0.00725x}$	0.91777	95.6	0.00725	0.00020
SSL-BC _w -50	$y = 0.99358e^{-0.01546x}$	0.99923	44.8	0.01546	0.00841

4.5 Μεταβολή του φάσματος απορρόφησης UV-Vis του Metribuzin και της διαλυμένης οργανικής ύλης (DOM) σε υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος

Καθώς ο υψηλότερος ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin, παρατηρήθηκε στο υδατικό έκπλυμα SSL-BC_w-50, ελήφθη η μεταβολή του φάσματος απορρόφησης UV-Vis του ρύπου, εντός αυτού (Σχήμα 20).



Σχήμα 20: Μεταβολή του φάσματος απορρόφησης UV-Vis του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$) σε υδατικό έκπλυμα βιοεξανθρακώματος ($C_{BCw} = 50 \text{ mg } L^{-1}$), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Σύμφωνα με το Σχήμα 20, παρατηρείται μείωση της απορρόφησης με την πάροδο του χρόνου ακτινοβόλησης, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η οργανική ουσία που υπήρχε στο υδατικό έκπλυμα του βιοεξανθρακώματος, συμπεριλαμβανομένου και του οργανικού ρύπου, μειώθηκε με την πάροδο του χρόνου ακτινοβόλησης.

Η σημαντική περιοχή του φάσματος για την φωτοδιάσπαση του Metribuzin, εκτείνεται μέχρι τα 320 nm, καθώς από εκεί και πέρα η απορρόφηση είναι αμελητέα (Σχήμα 20). Τα μήκη κύματος στα οποία το Metribuzin παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση, είναι τα 254 και 280 nm. Η μεταβολή της απορρόφησης στα παραπάνω μήκη κύματος δίνεται στο Σχήμα 21. Παρατηρείται εκθετική μείωση της απορρόφησης στα 280 nm, χαρακτηριστικό μήκος κύματος του Metribuzin και εκθετική αύξηση της απορρόφησης στα 254 nm, ως αποτέλεσμα του σχηματισμού των παραπροϊόντων του Metribuzin (τα οποία έχουν στη δομή τους σταθερό αρωματικό τριαζινικό δακτύλιο) και της διάσπασης της διαλυτής οργανικής ύλης, σε απλούστερες αρωματικές ενώσεις.

Για την εκτίμηση της φωτοδιάσπασης, στην οποία τυχόν υπόκειται η οργανική ύλη, που περιέχεται στα υδατικά εκπλύματα πραγματοποιήθηκε, όπως προαναφέρθηκε, πείραμα φωτοδιάσπασης της οργανικής ουσίας , υπό τις ίδιες συνθήκες με τα υπόλοιπα πειράματα φωτοδιάσπασης.



Σχήμα 21: Μεταβολή της απορρόφησης διαλύματος Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$), σε μήκη κύματος 254 και 280 nm, σε υδατικό έκπλυμα βιοεζανθρακώματος ($C_{BCw} = 50 \text{ mg } L^{-1}$), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Επιλέχθηκε η υψηλότερη συγκέντρωση των 400 mg L^{-1} , ώστε να καταγραφεί καθαρά η φωτοχημική μεταβολή της απορρόφησης της οργανικής ουσίας, στα υδατικά εκπλύματα.

Με βάση την μεταβολή του φάσματος απορρόφησης UV-Vis του υδατικού εκπλύματος βιοεξανθρακώματος ($C_{BCw} = 400 \text{ mg L}^{-1}$) (Σχήμα 22), προέκυψε ότι η οργανική ουσία του εκπλύματος, παρουσιάζει απορρόφηση της τάξης 5×10^{-3} - 5×10^{-2} (arbitrary units), σε εύρος μήκους κύματος 200 έως 320 nm, περιοχή που εκτείνεται το φάσμα απορρόφησης του Metribuzin.

Η μικρή απορρόφηση (~5×10⁻³ a.u.), της μεγαλύτερης συγκέντρωσης (400 mg L⁻¹) της διαλυτής οργανικής ύλης, στην ίδια περιοχή του φάσματος, με αυτή που είναι σημαντική για την φωτοδιάσπαση του Metribuzin, υποδηλώνει ότι η

οργανική ύλη, δεν επιφέρει σημαντική μείωση της προσφερόμενης ακτινοβολίας για την φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου, δηλαδή δεν εμφανίζει σημαντικό ρόλο οπτικού φίλτρου παρά μόνο σε εκπλύματα, από συγκέντρωση βιοεξανθρακώματος μεγαλύτερης των 400 mg L^{-1} (Κωνσταντίνου 2000).



Σχήμα 22: Μεταβολή του φάσματος απορρόφησης υδατικού εκπλύματος βιοεξανθρακώματος ($C_{BCw} = 400 \text{ mg } L^{-1}$), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Επιπρόσθετα, καταγράφηκε η απορρόφηση της οργανικής ύλης στο υδατικό έκπλυμα βιοεξανθρακώματος (C_{BCw} = 400 mg L⁻¹), σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 23. Όπως απεικονίζεται, προέκυψε αύξηση της απορρόφησης μέχρι τα 30 λεπτά, όπου σημειώθηκε και η μέγιστη τιμή, για όλα τα μήκη κύματος, μείωση μέχρι τα 120 λεπτά και αύξηση της απορρόφησης μέχρι τα 180 λεπτά.

Λαμβάνοντας υπόψη και την μεταβολή του φάσματος απορρόφησης, της οργανικής ύλης του υδατικού εκπλύματος βιοεξανθρακώματος, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 22, φαίνεται ότι η οργανική ύλη του εκπλύματος βιοεξανθρακώματος, λαμβάνει μέρος σε φωτοχημικές αντιδράσεις, με ενδεχόμενο σχηματισμό νέων οργανικών ενώσεων, η οποία σχετίζεται με τη διακύμανση της απορρόφησης σε σχέση με το χρόνο ακτινοβόλησης.



Σχήμα 23: Μεταβολή της απορρόφησης υδατικού εκπλύματος βιοεζανθρακώματος ($C_{BCw} = 400 \text{ mg } L^{-1}$), σε μήκη κύματος 254, 280, 350, 370, 412, 440, 480, 510, 532, 555 και 665 nm, υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

4.6 Προσδιορισμός των ριζών υδροξυλίου που παράγονται από τα υδατικά εκπλύματα και υδατικά αιωρήματα βιοεξανθρακώματος, υπό ακτινοβόληση

Η διαλυμένη οργανική ύλη, υπό ακτινοβόληση παράγει δραστικά ενδιάμεσα, κυρίως •ΟΗ και $^{1}O_{2}$, αλλά και O_{2} .⁻, $H_{2}O_{2}$ (Fang et al. 2017a), τα οποία όπως προαναφέρθηκε, συνεισφέρουν στην φωτοδιάσπαση του ρύπου.

Για τον προσδιορισμό των ριζών υδροξυλίου (•OH), με τη μέθοδο του 2-υδρόξυ τερεφθαλικού οξέος (2-OHTA), σε υδατικό έκπλυμα βιοεξανθρακώματος που προήλθε από υδατικό αιώρημα συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} (στο οποίο παρατηρήθηκε ο μέγιστος ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin), το οποίο ακτινοβολήθηκε υπό τις ίδιες συνθήκες με τα άλλα διαλύματα, καταγράφηκε η μεταβολή της έντασης του φάσματος φθορισμού του 2-OHTA (Σχήμα 24) και μέσω της σχετικής καμπύλης αναφοράς (Σχήμα 9) ποσοτικοποιήθηκαν οι ρίζες υδροξυλίου και ακολουθήθηκε η κινητική σχηματισμού τους (Σχήμα 25).

Όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 24 και 25, το υδατικό έκπλυμα βιοεξανθρακώματος συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} όταν ακτινοβολείται, παράγει ρίζες υδροξυλίου (•OH), οι οποίες συνεισφέρουν στην φωτοδιάσπαση του Metribuzin.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 25, αλλά και με βάση τις κλίσεις των ευθειών, που απεικονίζουν την γραμμική προσαρμογή των κινητικών σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (•OH) (Πίνακας 7), προκύπτει ότι η συγκέντρωση •OH, αυξάνεται με τον χρόνο ακτινοβόλησης, στο υδατικό έκπλυμα βιοεξανθρακώματος συγκέντρωσης 50 mg L^{-1} αλλά και σε όλα τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης •OH.



Σχήμα 24: Μεταβολή της έντασης του φάσματος φθορισμού του 2-OHTA, με ακτινοβόληση υδατικού εκπλύματος βιοεξανθρακώματος ($C_w = 50 \text{ mg } L^{-1}$), υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).



Σχήμα 25: Κινητικές σχηματισμού ριζών υδροζυλίου (•OH), σε υδατικά αιωρήματα και σε υδατικά εκπλύματα βιοεζανθρακώματος και υδροεζανθρακώματος (C_p , $C_w = 50$ mg L^{-1}) υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φώς (I = 750 W m⁻²).

Πίνακας 7: Γραμμική προσαρμογή (εξισώσεις, συντελεστές συσχέτισης) της κινητικής σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (·OH),σε υδατικά αιωρήματα και σε υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος (C_p , $C_w = 50 \text{ mg } L^{-1}$) υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φώς ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Συνθήκες ακτινοβόλησης	Εξισώσεις	R ²
SSL-BCp-50	y = 0.0022x - 0.0176	0.9593
SSL-HCp-50	y = 0.0010x + 0.0865	0.9811
SSL-HC _w -50	y = 0.0005x + 0.0456	0.9235
SSL-BC _w -50	y = 0.0003x + 0.0070	0.9874

Με βάση τα όσα προαναφέρθηκαν, ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin, σε υδατικά αιωρήματα ή υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος, τα οποία ακτινοβολούνται με προσομοιωμένο ηλιακό φως, προέρχεται από τρεις συνιστώσες : α) την άμεση φωτόλυση του οργανικού ρύπου, β) το βαθμό απορρόφησης του διατιθέμενου φωτός από την διαλυμένη οργανική ύλη ή τα αιωρούμενα σωματίδια και γ) την ποσότητα των δραστικών ενδιάμεσων (•OH, ¹O₂, $O_2 \cdot \bar{}$, HO₂ •, CO₃ • $\bar{}$, H₂O₂) που παράγονται από τα σωματίδια βιοεξανθρακώματος και από την διαλυμένη οργανική ύλη (Κωνσταντίνου 2000).

Έτσι η σειρά των κινητικών φωτοδιάσπασης του Metribuzin, εντός των υδατικών εκπλυμάτων βιοεξανθρακώματος (Σχήμα 19):

 $SSL-BC_w-50 > SSL-BC_w-100 > SSL-BC_w-200 > SSL > SSL-BC_w-400$,

δύναται να αποδοθεί στα δραστικά ενδιάμεσα που παράγονται, σε συνδυασμό με την μείωση του διατιθέμενου φωτός, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του υδατικού εκπλύματος σε οργανική ύλη, που προήλθε από υδατικό αιώρημα αντίστοιχης συγκέντρωσης (Κωνσταντίνου 2000).

Στα υδατικά αιωρήματα βιοεξανθρακώματος, όπως προαναφέρθηκε ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin, όπως προαναφέρθηκε ακολουθεί γενικά τη σειρά:

 $SSL-BC_p-50 > SSL > SSL-BC_p-100 > SSL-BC_p-200 > SSL-BC_p-400.$

Η σειρά αυτή μπορεί να ερμηνευθεί, λαμβάνοντας υπ' όψιν: α) τη μείωση της προσρόφησης του ρύπου (Σχήμα 16), στις μικρότερες συγκεντρώσεις βιοεξανθρακώματος και κατά συνέπεια, στην μείωση της προστασίας από την φωτοδιάσπαση και β) την αύξηση του διαθέσιμου φωτός όσο μειώνεται η συγκέντρωση των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος ή διαφορετικά τη μείωση του ρόλου οπτικού φίλτρου, όσο μειώνεται η συγκέντρωση του βιοεξανθρακώματος (Κωνσταντίνου 2000).

Παρατηρήθηκε, ότι τα αιωρήματα βιοεξανθρακώματος, παρήγαγαν σημαντική συγκέντρωση ριζών υδροξυλίου, με την πάροδο του χρόνου ακτινοβόλησης (Σχήματα 25 και 26). Η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου που παρήχθη στο υδατικό αιώρημα των 50 mg L⁻¹, ήταν μεγαλύτερη (περίπου εξαπλάσια) από αυτήν του αντίστοιχου υδατικού εκπλύματος (Πίνακας 8). Η διαφορά στις παραγόμενες συγκεντρώσεις ·OH, μεταξύ υδατικού εκπλύματος και αιωρήματος βιοεξανθρακώματος, αποτυπώνεται και στη σύγκριση των διαγραμμάτων της μεταβολής της έντασης του φάσματος φθορισμού του 2-OHTA (Σχήματα 24 και 26).



Σχήμα 26: Μεταβολή της έντασης του φάσματος φθορισμού του 2-OHTA, με ακτινοβόληση υδατικού αιωρήματος βιοεζανθρακώματος ($C_p = 50 \text{ mg } L^{-1}$), υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Την παραγωγή μεγαλύτερης συγκέντρωσης ριζών υδροξυλίου, υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως, σε αιωρήματα βιοεξανθρακώματος, σε σχέση με την συγκέντρωση •OH, που παράγονταν υπό τις ίδιες συνθήκες, από την διαλυμένη οργανική ύλη, που εκπλύθηκε από σωματίδια βιοεξανθρακώματος, διαπίστωσαν κατά την έρευνά τους οι Fang et al. (2017a), παρότι χρησιμοποίησαν βιοεξανθρακώματα, που προέρχονταν από διαφορετική πρώτη ύλη, από αυτή που προέρχονταν τα βιοεξανθρακώματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα.

Πίνακας 8: Συγκέντρωση ριζών υδροξυλίου [·OH] (μM), ανάλογα με το χρόνο ακτινοβόλησης (λεπτά) που παράγονται σε υδατικά αιωρήματα ($C_{BCp} = 50 \text{ mg } L^{-1}$, $C_{HC(w)p} = 50 \text{ mg } L^{-1}$) και υδατικά εκπλύματα ($C_{BCw} = 50 \text{ mg } L^{-1}$, $C_{HC(w)w} = 50 \text{ mg } L^{-1}$) βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος, υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

	[·OH] (µM)				
Χρόνος	SSL-BCp-50	SSL-HCp-50	SSL-HCw-50	SSL-BCw-50	
(λεπτά)					
0	0.019	0.077	0.030	0.008	
15	0.021	0.104	0.055	0.014	
30	0.056	0.107	0.061	0.015	
45	0.059	0.147	0.076	0.023	
60	0.091	0.153	0.082	0.024	
120	0.214	0.210	0.108	0.044	
180	0.421	0.263	0.124	0.069	

Παραταύτα, ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin στο διάλυμα SSL-BC_p-50, ήταν μικρότερος του ρυθμού φωτοδιάσπασης που καταγράφηκε στο διάλυμα SSL-BC_w-50 (Πίνακας 6), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί, στην δέσμευση μεγαλύτερου μέρους της φωτεινής ενέργειας που διατίθετο για την φωτοδιάσπαση του ρύπου, από πλευράς των σωματιδίων των αιωρημάτων και στην μεγαλύτερη συμμετοχή άλλων δραστικών οξειδωτικών, στην περίπτωση του υποστρώματος SSL-BC_w-50.

Επίσης η μεγαλύτερη σταθερά ταχύτητας φωτοδιάσπασης k (λεπτά ⁻¹) του Metribuzin, εντός των υδατικών εκπλυμάτων σε σύγκριση με τις σταθερές ταχύτητας k εντός των υδατικών αιωρημάτων βιοεξανθρακωμάτων αντιστοίχων συγκεντρώσεων (Πίνακας 6), είναι δυνατό και αυτή να οφείλεται: α) στην απορρόφηση μεγαλύτερου μέρους του διαθέσιμου φωτός για την φωτοδιάσπαση του ρύπου, από τα σωματίδια των αιωρημάτων, β) στην προστασία που παρέχουν στον ρύπο από τη φωτοδιάσπαση, τα σωματίδια του αιωρήματος μέσω της προσρόφησής του σε αυτά, και γ) στα δραστικά ενδιάμεσα, που παράγονται αθροιστικά από την οργανική ύλη των υδατικών εκπλυμάτων, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτές των υδατικών

αιωρημάτων, παρά την μεγαλύτερη συγκέντρωση ·OH, που παρήγαγε το $SSL-BC_p-50$ έναντι του $SSL-BC_w-50$ (Πίνακας 8).

Όσον αφορά την σημασία, της αθροιστικής παραγωγής δραστικών ενδιάμεσων που αναφέρθηκε προηγουμένως, οι Fu et al. (2015), μελετώντας την φωτοχημεία του διαλυμένου μαύρου άνθρακα, ο οποίος είναι συστατικό της διαλυμένης οργανικής ύλης (DOM), τον χαρακτήρισαν ως εξαιρετικά φωτοδραστικό συστατικό. Αναφέρουν ότι, κατά την διάρκεια ακτινοβόλησης, παράγει δραστικά είδη οξυγόνου, οξυγόνο απλής κατάστασης (¹O₂) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) σε σημαντική συγκέντρωση, ενώ η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου (•OH), που παράγονται είναι μικρή. Το συμπέρασμα αυτό, των Fu et al. (2015), συμφωνεί με το αποτέλεσμα της παρούσας έρευνας, περί της παραγωγής μικρότερης συγκέντρωσης ριζών υδροξυλίου (•OH), στα υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος, σε σχέση με την συγκέντρωση •OH, που παράγεται στα υδατικά αιωρήματα παρά το γεγονός ότι οι Fu et al. (2015), χρησιμοποίησαν βιοεξανθρακώματα που παρασκευάστηκαν με πρώτη ύλη, ψήγματα ξύλου μπαμπού.

4.7 Φωτοδιάσπαση του Metribuzin εντός υδατικών αιωρημάτων και υδατικών εκπλυμάτων υδροεξανθρακώματος

Για την μελέτη της επίδρασης των υδροεξανθρακωμάτων στην φωτοδιάσπαση του Metribuzin, είχαν παρασκευαστεί και χρησιμοποιήθηκαν τα υδατικά αιωρήματα: SSL-HC_{(w)p}-50, SSL-HC_{(a)p}-50, SSL-HC_{(w)p}-400 και τα υδατικά εκπλύματα : SSL-HC_{(w)w}-50, SSL-HC_{(a)w}-50, SSL-HC_{(w)w}-400.

Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin ακολούθησε, όπως και στα διαλύματα βιοεξανθρακώματος, κινητική πρώτης τάξης της μορφής :

$$C_t = C_0 e^{-k}$$

Όταν ακτινοβολήθηκαν με προσομοιωμένο ηλιακό φως, τα υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος που περιείχαν Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } \text{L}^{-1}$), παρατηρήθηκε (Σχήμα 27) μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου, με την αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρημάτων σε σωματίδια υδροεξανθρακώματος.



Σχήμα 27: Κινητική φωτοδιάσπασης του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$) σε υδατικά αιωρήματα υδροεζανθρακώματος ($C_{HC(w)p} = 50$, 400 mg L^{-1} , $C_{HC(a)p} = 50 \text{ mg } L^{-1}$) και σε αποσταγμένο νερό (SSL), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Οι σταθερές ταχύτητας k (λεπτά ⁻¹), στα υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος, ακολούθησαν την εξής σειρά:

 $SSL-HC_{(a)p}-50 > SSL-HC_{(w)p}-50 > SSL-HC_{(w)p}-400$

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 27, αλλά και στον Πίνακα 9, δεν σημειώνεται σημαντική διαφορά μεταξύ των κινητικών των αιωρημάτων SSL-HC_{(a)p}-50 και SSL-HC_{(w)p}-50. Η ελαφρώς ταχύτερη κινητική, στο υδατικό αιώρημα υδροεξανθρακώματος που εκπλύθηκε με ακετόνη, οφείλεται στη παρουσία μικρότερης ποσότητας οργανικής ύλης στα σωματίδια και στο διάλυμα. Σε κάθε περίπτωση, το μέσο έκπλυσης των σωματιδίων υδροεξανθρακώματος, (ακετόνη ή αποσταγμένο νερό), φαίνεται να μην επηρεάζει ουσιαστικά την συνεισφορά τους, στην φωτοδιάσπαση του Metribuzin.

Συγκρίνοντας τις σταθερές ταχύτητας φωτοδιάσπασης των παραπάνω υδατικών αιωρημάτων υδροεξανθρακώματος, με την σταθερά ταχύτητας φωτόλυσης του ρύπου σε αποσταγμένο νερό, (Σχήμα 27, Πίνακας 9) προκύπτει ότι η παρουσία σωματιδίων υδροεξανθρακώματος, οδηγεί πάντα σε βραδύτερη κινητική φωτοδιάσπασης του Metribuzin.

Οι σταθερές ταχύτητας φωτοδιάσπασης του Metribuzin, στα υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος, συγκρινόμενες μεταξύ τους (Πίνακας 9) αλλά και με την

κινητική φωτόλυσης του ρύπου σε αποσταγμένο νερό, ακολούθησαν την ίδια σειρά, όπως και στα υδατικά αιωρήματα:

 $SSL > SSL\text{-}HC_{(w)w}\text{-}50 \sim SSL\text{-}HC_{(a)w}\text{-}50 > SSL\text{-}HC_{(w)w}\text{-}400$

Το ζιζανιοκτόνο δηλαδή, διασπάται ταχύτερα εντός υδατικού διαλύματος αποσταγμένου νερού, μόνο με την επίδραση του προσομοιωμένου ηλιακού φωτός (I = 750 W m⁻²), παρά εντός των εκπλυμάτων υδροεξανθρακώματος. Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης δε, μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του υδατικού εκπλύματος σε οργανική ύλη (Σχήμα 28).

Με βάση την προαναφερθείσα σειρά, επιβεβαιώθηκε επίσης ότι η έκπλυση των σωματιδίων υδροεξανθρακώματος με ακετόνη ή νερό, μετά την παραγωγή τους, δεν επηρεάζει την συμπεριφορά τους στην φωτοδιάσπαση του Metribuzin, αφού οι κινητικές φωτοδιάσπασης των διαλυμάτων SSL-HC_{(w)w}-50 και SSL-HC_{(a)w}-50, ήταν σχεδόν ταυτόσημες.



Σχήμα 28: Κινητική φωτοδιάσπασης του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$) σε υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος ($C_{HC(w)w} = 50$, 400 mg L^{-1} , $C_{HC(a)w} = 50 \text{ mg } L^{-1}$) και σε αποσταγμένο νερό (SSL), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Пі́vака 9: Кіvηтікє́ς φωτοδιάσπασης (σταθερές ταχύτητας k (λεπτά ⁻¹), χρόνοι *пµ*іпεріо́δου ζωής $t_{1/2}$ (λεπτά), συντελεστές συσχέτισης (R^2)), του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$), σε υδατικά αιωρήµατα, υδατικά εκπλύµατα υδροεξανθρακώµατος ($C_{HC(w)p}$, $C_{HC(w)w}$, = 50, 400 mg L^{-1} , $C_{HC(a)p}$, $C_{HC(a)w} = 50 \text{ mg } L^{-1}$), каι σε аποσταγµένο νερό (SSL), υπό ακτινοβόληση µε προσοµοιωµένο ηλιακό φως (I = 750 W m⁻²).

Συνθήκες ακτινοβόλησης	Εξισώσεις	R ²	t _{1/2} (min)	k (min ⁻¹)	Δk (p,w-SSL)
SSL-HC _{(w)p} -400	$y = 0.98730e^{-0.00499x}$	0.99867	138.9	0.00499	-0.00206
SSL-HC _{(w)p} -50	$y = 0.96638e^{-0.00642x}$	0.99391	107.9	0.00642	-0.00063
SSL-HC _{(a)p} -50	$y = 0.96133e^{-0.00662x}$	0.99101	104.7	0.00662	-0.00043
SSL	$y = 0.90348e^{-0.00705x}$	0.98293	98.3	0.00705	-
SSL-HC(w)w-400	$y = 1.01196e^{-0.00566x}$	0.99803	122.4	0.00566	-0.00139
SSL-HC(w)w-50	$y = 0.91168e^{-0.00665x}$	0.97201	104.2	0.00665	-0.00040
SSL-HC _{(a)w} -50	$y = 0.98601e^{-0.00665x}$	0.98601	104.2	0.00665	-0.00040

Η σύγκριση των τιμών ανά ζεύγη, των σταθερών ταχύτητας φωτοδιάσπασης υδατικών αιωρημάτων και υδατικών εκπλυμάτων υδροεξανθρακώματος της ίδιας συγκέντρωσης (Πίνακας 9), οδηγεί στο αποτέλεσμα ότι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης στα υδατικά εκπλύματα, είναι υψηλότερος από τον ρυθμό φωτοδιάσπασης στα υδατικά αιωρήματα.

Στο ίδιο αποτέλεσμα είχε καταλήξει και η σύγκριση των αντίστοιχων ζευγών που αφορούσαν το βιοεξανθράκωμα (Πίνακας 6).

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, δεικνύουν την υστέρηση του ρυθμού φωτοδιάσπασης του Metribuzin, εντός των υδατικών αιωρημάτων και εκπλυμάτων υδροεξανθρακώματος, σε σχέση με τον ρυθμό φωτόλυσης του ρύπου, εντός του υδατικού διαλύματος SSL.

Όπως στα πειράματα φωτοδιάσπασης του Metribuzin σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα βιοεξανθρακώματος, έτσι και στα αντίστοιχα πειράματα με υδροεξανθρακώματα, ο υψηλότερος ρυθμός φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου, σημειώθηκε στο διάλυμα SSL-HC_{(w)w}-50, που είχε την μικρότερη συγκέντρωση σε οργανική ουσία, αν και συγκρινόμενος με τον ρυθμό φωτόλυσης, βρέθηκε μικρότερος.

Η σύγκριση των ρυθμών φωτοδιάσπασης του Metribuzin, σε αιωρήματα βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος, συγκέντρωσης 50 mg L⁻¹, σε σωματίδια εξανθρακώματος, έδειξε ότι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin (C₀ = 10 mg L⁻¹), ήταν ταχύτερος στο αιώρημα βιοεξανθρακώματος (SSL-BC_p-50), απ' ότι στα αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (SSL-HC_{(a)p}-50 και SSL-HC_{(w)p}-50) (Σχήμα 29). Προέκυψε δηλαδή η σειρά:

 $SSL\text{-}BC_p\text{-}50 > SSL\text{-}HC_{(a)p}\text{-}50 > SSL\text{-}HC_{(w)p}\text{-}50$



Σχήμα 29: Κινητική φωτοδιάσπασης του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$) σε υδατικά αιωρήματα βιοεξανθρακώματος ($C_{BCp} = 50 \text{ mg } L^{-1}$), υδροεξανθρακώματος ($C_{HC(w)p}, C_{HC(a)p} = 50 \text{ mg } L^{-1}$) και σε αποσταγμένο νερό (SSL), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Αντίθετα όταν η συγκέντρωση των αιωρημάτων σε σωματίδια εξανθρακώματος ήταν 400 mg L^{-1} , ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του ρύπου, ήταν ταχύτερος στο υδατικό αιώρημα υδροεξανθρακώματος (Σχήμα 30). Διαμορφώθηκε δηλαδή η σειρά:

$$SSL-HC_{(w)p}-400 > SSL-BC_{p}-400$$

Η σειρά που ακολούθησε ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου στα υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος, που παρασκευάστηκαν από αιωρήματα συγκέντρωσης 50 mg L⁻¹ (Σχήμα 31) είναι η εξής:

 $SSL-BC_w-50 > SSL-HC_{(a)w}-50 \sim SSL-HC_{(w)w}-50$



Σχήμα 30: Κινητική φωτοδιάσπασης του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$) σε υδατικά αιωρήματα βιοεξανθρακώματος ($C_{BCp} = 400 \text{ mg } L^{-1}$), υδροεξανθρακώματος ($C_{HC(w)p} = 400 \text{ mg } L^{-1}$) και σε αποσταγμένο νερό (SSL) , υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).



Σχήμα 31: Κινητική φωτοδιάσπασης του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$) σε υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος ($C_{BCw} = 50 \text{ mg } L^{-1}$), υδροεξανθρακώματος ($C_{HC(w)w}, C_{HC(a)w} = 50 \text{ mg } L^{-1}$) και σε αποσταγμένο νερό (SSL), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Δηλαδή, το Metribuzin παρουσίασε μεγαλύτερο ρυθμό φωτοδιάσπασης εντός του υδατικού εκπλύματος βιοεξανθρακώματος συγκέντρωσης 50 mg L⁻¹, σε σχέση με τα υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακωμάτων ίσης συγκέντρωσης, υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως.

Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης ακολουθεί την ίδια σειρά και στα υδατικά εκπλύματα εξανθρακώματος, με συγκέντρωση 400 mg L^{-1} (Σχήμα 32):



 $SSL-BC_w-400 > SSL-HC_{(w)w}-400$

Σχήμα 32: Κινητική φωτοδιάσπασης του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$) σε εκπλύματα βιοεζανθρακώματος ($C_{BCw} = 400 \text{ mg } L^{-1}$), υδροεζανθρακώματος ($C_{HC(w)w} = 400 \text{ mg}$ L^{-1}) και σε αποσταγμένο νερό (SSL), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Γενικά, οι φαινόμενες σταθερές ταχύτητας φωτοδιάσπασης k_{app} (λεπτά⁻¹) του Metribuzin, ήταν μεγαλύτερες στα υδατικά αιωρήματα και στα εκπλύματα βιοεξανθρακώματος, σε σχέση με τις αντίστοιχες k_{app} (λεπτά⁻¹) του ρύπου, που καταγράφηκαν εντός των αιωρημάτων και εκπλυμάτων των υδροεξανθρακωμάτων, με εξαίρεση το αιώρημα βιοεξανθρακώματος συγκέντρωσης 400 mg L^{-1} (Σχήμα 33).



Σχήμα 33: Φαινόμενες σταθερές ταχύτητας k_{app} (λεπτά ⁻¹) του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$), σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα βιοεξανθρακώματος (C_{BCp} , $C_{BCw} = 50$, 400 mg L^{-1}), και σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος ($C_{HC(w)p}$, $C_{HC(w)w} = 50$, 400 mg L^{-1}), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

Για την συγκριτική απεικόνιση της συνεισφοράς στην φωτοδιάσπαση του Metribuzin, των υδατικών αιωρημάτων και υδατικών εκπλυμάτων βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος, παρουσιάζονται παρακάτω στο Σχήμα 34, συγκεντρωτικά όλα τα αποτελέσματα των σταθερών φωτολυτικής αποδόμησης.

Με βάση την συνολική σύγκριση των σταθερών φωτολυτικής αποδόμησης, ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin, στα υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα εξανθρακωμάτων, όταν αυτά ακτινοβολούνται με προσομοιωμένο ηλιακό φώς, ακολούθησε γενικά τη σειρά :

$$\begin{split} &SSL-BC_w-50 > SSL-BC_p-50 > SSL-BC_w-100 > SSL-BC_w-200 > SSL > \\ &SSL-HC_{(a)w}-50 \sim SSL-HC_{(w)w}-50 > SSL-HC_{(a)p}-50 > SSL-HC_{(w)p}-50 > SSL-BC_w-400 > \\ &SSL-HC_{(w)w}-400 > SSL-BC_p-100 > SSL-HC_{(w)p}-400 > SSL-BC_p-200 > \\ &SSL-BC_p-400 \end{split}$$

Από τα παραπάνω εξάγεται, ότι αύξηση του ρυθμού φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου, σε σχέση με τον ρυθμό φωτόλυσής του σε αποσταγμένο νερό (SSL), καταγράφηκε στο υδατικό αιώρημα βιοεξανθρακώματος SSL-BC_p-50 και στο αντίστοιχο υδατικό του έκπλυμα SSL-BC_w-50, καθώς και στα υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος SSL-BC_w-100 και SSL-BC_w-200.

Ο ταχύτεροι ρυθμοί φωτοδιάσπασης παρατηρήθηκαν στα διαλύματα SSL-BC_w-50 και SSL-BC_p-50 (όπου SSL-BC_w-50 > SSL-BC_p-50).

Δηλαδή, η σύγκριση των κινητικών φωτοδιάσπασης του Metribuzin σε όλα τα υδατικά διαλύματα εξανθρακωμάτων, που συμμετείχαν στο πείραμα, με τον ρυθμό φωτόλυσης του ρύπου σε αποσταγμένο νερό, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι επιτάχυνση της φωτοδιάσπασης του Metribuzin, επιφέρουν οι μικρότερες συγκεντρώσεις των υδατικών διαλυμάτων βιοεξανθρακωμάτων σε σωματίδια βιοεξανθρακώματος ή διαλυμένη οργανική ύλη, ενώ τα υδατικά διαλύματα υδροεξανθρακώματος επιβραδύνουν την φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου.



Σχήμα 34: Φαινόμενες σταθερές ταχύτητας k_{app} (λεπτά ⁻¹) του Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$), σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα βιοεζανθρακώματος (C_{BCp} , $C_{BCw} = 50$, 100, 200, 400 mg L^{-1}), υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεζανθρακώματος ($C_{HC(w)p} = 50$, 400 mg L^{-1} , $C_{HC(a)p} = 50$ mg L^{-1} , $C_{HC(w)w} = 50$, 400 mg L^{-1} , $C_{HC(a)w} = 50$ mg L^{-1}) και σε αποσταγμένο νερό (\mathbf{I}), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

4.8 Μεταβολή του φάσματος απορρόφησης UV-Vis του Metribuzin και της διαλυμένης οργανικής ύλης (DOM) σε υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος

Καθώς ο υψηλότερος ρυθμός φωτοδιάσπασης, παρατηρήθηκε, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στο διάλυμα SSL-HC_{(w)w}-50, αλλά και για λόγους σύγκρισης με την επίδραση του αντίστοιχου διαλύματος βιοεξανθρακώματος SSL-BCw-50, στο ρυθμό φωτοδιάσπασης του Metribuzin, ελήφθη η μεταβολή του φάσματος απορρόφησης UV-Vis του Metribuzin, εντός του διαλύματος SSL-HC_{(w)w}-50 (Σχήμα 35). Ελήφθη επίσης και η μεταβολή του φάσματος απορρόφησης UV-Vis της οργανικής ουσίας, που περιεγόταν σε υδατικό έκπλυμα που παρασκευάστηκε από υδατικό αιώρημα mg L^{-1} , σε σωματίδια υδροεξανθρακώματος υψηλότερης συγκέντρωσης 400 (εκπλυμένων με αποσταγμένο νερό) και το οποίο είχε ακτινοβοληθεί υπό τις ίδιες συνθήκες με τα υπόλοιπα πειράματα φωτοδιάσπασης (Σχήμα 36). Η μείωση της απορρόφησης που παρουσιάζεται στο Σχήμα 35, με την πάροδο του χρόνου ακτινοβόλησης, καταδεικνύει μείωση της οργανικής ουσίας και του Metribuzin, που βρίσκονται στο υδατικό έκπλυμα, γεγονός που συνάδει με την κινητική φωτοδιάσπασης του ρύπου, στα υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος (Σχήμα 28).



Σχήμα 35: Μεταβολή του φάσματος απορρόφησης UV-Vis του Metribuzin $(C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1})$ σε υδατικό έκπλυμα υδροεξανθρακώματος $(C_{HC(w)w} = 50 \text{ mg } L^{-1})$, υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως $(I = 750 \text{ W } m^{-2})$.


Σχήμα 36: Μεταβολή του φάσματος απορρόφησης υδατικού εκπλύματος υδροεξανθρακώματος ($C_{HC(w)w} = 400 \text{ mg } L^{-1}$), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Όπως προαναφέρθηκε, η απορρόφηση του Metribuzin, παρουσιάζει μέγιστο στα 280 nm, με τα 320 nm να αποτελούν το ανώτερο όριο της περιοχής του φάσματος απορρόφησης (Σχήματα 37 και 38).

Στο Σχήμα 36, παρουσιάζεται μείωση της απορρόφησης της οργανικής ουσίας του υδατικού εκπλύματος υδροεξανθρακώματος ($C_{HC(w)w} = 400 \text{ mg } L^{-1}$), με την πάροδο του χρόνου ακτινοβόλησης, γεγονός που καταδεικνύει την συμμετοχή της οργανικής ουσίας σε φωτοχημικές αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα. Η απορρόφηση του συγκεκριμένου εκπλύματος, κυμαίνεται μεταξύ οργανικής ουσίας της 0.2 – 1.3 a.u. μεταξύ 200 – 320 nm αντίστοιχα. Καθώς η οργανική ουσία απορροφά 0.2 - 0.3 a.u., στην περιοχή απορρόφησης του προσομοιωμένου ηλιακού φωτός από το Metribuzin, προκαλείται μια σημαντική μείωση της διατιθέμενης φωτεινής ενέργειας, για την φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου και επομένως συμπεραίνεται, παρουσία οργανικής ουσίας εντός υδατικών εκπλυμάτων ότι n των υδροεξανθρακωμάτων, δρα ανασταλτικά στον ρυθμό φωτοδιάσπασης του Metribuzin, καθώς εμφανίζει σημαντικό ρόλο οπτικού φίλτρου (Κωνσταντίνου 2000).



Σχήμα 37: Μεταβολή της απορρόφησης διαλύματος Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$), σε μήκη κύματος 254 και 280 nm, σε υδατικό έκπλυμα υδροεξανθρακώματος ($C_{HC(w)w} = 50 \text{ mg } L^{-1}$), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).



Σχήμα 38: Μεταβολή της απορρόφησης διαλύματος Metribuzin ($C_0 = 10 \text{ mg } L^{-1}$), σε υδατικό έκπλυμα υδροεξανθρακώματος ($C_{HC(a)w} = 50 \text{ mg } L^{-1}$), σε μήκη κύματος 254 και 280 nm, υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Αντίθετα, όπως προαναφέρθηκε, η οργανική ουσία στα υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος δεν εμφανίζει σημαντικό ρόλο οπτικού φίλτρου παρά μόνο σε εκπλύματα από συγκέντρωση βιοεξανθρακώματος μεγαλύτερης των 400 mg L^{-1} (Σχήμα 22). Η διαφορά αυτή, στην συμπεριφορά της οργανικής ύλης στα δύο είδη διαλυμάτων (βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος), μπορεί να θεωρηθεί ως μια αιτία, για την δημιουργία υψηλότερου ρυθμού φωτοδιάσπασης του Metribuzin στα διαλύματα βιοεξανθρακώματος, έναντι του ρυθμού φωτοδιάσπασης στα διαλύματα υδροεξανθρακώματος.

Ενώ η μεταβολή της απορρόφησης του υδατικού εκπλύματος βιοεξανθρακώματος σε μήκη κύματος 254, 280, 350, 370, 412, 440, 480, 510, 532, 555 και 665 nm, παρουσίασε αυξομειώσεις (Σχήμα 23), η απορρόφηση της διαλυμένης οργανικής ύλης στο υδατικό έκπλυμα υδροεξανθρακώματος, στα ίδια μήκη κύματος, ήταν φθίνουσα και μάλιστα, με σχεδόν τον ίδιο ρυθμό σε όλα τα μήκη κύματος, στα οποία εξετάστηκε η μεταβολή της (Σχήμα 39).

Η μεταβολή αυτή, συνάδει με την μεταβολή του φάσματος απορρόφησης του συγκεκριμένου υδατικού εκπλύματος υδροεξανθρακώματος, σύμφωνα με την οποία προέκυψε μείωση του φάσματος απορρόφησης με την πάροδο του χρόνου ακτινοβόλησης. Εξ αυτών μπορεί να υποτεθεί, ότι η οργανική ύλη, συμμετέχοντας σε φωτοχημικές αντιδράσεις διασπάται σε απλούστερες ενώσεις, μικρότερου μοριακού βάρους.



Σχήμα 39: Μεταβολή της απορρόφησης υδατικού εκπλύματος υδροεζανθρακώματος $(C_{HC(w)w} = 400 \text{ mg } L^{-1})$, σε μήκη κύματος 254, 280, 350, 370, 412, 440, 480, 510, 532, 555 και 665 nm, υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Για τον πλήρη προσδιορισμό και την σύγκριση της συμπεριφοράς της οργανικής ύλης, εντός των δύο ειδών εκπλυμάτων (βιοεξανθρακώματος (C_{BCw} = 400 mg L⁻¹) και υδροεξανθρακώματος ($C_{HC(w)w}$ = 400 mg L⁻¹), υπολογίστηκαν για κάθε έκπλυμα, οι κλίσεις των φασμάτων απορρόφησης S 275-295, S 290-350 και S 350-400 (nm⁻¹), στις αντίστοιχες περιοχές απορρόφησης 275-295, 290-350 και 350-400 nm.

Κατόπιν, έγινε ο υπολογισμός των λόγων των περιοχών απορρόφησης: S_{R 275-295/350-400} και S_{R 290-350/350-400}, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το μοριακό βάρος της διαλυμένης οργανικής ουσίας στα εκπλύματα, καθώς οι τιμές των λόγων των περιοχών απορρόφησης, γενικά αυξάνονται με την ακτινοβολία και σχετίζονται αρνητικά με το μοριακό βάρος της διαλυμένης οργανικής ουσίας (Dissolved Organic Matter, DOM) (Hansen et al. 2016).

Από την εξέλιξη της τιμής του λόγου $S_{R\ 275-295\ /\ 350-400}$, σε σχέση με το χρόνο ακτινοβόλησης, που παρουσιάζεται στον Πίνακα 10, για το υδατικό έκπλυμα βιοεξανθρακώματος SSL-BC_w-400 (C_{0 Metribuzin} = 0), προκύπτει ότι η τιμή του λόγου μειώνεται μέχρι τα 60 λεπτά ακτινοβόλησης και από εκεί και πέρα αυξάνεται. Με τον ίδιο τρόπο περίπου, εξελίσσεται και η τιμή του λόγου $S_{R\ 290-350\ /\ 350-400}$.

Η διακύμανση αυτή, η οποία συμφωνεί με την μεταβολή της απορρόφησης του υδατικού εκπλύματος βιοεξανθρακώματος SSL-BC_w-400 (C_{0 Metribuzin} = 0), που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 23, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κατά την διάρκεια της ακτινοβόλησης του υδατικού εκπλύματος βιοεξανθρακώματος, η περιεχόμενη διαλυμένη οργανική ύλη, υπόκειται σε μεταβολές του μοριακού της βάρους, που δεικνύουν την συμμετοχή της στις φωτοχημικές αντιδράσεις , και τον σχηματισμό ενώσεων μικρότερου μοριακού βάρους, σε συγκεκριμένες περιόδους ακτινοβόλησης οι οποίες εν συνεχεία συμμετέχουν σε αντιδράσεις συμπύκνωσης επιφέροντας περαιτέρω αύξηση των αντίστοιχων απορροφήσεων.

Η εξέλιξη της τιμής του λόγου $S_R_{275-295}$ / $_{350-400}$, αλλά και του λόγου $S_R_{290-350}$ / $_{350-400}$ για το υδατικό έκπλυμα υδροεξανθρακώματος , SSL- $HC_{(w)w}$ -400 (C_0 Metribuzin = 0) (Πίνακας 10), επαλήθευσε ότι η οργανική ύλη διασπάται σε απλούστερες ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους, καθώς σε σχέση με το χρόνο ακτινοβόλησης, η τιμή των λόγων αυξάνεται.

135

Πίνακας 10: Λόγοι περιοχών απορρόφησης εκπλύματος βιοεξανθρακώματος ($C_{BCw} = 400 \text{ mg } L^{-1}$) και εκπλύματος υδροεξανθρακώματος ($C_{HC(w)w} = 400 \text{ mg } L^{-1}$), υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Υδατικά εκπλύματα	Λόγοι	Χρόνος ακτινοβόλησης (λεπτά)						
		0	15	30	45	60	120	180
SSL-BCw-400 (C _{0 MBZ=0})	S _R 275-295/350-400	3.33	2.50	2.33	4.00	3.50	8.00	-
	S _R 290-350/350-400	2.22	1.00	1.00	1.50	1.50	2.00	-
SSL- HCw-400 (C _{0 MBZ=0})	S _{R 275-295/350-400}	2.50	3.40	4.00	4.11	4.75	5.00	5.86
	S _R 290-350/350-400	1.83	2.10	2.33	2.33	2.50	2.38	2.57

S $_{275-295}$: Κλίση του φάσματος απορρόφησης (nm $^{-1}$), σε εύρος μήκους κύματος 275-295 nm S $_{290-350}$: Κλίση του φάσματος απορρόφησης (nm $^{-1}$), σε εύρος μήκους κύματος 290-350 nm S $_{350-400}$: Κλίση του φάσματος απορρόφησης (nm $^{-1}$), σε εύρος μήκους κύματος 350-400 nm S $_{R}$ $_{275-295/350-400}$, S $_{R}$ $_{290-350/350-400}$: Λόγοι περιοχών απορρόφησης

4.9 Προσδιορισμός των ριζών υδροξυλίου που παράγονται από τα υδατικά εκπλύματα και τα υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος, υπό ακτινοβόληση

Για τον προσδιορισμό των ριζών υδροξυλίου (•OH), με τη μέθοδο του 2-υδρόξυ τερεφθαλικού οξέος (2-OHTA), στο υδατικό έκπλυμα υδροεξανθρακώματος που προήλθε από υδατικό αιώρημα συγκέντρωσης 50 mg L⁻¹, καταγράφηκε η μεταβολή της έντασης του φάσματος φθορισμού του 2-OHTA (Σχήμα 40). Μέσω της καμπύλης αναφοράς (Σχήμα 9), ποσοτικοποιήθηκαν οι ρίζες υδροξυλίου και ακολουθήθηκε η κινητική σχηματισμού τους (Σχήμα 25).



Σχήμα 40: Μεταβολή της έντασης του φάσματος φθορισμού του 2-ΟΗΤΑ, με ακτινοβόληση υδατικού εκπλύματος υδροεζανθρακώματος ($C_w = 50 \text{ mg } L^{-1}$), υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

0 ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin σε υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος, μπορεί να θεωρηθεί αποτέλεσμα της επίδρασης των παραγόμενων δραστικών ενδιάμεσων (·OH, ${}^{1}O_{2}$, O_{2} · ${}^{-}$, HO_{2} ·, CO_{3} · ${}^{-}$, $H_{2}O_{2}$), της προστασίας των μορίων του ρύπου από την φωτοδιάσπαση λόγω προσρόφησης και της λειτουργίας της διαλυμένης οργανικής ουσίας ως οπτικό φίλτρο.

Η μικρότερη ταχύτητα φωτοδιάσπασης του ρύπου στο διάλυμα SSL-HC_{(w)w}-50, σε σχέση με την ταχύτητα φωτόλυσης στο διάλυμα αποσταγμένου νερού (Σχήμα 28, Πίνακας 9), μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η θετική επίδραση του σχηματισμού δραστικών ενδιάμεσων, δεν αντισταθμίζει την αρνητική επίδραση της οργανικής ύλης

ως οπτικό φίλτρο και της ενδεχόμενης αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης του ζιζανιοκτόνου, σε διάφορα συστατικά της οργανικής ύλης (Κωνσταντίνου 2000).

Η σειρά του ρυθμού φωτοδιάσπασης του Metribuzin που καταγράφηκε στα υδατικά αιωρήματα υδροεξανθρακώματος (Σχήμα 27, Πίνακας 9), μπορεί να αποδοθεί στις ίδιες αιτίες, με αυτές που δημιουργούν την γενική σειρά του ρυθμού φωτοδιάσπασης του ρύπου, στα υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος.

Όπως προαναφέρθηκε, στα υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος, σημειώθηκε υψηλότερος ρυθμός φωτοδιάσπασης του ρύπου, σε σχέση με το ρυθμό φωτοδιάσπασης που επιτεύχθηκε στα υδατικά αιωρήματα, παρότι στα αιωρήματα παρήχθη μεγαλύτερη συγκέντρωση ριζών υδροξυλίου, σε σχέση με τα υδατικά εκπλύματα (Σχήματα 25, 40 και 41, Πίνακας 8).

Η ερμηνεία και σε αυτή την περίπτωση, όπως σε εκείνη που αφορά την επίδραση των διαλυμάτων βιοεξανθρακώματος, έγκειται στην αποδοτικότερη λειτουργία των σωματιδίων υδροεξανθρακώματος ως οπτικά φίλτρα, σε σχέση με την διαλυμένη οργανική ύλη των εκπλυμάτων, στην μεγαλύτερη προστασία από τη φωτοδιάσπαση που παρέχεται στα μόρια του ρύπου από τα σωματίδια και τέλος, στην μεγαλύτερη συνολική συνεισφορά των δραστικών ενδιάμεσων που παράγονται στα υδατικά εκπλύματα.

Οι Chen et al. (2017) στη μελέτη τους, που αφορούσε την φωτοχημεία των υδροεξανθρακωμάτων και την ικανότητά τους να παράγουν δραστικά είδη οξυγόνου, τα οποία συνεισέφεραν στην αποικοδόμηση της σουλφαδιμιδίνης (sulfadimidine), η οποία δεν υπόκειται σε φωτολυτική αποδόμηση, αναφέρουν ότι τα υδροεξανθρακώματα μπορούν να μεταφέρουν ηλεκτρόνιο στο διαλυμένο οξυγόνο, για να σχηματιστεί O_2 . Υπό την ηλιακή ακτινοβολία, το H_2O_2 εύκολα μετασχηματίζεται σε •OH, οι οποίες διασπούν τη σουλφαδιμιδίνη.

Διαπίστωσαν δε, ότι τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην φωτοδιάσπαση της σουλφαδιμιδίνης, έχουν τα αδιάλυτα υδροεξανθρακώματα, σε σχέση με τα διαλυμένα, καθώς παράγουν σημαντική συγκέντρωση H₂O₂ και •OH, υπό το φως της ημέρας, ενώ η παραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου από τα διαλυμένα υδροεξανθρακώματα, είναι αμελητέα. Η διαπίστωση αυτή των Chen et al. (2017), βρίσκεται σε συμφωνία με τα ευρήματα της παρούσας έρευνας, τα οποία θεωρούν κύρια πηγή παραγωγής ριζών υδροξυλίου (•OH), τα σωματίδια υδροεξανθρακώματος έναντι των αντίστοιχων εκπλυμάτων τους.



Σχήμα 41: Μεταβολή της έντασης του φάσματος φθορισμού του 2-ΟΗΤΑ, με ακτινοβόληση υδατικού αιωρήματος υδροεξανθρακώματος ($C_p = 50 \text{ mg } L^{-1}$), υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως ($I = 750 \text{ W } m^{-2}$).

Ο ταχύτερος ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin στο αιώρημα βιοεξανθρακώματος SSL-BC_p-50, σε σχέση με τον ρυθμό φωτοδιάσπασης του ρύπου στο αιώρημα υδροεξανθρακώματος SSL-HC_{(w)p}-50 (Σχήμα 29), μπορεί να ερμηνευθεί με βάση την συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου (•OH), που παράγονται στο κάθε διάλυμα (Σχήμα 25), η οποία είναι μεγαλύτερη στο SSL-BC_p-50 σε σχέση με το SSL-HC_{(w)p}-50 (Πίνακας 8).

Διαπιστώθηκε επίσης, ότι ο λόγος των σταθερών ταχύτητας φωτοδιάσπασης k (λεπτά ⁻¹) του Metribuzin, εντός των υδατικών αιωρημάτων SSL-BC_p-50 (Πίνακας 6) και SSL-HC_{(w)p}-50 (Πίνακας 9), είναι περίπου ίσος με το λόγο των συγκεντρώσεων των ριζών υδροξυλίου [•OH] (μM), που παράγονται σε αυτά τα αιωρήματα, υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως (Πίνακας 8). Αυτό το αποτέλεσμα, δεικνύει τις παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου (•OH), ως τον πιθανό παράγοντα που καθορίζει τη διαφορά στο ρυθμό φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου, εντός των υδατικών αιωρημάτων εξανθρακωμάτων.

Στο υδατικό έκπλυμα υδροεξανθρακώματος SSL-HC_{(w)w}-50 παράγεται μεγαλύτερη συγκέντρωση ριζών υδροξυλίου (•OH) σε σχέση με αυτή που παράγεται στο υδατικό έκπλυμα βιοεξανθρακώματος SSL-BC_w-50 (Πίνακας 8). Καθώς όμως ο

ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin, εντός του διαλύματος SSL-HC_{(w)w}-50, καταγράφηκε ως βραδύτερος, σε σχέση με τον αντίστοιχο του διαλύματος SSL-BC_w-50 (Σχήμα 31) μπορεί να υποτεθεί ότι το συγκεκριμένο υδατικό έκπλυμα βιοεξανθρακώματος (SSL-BC_w-50), παράγει συνολικά περισσότερα δραστικά ενδιάμεσα (·OH, ¹O₂, O₂· ⁻, HO₂·, CO₃· ⁻, H₂O₂), τα οποία επάγουν την φωτοδιάσπαση (Κωνσταντίνου 2000).

Οι Chen et al. (2017), στην προαναφερθείσα μελέτη τους, σύγκριναν υδροεξανθρακώματα και πυροεξανθρακώματα , όπως τα ονομάζουν, δηλαδή εξανθρακώματα που παρασκεύασαν μέσω πυρόλυσης, ως προς την ικανότητά τους να παράγουν δραστικά είδη οξυγόνου και να επάγουν την αποικοδόμηση της σουλφαδιμιδίνης. Χρησιμοποίησαν ως πρώτη ύλη, πεσμένα φύλλα και μικρά ξυλώδη στελέχη του φυτού Platanus acerifolia. Κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι τα υδροεξανθρακώματα παράγουν μεγαλύτερη συγκέντρωση δραστικών ειδών οξυγόνου (ROS), •OH kai H_2O_2 , se syési me ta puroe ξ and ρ and μ and στο σκοτάδι παράγουν μικρότερες συγκεντρώσεις ROS, από τα πυροεξανθρακώματα. Οι διαφορές αυτών των αποτελεσμάτων σε σχέση με τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, μπορούν να αποδοθούν στην διαφορετική πρώτη ύλη και τις διαφορετικές συνθήκες υδροθερμικής ανθρακοποίησης, που ακολούθησε η παρούσα ερευνητική διαδικασία, σε σχέση με την πρώτη ύλη και τις συνθήκες παραγωγής υδροεξανθρακωμάτων, που τήρησαν οι Chen et al. (2017).

περιέχουν Τα υδροεξανθρακώματα πολλές χουμικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένων φουλβικών και χουμικών οξέων (Wang et al. 2017) ка συνεπώς, η συμπεριφορά των υδροεξανθρακωμάτων, λαμβάνει χαρακτήρα χουμικών μορίων και στην κατεύθυνση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης, η θετική επίδραση τους στην φωτοδιάσπαση, με ευαισθητοποίηση της αντίδρασης και την παραγωγή δραστικών ειδών, καλύπτεται από την δράση τους, ως οπτικά φίλτρα (Κωνσταντίνου 2000). Αλλά και η διαλυμένη οργανική ύλη, που προέρχεται από τα βιοεξανθρακώματα, αποτελείται κυρίως από ουσίες που μοιάζουν με τα χουμικά οξέα (Fang et al. 2017a), δικαιολογώντας έτσι την συνεισφορά υδατικών εκπλυμάτων βιοεξανθρακωμάτων στην φωτοδιάσπαση του Metribuzin, που καταγράφηκε στην παρούσα έρευνα.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, αποτέλεσε η παραγωγή υδροεξανθρακώματος, με πρώτη ύλη ξηρή ελαιοπυρήνα, μέσω υδροθερμικής ανθρακοποίησης και η μελέτη της δομής τους και της επίδρασής του, στο ρυθμό φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου Metribuzin, σε σύγκριση με την επίδραση βιοεξανθρακώματος.

Τα σωματίδια υδροεξανθρακώματος, τα οποία παρασκευάστηκαν μέσω υδροθερμικής ανθρακοποίησης, σε θερμοκρασία 220 °C, χρόνο παραμονής 40 λεπτά, ρυθμό θέρμανσης 7 °C / λεπτό και σε αυτογενή πίεση 22 bar, ελέγχθηκαν ως προς την δομή τους και τη μορφολογία τους, με περίθλαση ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ποροσιμετρία αζώτου. Για τον έλεγχο της θερμικής σταθερότητας του υδροεξανθρακώματος που παρήχθηκε, αλλά και για τη λήψη πληροφοριών σχετικών με τα συστατικά του, το υδροεξανθράκωμα, αναλύθηκε θερμικά.

Οι παραπάνω μέθοδοι χαρακτηρισμού, με πλήρη συμβατότητα ευρημάτων, έδειξαν ότι πρόκειται για υλικό που περιέχει κρυσταλλική κυτταρίνη με παρουσία άμορφης δομής άνθρακα. Το υδροεξανθράκωμα, παρουσίασε μικρή ειδική επιφάνεια $S_{BET} = 5 m^2 g^{-1}$ και χαρακτηρίστηκε από απουσία ουσιαστικής πορώδους και φυλλώδους δομής.

Η σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων, με καταγεγραμμένα αντίστοιχα αποτελέσματα στη βιβλιογραφία που αφορούσαν το βιοεξανθράκωμα, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα έρευνα, έδειξε την ύπαρξη διαφορών μεταξύ των δύο ειδών εξανθρακώματος, ως προς τη δομή τους και τη μορφολογία τους.

Ειδικότερα το βιοεξανθράκωμα παρουσίασε άμορφη δομή άνθρακα, με λεπτά κα στοιβαγμένα φύλλα, τα οποία είχαν τυχαίο προσανατολισμό, με ταυτόχρονη συνύπαρξη γραφιτικής δομής στο υλικό, μη παρουσία κυτταρίνης στο δείγμα, υψηλή ειδική επιφάνεια $S_{BET} = 459 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και μέγεθος πόρων που κατατάσσουν το βιοεξανθράκωμα ως μικρο – μεσοπορώδες υλικό.

Η θερμική ανάλυση των εξανθρακωμάτων που πραγματοποιήθηκε κατά την παρούσα έρευνα, έδειξε επίσης διαφορές μεταξύ του υδροεξανθρακώματος και του βιοεξανθρακώματος. Το υδροεξανθράκωμα παρουσίασε θερμική σταθερότητα, καθώς δε σημειώθηκε καύση οργανικής ύλης κάτω των 192 °C και ακολούθησε τυπική πορεία θερμικής αποσύνθεσης λιγνινοκυτταρινούχου υλικού, με τη λιγνίνη να αποικοδομείται κατά το δεύτερο στάδιο, πάνω από τους 400 °C. Το βιοεξανθράκωμα χαρακτηρίστηκε επίσης ως θερμικά σταθερό υλικό αλλά με υψηλότερη θερμική σταθερότητα έναντι του υδροεξανθρακώματος, καθώς η θερμική του αποικοδόμηση επήλθε στους 769.1 °C, ενώ του υδροεξανθρακώματος στους 621.7 °C.

Μελετήθηκε η φωτολυτική διάσπαση του ζιζανιοκτόνου Metribuzin σε υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα βιοεξανθρακώματος και υδροεξανθρακώματος ($C_{0 \text{ Metribuzin}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

Ο ρυθμός φωτόλυσης του Metribuzin, εντός του αποσταγμένου νερού, όπως και ο ρυθμός φωτοδιάσπασής του εντός των υδατικών αιωρημάτων και των υδατικών εκπλυμάτων βιοεξανθρακώματος ή υδροεξανθρακώματος, ακολούθησε κινητική πρώτης τάξης με εξίσωση $C_t = C_0 e^{-kt}$.

Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin, εντός των υδατικών αιωρημάτων βιοεξανθρακώματος ή υδροεξανθρακώματος, μειώθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του αιωρήματος σε εξανθράκωμα. Η σύγκριση των ρυθμών φωτοδιάσπασης που καταγράφηκαν, με το ρυθμό φωτόλυσης του ρύπου σε αποσταγμένο νερό, έδειξε ότι όλοι οι ρυθμοί φωτοδιάσπασης ήταν βραδύτεροι του ρυθμού φωτόλυσης εκτός από το ρυθμό φωτοδιάσπασης που ακολούθησε το Metribuzin, στο αιώρημα βιοεξανθρακώματος με τη μικρότερη συγκέντρωση, δηλαδή στο αιώρημα SSL-BC_p-50, του οποίου η συγκέντρωση σε βιοεξανθράκωμα

Η σύγκριση των ρυθμών φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου, στα υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος ή υδροεξανθρακώματος έδειξε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των αιωρημάτων σε εξανθράκωμα, από τα οποία παρασκευάστηκαν τα υδατικά εκπλύματα, επέφερε μείωση του ρυθμού φωτοδιάσπασης. Σε σχέση με τον ρυθμό φωτόλυσης του Metribuzin σε αποσταγμένο νερό, ταχύτεροι ρυθμοί φωτοδιάσπασης καταγράφηκαν στα παρακάτω υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος σύμφωνα με την σειρά που ακολουθεί:

 $SSL\text{-}BC_w\text{-}50 > SSL\text{-}BC_w\text{-}100 > SSL\text{-}BC_w\text{-}200 > SSL$

Στα υδατικά αιωρήματα βιοεξανθρακώματος ή υδροεξανθρακώματος, παρατηρήθηκε βραδύτερος ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin, απ' ότι στα αντίστοιχα υδατικά εκπλύματα από τα οποία παρασκευάστηκαν.

Συγκρίνοντας τους ρυθμούς φωτοδιάσπασης του Metribuzin, στα υδατικά αιωρήματα και στα υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος, με τους ρυθμούς φωτοδιάσπασης του ρύπου στα υδατικά αιωρήματα και υδατικά εκπλύματα υδροεξανθρακώματος, προέκυψε ότι το ζιζανιοκτόνο, ακολουθούσε υψηλότερο ρυθμό φωτοδιάσπασης στα διαλύματα βιοεξανθρακώματος, σε σχέση με το ρυθμό που ακολουθούσε στα αντίστοιχα διαλύματα υδροεξανθρακώματος.

Η σύγκριση των ρυθμών φωτοδιάσπασης του ζιζανιοκτόνου στα υδατικά αιωρήματα και εκπλύματα υδροεξανθρακώματος, που εκπλύθηκε με νερό ή ακετόνη μετά την παρασκευή του, έδειξε ότι το μέσο έκπλυσης των σωματιδίων του παραγόμενου υδροεξανθρακώματος, δεν επηρέασε τις φωτοχημικές τους ιδιότητες και επίσης, ελαχίστως διέφερε και η προσροφητική τους ικανότητα.

Από την παρακολούθηση της φωτολυτικής αποδόμησης του Metribuzin και της διαλυμένης οργανικής ύλης μέσω φασματοφωτομετρίας, διαπιστώθηκε ότι η διαλυτή οργανική ύλη του υδατικού εκπλύματος βιοεξανθρακώματος ή του υδροεξανθρακώματος (C_{BCw}, C_{HC(w)w} = 400 mg L^{-1}/C_0 Metribuzin = 0), απορροφά στην ίδια περιοχή του φάσματος UV – Vis, με αυτή που είναι σημαντική για την φωτοδιάσπαση του Metribuzin. Η διαλυτή οργανική ύλη του υδατικού εκπλύματος βιοεξανθρακώματος, προκάλεσε μικρή μείωση της προσφερόμενης ακτινοβολίας, αντίθετα με την διαλυτή οργανική ύλη του υδατικού εκπλύματος υδροεξανθρακώματος, που εμφάνισε ρόλο οπτικού φίλτρου, προκαλώντας σημαντική μείωση της διατιθέμενης φωτεινής ενέργειας για την φωτοδιάσπαση του Metribuzin.

Επιπροσθέτως, η μεταβολή των τιμών των λόγων των περιοχών απορρόφησης της διαλυμένης οργανικής ουσίας στα υδατικά εκπλύματα βιοεξανθρακώματος ή υδροεξανθρακώματος, S_{R 275-295 / 350-400} και S_{R 290-350 / 350-400}, με βάση το χρόνο ακτινοβόλησης, έδειξε τη μείωση του μοριακού βάρους της οργανικής ουσίας, γεγονός που συνδέεται με τη συμμετοχή της, στις φωτοχημικές αντιδράσεις.

Κατά συνέπεια, η έκταση της απορρόφησης της ακτινοβολίας από τη διαλυμένη οργανική ύλη των υδατικών εκπλυμάτων των εξανθρακωμάτων, συντελεί στην επιβράδυνση του ρυθμού φωτοδιάσπασης του Metribuzin, εντός των διαλυμάτων υδροεξανθρακωμάτων, σε σχέση με το ρυθμό που ακολουθεί, εντός των διαλυμάτων βιοεξανθρακωμάτων.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ριζών υδροξυλίου (•OH), που παρήχθησαν από τα σωματίδια εξανθρακώματος ή τη διαλυμένη οργανική ύλη, εντός υδατικών αιωρημάτων και εκπλυμάτων εξανθρακωμάτων, έδειξε αύξηση της συγκέντρωσης των παραγόμενων •OH, με την πάροδο του χρόνου ακτινοβόλησης. Από την ποσοτικοποίηση των παραγόμενων •OH, στα αιωρήματα και εκπλύματα,

143

στα οποία έγινε ο προσδιορισμός των ριζών υδροξυλίου, προέκυψε η εξής σειρά κατάταξης:

 $SSL\text{-}BC_p\text{-}50 > SSL\text{-}HC_{(w)p}\text{-}50 > SSL\text{-}HC_{(w)w}\text{-}50 > SSL\text{-}BC_w\text{-}50$

Η παραπάνω σειρά είναι συμβατή με το μεγαλύτερο ρυθμό φωτοδιάσπασης του Metribuzin, στο αιώρημα SSL-BC_p-50 έναντι του αιωρήματος SSL-HC_{(w)p}-50. Ο μεγαλύτερος ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin, στο υδατικό έκπλυμα βιοεξανθρακώματος SSL-BC_w-50 έναντι του ρυθμού φωτοδιάσπασης στο έκπλυμα υδροεξανθρακώματος SSL-HC_{(w)w}-50 καθώς και ο μεγαλύτερος ρυθμός φωτοδιάσπασης που καταγράφηκε στα υδατικά εκπλύματα έναντι των αντίστοιχων τους υδατικών αιωρημάτων, δεν μπορεί να ερμηνευθεί με βάση την παραπάνω σειρά. Μπορεί όμως να αποδοθεί, στην ενδεχόμενη μεγαλύτερη αθροιστική συνεισφορά όλων των δραστικών ενδιάμεσων όπως ·OH, ¹O₂, O₂· ⁻, HO₂·, CO₃· ⁻, H₂O₂, που παρήχθησαν στα διαλύματα, καθώς και στη δράση ως οπτικού φίλτρου των σωματιδίων εξανθρακωμάτων.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin, εντός των υδατικών αιωρημάτων και υδατικών εκπλυμάτων εξανθρακωμάτων, συνδιαμορφώνεται από τους εξής παράγοντες: α) την άμεση φωτόλυση του οργανικού ρύπου, β) τον βαθμό απορρόφησης της διατιθέμενης φωτεινής ενέργειας, από την διαλυμένη οργανική ύλη και από τα αιωρούμενα σωματίδια, δηλαδή τον ρόλο τους ως οπτικό φίλτρο και γ) την συγκέντρωση των δραστικών ενδιάμεσων (•OH, ¹O₂, O₂·⁻, HO₂·, CO₃·⁻, H₂O₂), που παράγονται από τα σωματίδια εξανθρακώματος και από τη διαλυμένη οργανική ύλη.

6. ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Όπως έχει αναφερθεί, η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στη διεργασία υδροθερμικής ανθρακοποίησης, καθώς και οι συνθήκες που τηρούνται κατά την παραγωγή, είναι καθοριστικές για τις ιδιότητες των παραγόμενων υδροεξανθρακωμάτων. Επομένως η παραγωγή υδροεξανθρακωμάτων με διαφορετική πρώτη ύλη ή διαφορετικές συνθήκες παραγωγής και η χρησιμοποίησή τους, σε πειράματα υπό τις ίδιες συνθήκες με αυτές που ακολουθήθηκαν στην παρούσα έρευνα, θα λειτουργούσε θετικά στην κατεύθυνση της γενίκευσης των συμπερασμάτων της.

Καθώς το Metribuzin, η φωτοδιάσπαση του οποίου μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή, είναι ένας ρύπος με σημαντική φωτόλυση, η επανάληψη της πειραματικής διαδικασίας, με έναν ρύπο που δεν υπόκειται σε άμεση φωτοδιάσπαση, θα έδινε αποτελέσματα, τα οποία συγκρινόμενα με αυτά της παρούσας έρευνας θα οδηγούσαν σε χρήσιμα συμπεράσματα.

Στην παρούσα έρευνα μελετήθηκε διεξοδικά, ο ρόλος των ριζών υδροξυλίων (•OH), στις φωτοχημικές αντιδράσεις. Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του Metribuzin, εντός υδατικών αιωρημάτων και υδατικών εκπλυμάτων βιοεξανθρακώματος ή υδροεξανθρακώματος, υπό ακτινοβόληση με προσομοιωμένο ηλιακό φως, καθορίζεται κατά ένα σημαντικό μέρος και από άλλα δραστικά ενδιάμεσα, όπως οξυγόνο απλής κατάστασης (¹O₂), ιόντα υπεροξειδίου (O₂•⁻), υδρο-υπερόξυ ρίζες (HO₂•), υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂). Επομένως η διενέργεια πειραμάτων με τη χρησιμοποίηση αναστολέων (scavengers), θα αναδείκνυε τη σημαντικότητα καθενός από αυτά τα δραστικά ενδιάμεσα, για τη φωτοδιάσπαση του ζιζανιοκτόνου Metribuzin.

Επίσης ο προσδιορισμός της συνεισφοράς της μήτρας (matrix) των σωματιδίων των βιοεξανθρακωμάτων και των υδροεξανθρακωμάτων, ως επίσης και της συνεισφοράς της διαλυμένης οργανικής ύλης (DOM), στη δημιουργία του ρυθμού φωτοδιάσπασης του συγκεκριμένου ρύπου, θα παρείχε χρήσιμες πληροφορίες στην έρευνα.

Λόγω της ευρείας χρήσης του ζιζανιοκτόνου Metribuzin, στη συμβατική γεωργία και της ρύπανσης που προκαλεί στα ύδατα, καθώς πρόκειται για υδρόφιλη, πολική ένωση με υψηλή υδατοδιαλυτότητα και με ασθενή προσρόφηση στα εδαφικά σωματίδια, το ενδιαφέρον της έρευνας θα πρέπει να επικεντρωθεί, στον

προσδιορισμό της επίδρασης εξανθρακωμάτων στις διεργασίες αποδόμησης και μεταφοράς του ζιζανιοκτόνου στο περιβάλλον, με απώτερο στόχο την προστασία του περιβάλλοντος.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Agegnehu, G., Bass, A. M., Nelson, P. N., Muirhead, B., Wright, G., & Bird, M. I. (2015).
 Biochar and biochar-compost as soil amendments: effects on peanut yield, soil properties and greenhouse gas emissions in tropical North Queensland Australia. *Agriculture, Ecosystems & Environment, 213*, 72-85. doi:10.1016/j.agee.2015.07.027
- Akhtar, J., & Amin, N. A. S. (2011). A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1615-1624. doi:10.1016/j.rser.2010.11.054
- Al-Wabel, M. I., Rafique, M. I., Ahmad, M., Ahmad, M., Hussain, A., & Usman, A. R. (2019). Pyrolytic and hydrothermal carbonization of date palm leaflets: Characteristics and ecotoxicological effects on seed germination of lettuce. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(4), 665-672. doi: 10.1016/j.sjbs.2018.05.017
- Andreozzi, R., Raffaele, M., & Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50(10), 1319-1330. doi: 10.1016/S0045-6535(02)00769-5
- Angin, D. (2013). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*, *128*, 593-597. doi: 10.1016/j.biortech.2012.10.150
- Antonopoulou, M., & Konstantinou, I. (2014). Photocatalytic treatment of metribuzin herbicide over TiO₂ aqueous suspensions: removal efficiency, identification of transformation products, reaction pathways and ecotoxicity evaluation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 294, 110-120. doi: 10.1016/j.jphotochem.2014.08.008
- Bach, Q. V., Chen, W. H., Lin, S. C., Sheen, H. K., & Chang, J. S. (2017).
 Wet torrefaction of microalga Chlorella vulgaris ESP-31 with microwave-assisted heating. *Energy Conversion and Management*, 141, 163-170. doi: 10.1016/j.enconman.2016.07.035
- Bargigli, S., Raugei, M., & Ulgiati, S. (2004). Comparison of thermodynamic and environmental indexes of natural gas, syngas and hydrogen production processes. *Energy*, 29(12-15), 2145-2159. doi: 10.1016/j.energy.2004.03.018

- Basso, D., Weiss-Hortala, E., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., & Fiori, L. (2015).
 Hydrothermal carbonization of off-specification compost: A byproduct of the organic municipal solid waste treatment. *Bioresource Technology*, 182, 217-224. doi:10.1016/j.biortech.2015.01.118
- Basu, P. (2018). Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory. Academic Press. Retrieved from https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=BYM2DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1 &dq=pyrolysis&ots=nHoDa7pHqQ&sig=zG5k4QzQW7xwJFcZ9k0Fd_q6Nw&redir_esc=y#v=onepage&q=pyrolysis&f=false
- Beesley, L., Marmiroli, M., Pagano, L., Pigoni, V., Fellet, G., Fresno, T., & Marmiroli, N. (2013). Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (Solanum lycopersicum L.). *Science of the Total Environment*, 454, 598-603. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.02.047
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L., Harris, E., Robinson, B., & Sizmur, T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159(12), 3269-3282. doi:10.1016/j.envpol.2011.07.023
- Bernardo, M., Lapa, N., Gonçalves, M., Barbosa, R., Mendes, B., Pinto, F., & Gulyurtlu, I. (2010). Toxicity of char residues produced in the co-pyrolysis of different wastes. *Waste Management*, 30(4), 628-635. doi: 10.1016/j.wasman.2009.10.015
- Bird, M. I., Wurster, C. M., de Paula Silva, P. H., Bass, A. M., & De Nys, R. (2011). Algal biochar–production and properties. *Bioresource Technology*, *102*(2), 1886-1891. doi: 10.1016/j.biortech.2010.07.106
- Bouchard, D. C., Lavy, T. L., & Marx, D. B. (1982). Fate of metribuzin, metolachlor, and fluometuron in soil. *Weed Science*, *30*(6), 629-632. doi: 10.1017/S0043174500041333
- Brand, S., Hardi, F., Kim, J., & Suh, D. J. (2014). Effect of heating rate on biomass liquefaction: differences between subcritical water and supercritical ethanol. *Energy*, 68, 420-427. doi: 10.1016/j.energy.2014.02.086
- Brewer, C. E., Unger, R., Schmidt-Rohr, K., & Brown, R. C. (2011). Criteria to select biochars for field studies based on biochar chemical properties. *BioEnergy Research*, 4(4), 312-323. doi:10.1007/s12155-011-9133-7
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, *38*, 68-94.doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048

- Burrows, H. D., Santaballa, J. A., & Steenken, S. (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67(2), 71-108. doi: 10.1016/S1011-1344(02)00277-4
- Camps-Arbestain, M., Amonette, J. E., Singh, B., Wang, T., & Schmidt, H. P. (2015). A Biochar Classification System and Associated Test Methods. In *Biochar for Environmental Management* (pp. 197-226). Routledge.
- Cao, X., Ro, K. S., Chappell, M., Li, Y., & Mao, J. (2010). Chemical structures of swinemanure chars produced under different carbonization conditions investigated by advanced solid-state 13C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. *Energy & Fuels*, 25(1), 388-397. doi:10.1021/ef101342v
- Chen, C., Ma, W., & Zhao, J. (2010). Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4206-4219. doi:10.1039/B921692H
- Chen, N., Huang, Y., Hou, X., Ai, Z., & Zhang, L. (2017). Photochemistry of hydrochar: reactive oxygen species generation and sulfadimidine degradation. *Environmental Science & Technology*, 51(19), 11278-11287. doi: 10.1021/acs.est.7b02740
- Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., & Ren, L. (2014). Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, 164, 47-54. doi:10.1016/j.biortech.2014.04.048
- Cheng, C. H., Lehmann, J., Thies, J. E., Burton, S. D., & Engelhard, M. H. (2006).
 Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, *37*(11), 1477-1488. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.06.022
- Choudhry, G. G., Roof, A. A. M., & Hutzinger, O. (1979). Mechanisms in sensitized photochemistry of environmental chemicals. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2(4), 259-302.doi: 10.1080/02772247909356931
- Collard, F. X., & Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608. doi: 10.1016/j.rser.2014.06.013
- Conti, R., Fabbri, D., Vassura, I., & Ferroni, L. (2016). Comparison of chemical and physical indices of thermal stability of biochars from different biomass by analytical pyrolysis and thermogravimetry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 160-168. doi: 10.1016/j.jaap.2016.10.003

- Dai, Z., Zhang, X., Tang, C., Muhammad, N., Wu, J., Brookes, P. C., & Xu, J. (2016). Potential role of biochars in decreasing soil acidification - A critical review. *Science of the Total Environment*, 581, 601-611. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.169
- Danish, M., Ahmad, T., Hashim, R., Said, N., Akhtar, M. N., Mohamad-Saleh, J., & Sulaiman, O. (2018). Comparison of surface properties of wood biomass activated carbons and their application against rhodamine B and methylene blue dye. *Surfaces* and Interfaces, 11, 1-13.doi: 10.1016/j.surfin.2018.02.001
- Dellinger, B., Lomnicki, S., Khachatryan, L., Maskos, Z., Hall, R. W., Adounkpe, J., ... & Truong, H. (2007).Formation and stabilization of persistent radicals. Proceedings **Combustion** Institute, 31(1), free of the 521-528. doi: 10.1016/j.proci.2006.07.172
- Demirbas, A. (2007). Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(1), 1-18. doi: 10.1016/j.pecs.2006.06.001
- Demir-Cakan, R., Baccile, N., Antonietti, M., & Titirici, M. M. (2009). Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid. *Chemistry of Materials*, 21(3), 484-490. doi: 10.1021/cm802141h
- Donar, Y. O., Bilge, S., Sınağ, A., & Pliekhov, O. (2018). TiO₂/Carbon Materials Derived from Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Highly Efficient, Low- Cost Visible- Light- Driven Photocatalyst. *ChemCatChem*, 10(5), 1134-1139. doi: 10.1002/cctc.201701405
- Donar, Y. O., Çağlar, E., & Sınağ, A. (2016). Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars. *Fuel*, 183, 366-372. doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.108
- Enders, A., & Lehmann, J. (2012). Comparison of wet-digestion and dry-ashing methods for total elemental analysis of biochar. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 43(7), 1042-1052. doi: 10.1080/00103624.2012.656167
- Fang, G., Gao, J., Liu, C., Dionysiou, D. D., Wang, Y., & Zhou, D. (2014). Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: implications to organic contaminant degradation. *Environmental Science & Technology*, 48(3), 1902-1910. doi: 10.1021/es4048126

- Fang, G., Liu, C., Gao, J., Dionysiou, D. D., & Zhou, D. (2015). Manipulation of persistent free radicals in biochar to activate persulfate for contaminant degradation. *Environmental Science* & *Technology*, 49(9), 5645-5653. doi: 10.1021/es5061512
- Fang, G., Liu, C., Wang, Y., Dionysiou, D. D., & Zhou, D. (2017a). Photogeneration of reactive oxygen species from biochar suspension for diethyl *B*: 34-45. phthalate degradation. Applied **Catalysis** Environmental, 214, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.036
- Fang, J., Zhan, L., Ok, Y. S., & Gao, B. (2017b). Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial* and Engineering Chemistry, 57, 15-21. doi: 10.1016/j.jiec.2017.08.026
- Feng, Y., Zhang, S., Wu, K., Qin, J., Cao, Y., & Huang, H. (2017). Numerical investigation of distribution of reaction rate during convective heat transfer with endothermic chemical reaction. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 83, 1-7. doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.12.021
- Fenoll, J., Flores, P., Hellín, P., Martínez, C. M., & Navarro, S. (2012). Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale. *Chemical Engineering Journal*, 204, 54-64. doi: 10.1016/j.cej.2012.07.077
- Fu, H., Liu, H., Mao, J., Chu, W., Li, Q., Alvarez, P. J., ... & Zhu, D. (2015). Photochemistry of dissolved black carbon released from biochar: reactive oxygen species generation and phototransformation. *Environmental Science & Technology*, 50(3), 1218-1226. doi: 10.1021/acs.est.5b04314
- Fuertes, A. B., Arbestain, M. C., Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., Fiol, S., López, R., ... & Macias, F. (2010). Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Soil Research*, 48(7), 618-626. doi: 10.1071/SR10010
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts* and Biorefining, 4(2), 160-177. doi:10.1002/bbb.198
- Galkin, A. A., & Lunin, V. V. E. (2005). Subcritical and supercritical water: a universal medium for chemical reactions. *Russian Chemical Reviews*, 74(1), 21-35. doi: 10.1070/RC2005v074n01ABEH001167

- Gao, P., Yao, D., Qian, Y., Zhong, S., Zhang, L., Xue, G., & Jia, H. (2018). Factors controlling the formation of persistent free radicals in hydrochar during hydrothermal conversion of rice straw. *Environmental Chemistry Letters*, 16(4), 1463-1468. doi: 10.1007/s10311-018-0757-0
- Gao, Y., Wang, X. H., Yang, H. P., & Chen, H. P. (2012). Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose. *Energy*, 42(1), 457-465. doi: 10.1016/j.energy.2012.03.023
- Glaser, B., & Birk, J. J. (2012). State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82, 39-51. doi:10.1016/j.gca.2010.11.029
- Gurtler, J. B., Boateng, A. A., Han, Y., & Douds Jr, D. D. (2014). Inactivation of E. coli O157: H7 in cultivable soil by fast and slow pyrolysis-generated biochar. *Foodborne Pathogens and Disease*, 11(3), 215-223. doi: 10.1089/fpd.2013.1631
- Gómez, N., Rosas, J. G., Cara, J., Martínez, O., Alburquerque, J. A., & Sánchez, M. E. (2014). Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale. *Journal of Cleaner Production*, 120, 181-190. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.10.082
- Hansen, A. M., Kraus, T. E., Pellerin, B. A., Fleck, J. A., Downing, B. D., & Bergamaschi, B. A. (2016). Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. *Limnology and Oceanography*, *61*(3), 1015-1032. doi: 10.1002/lno.10270
- Harvey, O. R., Herbert, B. E., Rhue, R. D., & Kuo, L. J. (2011). Metal interactions at the biochar-water interface: energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry. *Environmental Science & Technology*, 45(13), 5550-5556. doi:10.1021/es104401h
- Haskis, P., Mantzos, N., Hela, D., Patakioutas, G., & Konstantinou, I. (2019). Effect of biochar on the mobility and photodegradation of metribuzin and metabolites in soil–biochar thin-layer chromatography plates. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-18. doi: /10.1080/03067319.2019.1597863
- Heilmann, S. M., Jader, L. R., Sadowsky, M. J., Schendel, F. J., Von Keitz, M. G., & Valentas, K. J. (2011). Hydrothermal carbonization of distiller's grains. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 2526-2533. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.02.022

- Henriksen, T., Svensmark, B., & Juhler, R. K. (2002). Analysis of metribuzin and transformation products in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatographic–tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 957(1), 79-87. doi: 10.1016/S0021-9673(01)01453-4
- Hoekman, S. K., Broch, A., Felix, L., & Farthing, W. (2017). Hydrothermal carbonization (HTC) of loblolly pine using a continuous, reactive twin-screw extruder. *Energy Conversion and Management*, 134, 247-259. doi: 10.1016/j.enconman.2016.12.035
- Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S. H., Antonietti, M., & Titirici, M. M. (2010). Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced Materials*, 22(7), 813-828.doi: 10.1002/adma.200902812
- Hu, Z., Shen, Z., & Yu, J. C. (2017). Converting carbohydrates to carbon-based photocatalysts for environmental treatment. *Environmental Science & Technology*, 51(12), 7076-7083. doi:10.1021/acs.est.7b00118
- Huang, Q., Song, S., Chen, Z., Hu, B., Chen, J., & Wang, X. (2019). Biochar-based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater: state-of-the-art review. *Biochar*, 1(1), 45-73. doi: 10.1007/s42773-019-00006-5
- International Biochar Initiative (IBI) (2015). Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar 6 That Is Used in Soil. Retrieved from https://www.biochar-international.org/wp-

content/uploads/2018/04/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final.pdf

- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high А review. Chemical Engineering Journal, 283, 789-805. porosity: doi: 10.1016/j.cej.2015.08.014
- Jeffery, S., Verheijen, F. G., van der Velde, M., & Bastos, A. C. (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 144(1), 175-187. doi: 10.1016/j.agee.2011.08.015
- Jian, X., Zhuang, X., Li, B., Xu, X., Wei, Z., Song, Y., & Jiang, E. (2018). Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. *Environmental Technology & Innovation*, 10, 27-35. doi: 10.1016/j.eti.2018.01.004

- Jin, H., Sun, E., Xu, Y., Guo, R., Zheng, M., Huang, H., & Zhang, S. (2018). Hydrochar derived from anaerobic solid digestates of swine manure and rice straw: a potential recyclable material. *BioResources*, 13(1), 1019-1034.
- Joseph, S.D., Camps-Arbestain, M., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C.H., Hook, J., van Zwieten, L., Kinber, S., Cowie, A., Singh, P.B., Lehmann, J., Foidl, N., Smernik, R.J., Amonette, J.E. (2010). An investigation into the reactions of biochar in soil. *Australian Journal of Soil Research* 48, 501–515. doi: 10.1071/SR10009
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015a). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378. doi: 10.1016/j.rser.2015.01.050
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015b). Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel. *Energy Conversion and Management*, 105, 746-755. doi: 10.1016/j.enconman.2015.08.031
- Khachatryan, L., Vejerano, E., Lomnicki, S., & Dellinger, B. (2011). Environmentally persistent free radicals (EPFRs). 1. Generation of reactive oxygen species in aqueous solutions. *Environmental Science* & *Technology*, 45(19), 8559-8566. doi: 10.1021/es201309c
- Khushnood, R. A., Ahmad, S., Savi, P., Tulliani, J. M., Giorcelli, M., & Ferro, G. A. (2015). Improvement in electromagnetic interference shielding effectiveness of cement composites using carbonaceous nano/micro inerts. *Construction and Building Materials*, 85, 208-216. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.03.069
- Kjær, J., Olsen, P., Henriksen, T., & Ullum, M. (2005). Leaching of metribuzin metabolites and the associated contamination of sandy a Danish aquifer. Environmental Technology, 39(21), 8374-8381. Science Å doi: 10.1021/es0506758
- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., & Soja, G. (2012). Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 990-1000. doi:10.2134/jeq2011.0070
- Klüpfel, L., Keiluweit, M., Kleber, M., & Sander, M. (2014). Redox properties of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology*, 48(10), 5601-5611. doi: 10.1021/es500906d

- Konstantinou, I. K., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A. (2010). Photochemical Transformation of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: Reaction Pathways and Intermediates. In *Xenobiotics in the Urban Water Cycle* (pp. 179-194). Springer, Dordrecht. doi: 10.1007/978-90-481-3509-7_10
- Konstas, P. S., Konstantinou, I., Petrakis, D., & Albanis, T. (2018a). Development of SrTiO₃ Photocatalysts with Visible Light Response Using Amino Acids as Dopant Sources for the Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Systems. *Catalysts*, 8(11), 528. doi: 10.3390/catal8110528
- Konstas, P. S., Konstantinou, I., Petrakis, D., & Albanis, T. (2018b). Synthesis, Characterization of g-C₃N₄/SrTiO₃ Heterojunctions and Photocatalytic Activity for Organic Pollutants Degradation. *Catalysts*, 8(11), 554. doi: 10.3390/catal8110554
- Kołodyńska, D., Krukowska, J., & Thomas, P. (2016). Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chemical Engineering Journal*, 307, 353-363. doi: 10.1016/j.cej.2016.08.088
- Kotake, T., Kawamoto, H., & Saka, S. (2014). Mechanisms for the formation of monomers and oligomers during the pyrolysis of a softwood lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 309-316..doi:10.1016/j.jaap.2013.11.018
- Krull, E. S., Swanston, C. W., Skjemstad, J. O., & McGowan, J. A. (2006). Importance of charcoal in determining the age and chemistry of organic carbon in surface soils. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 111(G4). doi:10.1029/2006JG000194
- Kumar, S., Masto, R. E., Ram, L. C., Sarkar, P., George, J., & Selvi, V. A. (2013). Biochar preparation from *Parthenium hysterophorus* and its potential use in soil application. *Ecological Engineering*, 55, 67-72. doi: 10.1016/j.ecoleng.2013.02.011
- Kuwagaki, H., & Tamura, K. (1990). Aptitude of wood charcoal to a soil improvement and other non-fuel use. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 25-45.
- Lai, W. Y., Lai, C. M., Ke, G. R., Chung, R. S., Chen, C. T., Cheng, C. H., ... & Chen, C. C. (2013). The effects of woodchip biochar application on crop yield, carbon sequestration and greenhouse gas emissions from soils planted with rice or leaf beet. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(6), 1039-1044. doi: 10.1016/j.jtice.2013.06.028

- Le Brech, Y., Jia, L., Cissé, S., Mauviel, G., Brosse, N., & Dufour, A. (2015). Mechanisms of biomass pyrolysis studied by combining a fixed bed reactor with advanced gas analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 334-346. doi:10.1016/j.jaap.2015.10.013
- Lebrun, M., Miard, F., Renouard, S., Nandillon, R., Scippa, G. S., Morabito, D., & Bourgerie, S. (2018). Effect of Fe-functionalized biochar on toxicity of a technosol contaminated by Pb and As: sorption and phytotoxicity tests. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13. doi:10.1007/s11356-018-3247-9
- Lee, J. W., Hawkins, B., Kidder, M. K., Evans, B. R., Buchanan, A. C., & Day, D. (2016). Characterization of biochars produced from peanut hulls and pine wood with different pyrolysis conditions. *Bioresources and Bioprocessing*, 3(1), 15. doi:10.1186/s40643-016-0092-x
- Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge. Retrieved from https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=gWDABgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1 &dq=Lehmann,+J.,+Joseph,+S.+(Eds),+Biochar+for+environmental+management:+s cience+and+technology.+Earthscan,+London.&ots=tYVtyRHSqV&sig=du23s66XM XUAVjpc0b1ut8RKKSQ&redir_esc=y#v=onepage&q=Lehmann%2C%20J.%2C%20 Joseph%2C%20S.%20(Eds)%2C%20Biochar%20for%20environmental%20manage ment%3A%20science%20and%20technology.%20Earthscan%2C%20London.&f=fal se
- Leng, L., Huang, H., Li, H., Li, J., & Zhou, W. (2019). Biochar stability assessment methods: A review. *Science of the Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.402
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., & Emmerich, K. H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71-106. doi: 10.4155/bfs.10.81
- Lin, T. Y., & Kuo, C. P. (2012). Study of products yield of bagasse and sawdust via slow pyrolysis and iron-catalyze. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 203-209. doi: 10.1016/j.jaap.2012.04.008
- Liu, H., & Guan, L. (2012). Photodegradation of metribuzin by simulated solar light irradiation. In Advanced Materials Research(Vol. 518, pp. 436-439). Trans Tech Publications. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.436

- Liu, P., Liu, Y., Liu, Q., & Liu, J. (2010). Photodegradation mechanism of deltamethrin and fenvalerate. *Journal of Environmental Sciences*, 22(7), 1123-1128. doi: 10.1016/S1001-0742(09)60227-8
- Liu, Y., Yao, S., Wang, Y., Lu, H., Brar, S. K., & Yang, S. (2017). Bio-and hydrochars from rice straw and pig manure: Inter-comparison. *Bioresource Technology*, 235, 332-337. doi: 10.1016/j.biortech.2017.03.103
- Liu, Z., & Balasubramanian, R. (2012). Hydrothermal carbonization of waste biomass for energy generation. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 159-166. doi:10.1016/j.proenv.2012.10.022
- Lu, X., Flora, J. R., & Berge, N. D. (2013). Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology*, 154, 229-239. doi: 10.1016/j.biortech.2013.11.069
- Lu, X., Jordan, B., & Berge, N. D. (2012). Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization: comparison of carbonization products to products from current waste management techniques. *Waste management*, 32(7), 1353-1365. doi: 10.1016/j.wasman.2012.02.012
- Mansour, M., Feicht, E., & Meallier, P. (1989). Improvement of the photostability of selected substances in aqueous medium. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 20(1), 139-147. doi: 10.1080/02772248909357370
- Manyà, J. J. (2012). Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. *Environmental Science & Technology*, 46(15), 7939-7954.doi:10.1021/es301029g
- Mary, G. S., Sugumaran, P., Niveditha, S., Ramalakshmi, B., Ravichandran, P., & Seshadri, S. (2016). Production, characterization and evaluation of biochar from pod (Pisum sativum), leaf (Brassica oleracea) and peel (Citrus sinensis) wastes. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 5(1), 43-53. doi: 10.1007/s40093-016-0116-8
- Maschio, G., Koufopanos, C., & Lucchesi, A. (1992). Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. *Bioresource Technology*, 42(3), 219-231. doi: 10.1016/0960-8524(92)90025-S
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46. doi:10.1016/s0960-8524(01)00118-3

- Missaoui, A., Bostyn, S., Belandria, V., Cagnon, B., Sarh, B., & Gökalp, I. (2017). Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: energy potential and process performances. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *128*, 281-290. doi: 10.1016/j.jaap.2017.09.022
- Mimmo, T., Panzacchi, P., Baratieri, M., Davies, C. A., & Tonon, G. (2014). Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. *Biomass and Bioenergy*, 62, 149-157. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.01.004
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, *20*(3), 848-889. doi: 10.1021/ef0502397
- Molino, A., Donatelli, A., Marino, T., Aloise, A., Rimauro, J., & Iovane, P. (2018).
 Waste tire recycling process for production of steam activated carbon in a pilot plant. *Resources, Conservation and Recycling*, 129, 102-111. doi: 10.1016/j.resconrec.2017.10.023
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., & Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology*, 102(19), 9255-9260. doi: 10.1016/j.biortech.2011.06.099
- Narzari, R., Bordoloi, N., Chutia, R. S., Borkotoki, B., Gogoi, N., Bora, A., & Kataki, R. (2015). Biochar: An Overview on its production, properties and potential benefits. *Biology, Biotechnology and Sustainable Development*, 13-40.
- Niu, J., Shen, Z., Yang, Z., Long, X., & Yu, G. (2006). Quantitative structure– property relationships on photodegradation of polybrominated diphenyl ethers. *Chemosphere*, *64*(4), 658-665. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.10.051
- Nguyen, B. T., Lehmann, J., Kinyangi, J., Smernik, R., Riha, S. J., & Engelhard, M. H. (2008). Long-term black carbon dynamics in cultivated soil. *Biogeochemistry*, 92 (1-2), 163-176. doi: 10.1007/s10533-008-9220-9
- Nunoura, T., Wade, S. R., Bourke, J. P., & Antal, M. J. (2006). Studies of the flash carbonization process. 1. Propagation of the flaming pyrolysis reaction and performance of a catalytic afterburner. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(2), 585-599. doi: 10.1021/ie050854y
- Nzihou, A., Stanmore, B., &Sharrock, P. (2013). A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal. *Energy*, 58, 305-317.doi:10.1016/j.energy.2013.05.057

- Pagnanelli, F., Viggi, C. C., & Toro, L. (2010). Development of new composite biosorbents from olive pomace wastes. *Applied Surface Science*, 256(17), 5492-5497. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.12.146
- Parshetti, G. K., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2013). Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology*, 135, 683-689. doi:10.1016/j.biortech.2012.09.042
- Paz-Ferreiro, J., Lu, H., Fu, S., Méndez, A., & Gascó, G. (2014). Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review. *Solid Earth*, 5(1), 65-75. doi:10.5194/se-5-65-2014
- Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Tosato, M. L., Pramauro, E., & Zerbinati, O. (1990). Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environmental Science & Technology*, 24(10), 1559-1565. doi: 10.1021/es00080a016
- Petrović, J. T., Stojanović, M. D., Milojković, J. V., Petrović, M. S., Šoštarić, T. D., Laušević, M. D., & Mihajlović, M. L. (2016). Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb²⁺ from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 182, 292-300. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.081
- Pinna, M. V., Baronti, S., Miglietta, F., & Pusino, A. (2016). Photooxidation of foramsulfuron: Effects of char substances. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 326, 16-20. doi: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.014
- Pragst, F., Herzler, M., Herre, S., Erxleden B.-T., & Rothe, M., (2001). UV Spectra of Toxic Compounds. Institute of Logal Medicine – Humboldt – University Berlin.
- Qin, Y., Li, G., Gao, Y., Zhang, L., Ok, Y. S., & An, T. (2018). Persistent free radicals in carbon-based materials on transformation of refractory organic contaminants (ROCs) in water: A critical review. *Water Research*, 137, 130-143. doi: 10.1016/j.watres.2018.03.012
- Qin, Y., Zhang, L., & An, T. (2017). Hydrothermal carbon-mediated Fenton-like reaction mechanism in the degradation of alachlor: Direct electron transfer from hydrothermal carbon to Fe (III). ACS Applied Materials & Interfaces, 9(20), 17115-17124.doi:10.1021/acsami.7b03310

- Rabek, J. F. (2012). Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods. Springer Science & Business Media. Retrieved from: https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=0MTrCAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR15 &dq=Photodegradation&ots=UmQLkuwG4v&sig=la5VmX8ms8JdTw6MvYJT1Yyr LRk&redir_esc=y#v=onepage&q=Photodegradation&f=false
- Raschke, U., Werner, G., Wilde, H., & Stottmeister, U. (1998). Photolysis of metribuzin in oxygenated aqueous solutions. *Chemosphere*, 36(8), 1745-1758. doi: 10.1016/S0045-6535(97)10069-8
- Rayment, G. E., & Higginson, F. R. (1992). Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods. Inkata Press Pty Ltd.
- Reddy, P. V. L., & Kim, K. H. (2014). A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 325-335. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.11.036
- Reza, M. T., Rottler, E., Herklotz, L., & Wirth, B. (2015). Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. *Bioresource Technology*, 182, 336-344. doi: 10.1016/j.biortech.2015.02.024
- Richardson, Y., Blin, J., & Julbe, A. (2012). A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: catalytic strategies, process intensification and new concepts. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(6), 765-781. doi:10.1016/j.pecs.2011.12.001
- Ro, K. S., Cantrell, K. B., & Hunt, P. G. (2010). High-temperature pyrolysis of blended animal manures for producing renewable energy and value-added biochar. *Industrial* & Engineering Chemistry Research, 49(20), 10125-10131. doi: 10.1021/ie101155m
- Roberts, K. G., Gloy, B. A., Joseph, S., Scott, N. R., & Lehmann, J. (2009). Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential. *Environmental Science & Technology*, 44(2), 827-833. doi:10.1021/es902266r
- Román, S., Nabais, J. M. V., Laginhas, C., Ledesma, B., & González, J. F. (2012). Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Processing Technology*, *103*, 78-83. doi: 10.1016/j.fuproc.2011.11.009

- Ruan, X., Liu, Y., Wang, G., Frost, R. L., Qian, G., & Tsang, D. C. (2018). Transformation of functional groups and environmentally persistent free radicals in hydrothermal carbonisation of lignin. *Bioresource Technology*, 270, 223-229. doi: 10.1016/j.biortech.2018.09.027
- Sabio, E., Álvarez-Murillo, A., Román, S., & Ledesma, B. (2015). Conversion of tomatopeel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: influence of the processing variables. *Waste Management*, 47, 122-132.doi: 10.1016/j.wasman.2015.04.016
- Sahota, S., Vijay, V. K., Subbarao, P. M. V., Chandra, R., Ghosh, P., Shah, G., ... & Thakur, I. S. (2017). Characterization of leaf waste based biochar for cost effective hydrogen sulphide removal from biogas. *Bioresource Technology*, 250, 635-641. doi: 10.1016/j.biortech.2017.11.093
- Saito, M., & Marumoto, T. (2002). Inoculation with arbuscular mycorrhizal fungi: the status quo in Japan and the future prospects. In *Diversity and Integration in Mycorrhizas* (pp. 273-279). Springer, Dordrecht. doi:10.1007/978-94-017-1284-2_27
- Sakkas, V. A., Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2006). Photochemical Fate of Organic Booster Biocides in the Aquatic Environment. In *Antifouling Paint Biocides* (pp. 171-200). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Sarkhot, D. V., Berhe, A. A., & Ghezzehei, T. A. (2012). Impact of biochar enriched with dairy manure effluent on carbon and nitrogen dynamics. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 1107-1114. doi:10.2134/jeq2011.0123
- Schmidt, M. W., & Noack, A. G. (2000). Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(3), 777-793. doi:10.1029/1999GB001208
- Schmidt, H. P., & Wilson, K. (2014). The 55 uses of biochar. *The Biochar Journal*. Retrieved from: https://www.biochar-journal.org/en/ct/2
- Severy, M. A., Carter, D. J., Palmer, K. D., Eggink, A. J., Chamberlin, C. E., & Jacobson,
 A. E. (2018). Performance and emissions control of commercial-scale biochar production unit. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 34(1), 73-84. doi:10.13031/aea.12375
- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281-2289. doi:10.1016/j.carbon.2009.04.026

- Shahbaz, M., Inayat, A., Patrick, D. O., & Ammar, M. (2017). The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 468-476. doi: 10.1016/j.rser.2017.01.153
- Shi, Y., Zhang, T., Ren, H., Kruse, A., & Cui, R. (2018). Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (VI) and nickel (II) removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 247, 370-379. doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.107
- Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E., & Bol, R. (2009). Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. *CSIRO Land and Water Science Report*, *5*(09), 17-31.
- Song, W., & Guo, M. (2012). Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 138-145. doi: 10.1016/j.jaap.2011.11.018
- Spokas, K. A., Novak, J. M., Stewart, C. E., Cantrell, K. B., Uchimiya, M., DuSaire, M. G., & Ro, K. S. (2011). Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. *Chemosphere*, 85(5), 869-882. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.108
- Steiner, C., Das, K. C., Melear, N., & Lakly, D. (2010). Reducing nitrogen loss during poultry litter composting using biochar. *Journal of Environmental Quality*, 39(4), 1236-1242. doi:10.2134/jeq2009.0337
- Tag, A. T., Duman, G., & Yanik, J. (2018). Influences of feedstock type and process variables on hydrochar properties. *Bioresource Technology*, 250, 337-344. doi: 10.1016/j.biortech.2017.11.058
- Takaya, C. A., Fletcher, L. A., Singh, S., Anyikude, K. U., & Ross, A. B. (2016). Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. *Chemosphere*, 145, 518-527. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.052
- Tan, Z., Lin, C. S., Ji, X., & Rainey, T. J. (2017). Returning biochar to fields: a review. *Applied Soil Ecology*, *116*, 1-11. doi: 10.1016/j.apsoil.2017.03.017
- Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., & Katayama, A. (2013). Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 116(6), 653-659. doi:10.1016/j.jbiosc.2013.05.035
- Taskin, E., de Castro Bueno, C., Allegretta, I., Terzano, R., Rosa, A. H., & Loffredo, E. (2019). Multianalytical characterization of biochar and hydrochar produced from waste biomasses for environmental and agricultural applications. *Chemosphere*. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.204

- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface and distribution area pore size (IUPAC Applied Chemistry, 87(9-10), 1051-1069. Technical Report). Pure and doi: 10.1515/pac-2014-1117
- Titirici, M. M., White, R. J., Falco, C., & Sevilla, M. (2012). Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 6796-6822. doi:10.1039/c2ee21166a
- Trakal, L., Bingöl, D., Pohořelý, M., Hruška, M., & Komárek, M. (2014). Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: engineering implications. *Bioresource Technology*, 171, 442-451. doi:10.1016/j.biortech.2014.08.108
- Truong, H., Lomnicki, S., & Dellinger, B. (2010). Potential for misidentification of environmentally persistent free radicals as molecular pollutants in particulate matter. *Environmental Science* & *Technology*, 44(6), 1933-1939. doi: 10.1021/es902648t
- Tsai, W. T., Lee, M. K., & Chang, Y. M. (2006). Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76(1-2), 230-237. doi: 10.1016/j.jaap.2005.11.007
- Union, E. (2009). Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. Official Journal of the European Union, 5, 2009.
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K. Y., Downie, A., Rust, J., ... & Cowie, A. (2010). Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, 327(1-2), 235-246. doi: 10.1007/s11104-009-0050-x
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., Van der Velde, M., & Diafas, I. (2010). Biochar application to soils. A critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes, and Functions. *European Commission, Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability*.doi: 10.2788/472

- Volpe, M., & Fiori, L. (2017). From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 63-72. doi: 10.1016/j.jaap.2017.02.022
- Volpe, M., Goldfarb, J. L., & Fiori, L. (2017). Hydrothermal carbonization of *Opuntia ficus-indica* cladodes: Role of process parameters on hydrochar properties. *Bioresource Technology*, 247, 310-318. doi:10.1016/j.biortech.2017.09.072
- Wang, T., Camps-Arbestain, M., Hedley, M., & Bishop, P. (2012). Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. *Plant and Soil*, 357(1-2), 173-187. doi: 10.1007/s11104-012-1131-9
- Wang, T., Sun, H., Ren, X., Li, B., & Mao, H. (2018a). Adsorption of heavy metals from aqueous solution by UV-mutant Bacillus subtilis loaded on biochars derived from different stock materials. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 285-292. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.10.039
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G. (2018b). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 223-247. doi:10.1016/j.rser.2018.03.071
- Wang, X., Zhao, J., Yang, Q., Sun, J., Peng, C., Chen, F., ... & Zeng, G. (2017). Evaluating the potential impact of hydrochar on the production of short-chain fatty acid from sludge anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 246, 234-241. doi:10.1016/j.biortech.2017.07.051
- Warnock, D. D., Lehmann, J., Kuyper, T. W., & Rillig, M. C. (2007). Mycorrhizal responses to biochar in soil–concepts and mechanisms. *Plant and Soil*, 300(1-2), 9-20. doi:10.1007/s11104-007-9391-5
- Woolf, D., Amonette, J. E., Street-Perrott, F. A., Lehmann, J., & Joseph, S. (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*, 1, 56. Retrieved from https://www.nature.com/articles/ncomms1053
- Xiao, F., & Pignatello, J. J. (2014). π^+ – π Interactions between (Hetero) aromatic Amine Cations and the Graphitic Surfaces of Pyrogenic Carbonaceous Materials. *Environmental Science & Technology*, 49(2), 906-914. doi: 10.1021/es5043029

- Xu, C., & Lad, N. (2008). Production of Heavy Oils with High Caloric Values by Direct Liquefaction of Woody Biomass in Sub/Near-critical Water. *Energy & Fuels*, 22(1), 635-642. doi: 10.1021/ef700424k
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45(5), 651-671. doi: 10.1016/S0196-8904(03)00177-8
- Yan, W., Perez, S., & Sheng, K. (2017). Upgrading fuel quality of moso bamboo via low temperature thermochemical treatments: dry torrefaction and hydrothermal carbonization. *Fuel*, *196*, 473-480. doi: 10.1016/j.fuel.2017.02.015
- Yan, Y., Ma, X., Cao, W., Zhang, X., Zhou, J., Liu, Q., & Qian, G. (2018). Identifying the reducing capacity of biomass derived hydrochar with different post-treatment methods. *Science of the Total Environment*, 643, 486-495. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.232
- Yang, H. I., Lou, K., Rajapaksha, A. U., Ok, Y. S., Anyia, A. O., & Chang, S. X. (2017). Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(26), 25638-25647. doi: 10.1007/s11356-017-8551-2
- Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M., & Yüksel, M. (2007). Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology*, 88(10), 942-947. doi: 10.1016/j.fuproc.2007.05.002
- Zbair, M., Bottlinger, M., Ainassaari, K., Ojala, S., Stein, O., Keiski, R. L., ... & Brahmi, R. Hydrothermal carbonization of (2018).argan nut shell: functional mesoporous carbon with excellent performance in the adsorption of bisphenol А diuron. Waste and **Biomass** Valorization, 1-20. and doi:10.1007/s1264 9-018-00554 -0
- Zhang, L., Wang, Q., Wang, B., Yang, G., Lucia, L. A., & Chen, J. (2014). Hydrothermal carbonization of corncob residues for hydrochar production. *Energy & Fuels*, 29(2), 872-876.doi: 10.1021/ef502462p
- Zhang, P., Sun, H., Yu, L., & Sun, T. (2013a). Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: impact of structural properties of biochars. *Journal of Hazardous Materials*, 244,217-224. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.11.046
- Zhang, X., Yang, W., & Dong, C. (2013b). Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 19-27.doi:10.1016/j.jaap.2013.09.015

- Zhao, L., Cao, X., Zheng, W., & Kan, Y. (2014). Phosphorus-assisted biomass thermal conversion: reducing carbon loss and improving biochar stability. *PLOS ONE*, 9(12), e115373. doi: 10.1371/journal.pone.0115373
- Zhou, Y., Li, Y., Wan, C., Li, D., & Mao, Z. (2010). Effect of hot water pretreatment severity on the degradation and enzymatic hydrolysis of corn stover. *Transactions of the ASABE*, 53(6), 1929-1934.
- Αντωνοπούλου, Μ. (2013). Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Οργανικών Ρύπων Προτεραιότητας σε Υδατικά Συστήματα. (Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών).
- Βαγενάς, Β. (2003). Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων. Αγρίνιο: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Γιαννοπολίτης, Κ.Ν. (1997). Οδηγός Γεωργικών Φαρμάκων. Αθήνα: Αγρότυπος Α.Ε.
- Γκατζιάνας, Α. (1984). *Βιολογία και καταπολέμηση των ζιζανίων*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Ευσταθίου, Κ.Η. & Χατζηϊωάννου, Θ.Π. (1992). Ενόργανες Τεχνικές Αναλύσεως (Τόμ. Α΄). Αθήνα: Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Καραγιάννης, Μ.Ι., Ευσταθίου, Κ.Η. & Χανιωτάκης, Ν., (Επιμ.) (2005). Αρχές
 Ενόργανης Ανάλυσης (5^η εκδ.). (Μετάφραση από: Skoog, D., Moller, F. & Crouch, S.
 Principals of Instrumental Analysis (5th Ed.)). Αθήνα: Κωσταράκης.
- Καραγιάννης, Μ.Ι. & Ευσταθίου, Κ.Η. (Επιμ.) (2007). Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης (6^η εκδ.). (Μετάφραση από: Skoog, D., Moller, F. & Crouch, S. Principals of Instrumental Analysis (6th Ed.)). Αθήνα: Κωσταράκη.
- Κουγιουμζέλης, Θ.Α., Περιστεράκης, Σ.Γ. (1965). Στοιχεία Φυσικής (Τόμ. Α΄). Αθήνα: Ιδίων.
- Κυριτσάκης, Α.Κ. (1993). Το Ελαιόλαδο: Χημική Σύνθεση, Τεχνολογία, Ποιοτικός Ελεγχος, Βιολογική Αζία (3^η εκδ.). Θεσσαλονίκη: Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις Α.Ε.
- Κωνσταντίνου, Ι. (2000). Μελέτη της Φωτοδιάσπασης και Προσρόφησης Επιλεγμένων Σύγχρονων Ζιζανιοκτόνων σε Υδατικά και Εδαφικά Συστήματα. (Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων).
- Μανωλκίδης, Κ., Μπέζας Κ. (1978). Στοιχεία Ανόργανης Χημείας. Αθήνα: Ιδίων.
- Μεκερίδης, Ε. (2010). Βελτίωση Αντιδιαβρωτικών Ιδιοτήτων Ormosil Επιστρώσεων σε Κράμα Αλουμινίου 2024 – Τ3 με τη Χρήση Νανοδοχείων Ce – Τι Εμπλουτισμένων με Αναστολείς Διάβρωσης. (Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών).

- Μπαλατσούρας, Γ., Αθανασόπουλος, Π., Μασούρας, Θ., & Τάσος, Γ. (2011). Μεταποίηση Φυτικών Προϊόντων. Ο.Ε.Δ.Β. : Αθήνα.
- Μπαϊράμης, Φ. (2018). Σύνθεση Νανοσύνθετων Φωτοκαταλυτών ΤiO₂/g-C₃N₂ με
 Ηλεκτροστατική Ινοποίηση, Χαρακτηρισμός και Φωτοκαταλυτική Δραστικότητα.
 (Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων).
- Παναγιωτίδης, Κ. (2016). Ανάπτυξη Μεθόδου για την Ιη Vivo Ποσοτικοποίηση της Ελεύθερης Ρίζας Υδροξυλίου στους Οργανισμούς. (Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών).
- Ποντίκης, Κ.Α. (1987). Ειδική Δενδροκομία. Αθήνα: Καραμπερόπουλος Α.Ε.
- Τσικαλάς, Π. (1985). Εμπλουτισμός της Εκχυλισμένης Ελαιοπυρήνας με Ανόργανα Θρεπτικά Στοιχεία και Χρησιμοποίησής της σαν Βελτιωτικό Εδάφους. (Διδακτορική Διατριβή, Ανωτάτη Γεωπονική Σχολή Αθηνών)
- Haberle, G. (2010). Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος (2^η εκδ.). Περιστέρι : ΙΩΝ/ΕΥΡΩΠΑΪΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ
- Tyller Miller, G., Jr. (2004). Περιβαλλοντικές Επιστήμες. Περιστέρι: ΙΩΝ