



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**(Φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση υπερθεικών με τη χρήση
του σύνθετου καταλύτη οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος-
περοβσκίτη $\text{LaCu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_3$ για την αποδόμηση του
αντικού φαρμάκου Lamivudine σε υδατικά υποστρώματα**

Ζέρβα Φωτεινή
Χημικός

Μεταπτυχιακή Διατριβή

Ιωάννινα 2025

(Φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση υπερθεικών με τη χρήση του σύνθετου καταλύτη οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος-περοβσκίτη $\text{LaCu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_3$ για την αποδόμηση του αντικού φαρμάκου Lamivudine σε υδατικά υποστρώματα

Ζέρβα Φωτεινή

Χημικός

Μεταπτυχιακή Διατριβή

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΤΡΟΠΗ

Κωνσταντίνου Ιωάννης (Επιβλέπων)

Καθηγητής,
Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Καλαμπούνιας Άγγελος

Καθηγητής,
Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Σαλμάς Κωνσταντίνος

Αναπληρωτής Καθηγητής,
Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης
Υλικών,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «(Φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση υπερθευκών με τη χρήση του σύνθετου καταλύτη οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος-περοβσκίτη $\text{LaCu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_3$ για την αποδόμηση του αντικού φαρμάκου Lamivudine σε υδατικά υποστρώματα» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή, κυρίου Κωνσταντίνου Ιωάννη.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η βελτίωση της (φωτο)καταλυτικής δραστηριότητας του περοβσκίτη $\text{LaCu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_3$ (LCNO) για την ενεργοποίηση των υπερθευκών ανιόντων (PS) και την αποδόμηση του αντικού φαρμάκου Lamivudine (LMV). Για τον σκοπό αυτό, ο LCNO συνδυάζεται με μικρές ποσότητες οξειδωμένου Biochar (BCO), συμβάλλοντας, έτσι, στην κυκλική οικονομία. Ο συνδυασμός αυτός επιδιώκει την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του υλικού, τη μείωση του ενεργειακού του χάσματος και τη σταθεροποίηση του οξειδοαναγωγικού κύκλου των Β-μετάλλων του.

Η απομάκρυνση του συγκεκριμένου αναδυόμενου ρύπου κρίνεται υψίστης σημασίας, καθώς ανιχνεύεται συχνά στις εξόδους των Μ.Ε.Υ.Α.(ιδίως μετά την έξαρση του COVID-19) και καταλήγει στα υδάτινα υποστρώματα, όπου αποδείχθηκε ότι καθίσταται τοξικός για τους υδρόβιους οργανισμούς.

Τα σύνθετα υλικά που προέκυψαν εμφάνισαν αυξημένη (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα για την ενεργοποίηση των PS και την αποδόμηση του LMV σε σύγκριση με τον LCNO και το BCO και υψηλή σταθερότητα. Έτσι, καθίστανται πολλά υποσχόμενα υλικά, καθώς οι προοπτικές τους για μελλοντική εφαρμογή τους στην απομάκρυνση έμμοων ρύπων ή/και στην παραγωγή πράσινων καυσίμων είναι πολυάριθμες.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον Καθηγητή και επιβλέποντα της μεταπτυχιακής μου διατριβής, κύριο Κωνσταντίνου Ιωάννη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος της μεταπτυχιακής διατριβής και την πολύτιμη συμβολή του στην εκπόνηση της με την επιστημονική του καθοδήγηση. Η άμεση ανταπόκριση του σε οποιοδήποτε ζήτημα προέκυπτε καθώς και η διαθεσιμότητα του για συζήτηση και ανάλυση των αποριών μου συνέβαλλαν στην ομαλή ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής διατριβής, ενώ οι διορατικές και εποικοδομητικές συμβουλές και παρατηρήσεις του θα αποτελέσουν εφόδιο για την μελλοντική μου πορεία ως Χημικός.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Καλαμπούνια Άγγελο και τον κύριο Σαλμά Κωνσταντίνο για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην Τριμελή Εξεταστική Επιτροπή της συγκεκριμένης διατριβής και για τις εύστοχες επιστημονικές παρατηρήσεις τους.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους υποψήφιους διδάκτορες και μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας και του εργαστηρίου Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος. Η συνεργασία, η αλληλοστήριξη και οι γόνιμες ανταλλαγές απόψεων συνέβαλαν στον εμπλουτισμό των γνώσεων μου και στην ομαλή εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου διατριβής. Θα ήθελα να εκφράσω ένα ξεχωριστό και μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα, Λύκο Χρήστο, για την άψογη συνεργασία και την πολύτιμη συνεισφορά του στην εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής με την τεκμηριωμένη επιστημονική του γνώση, τη μεταδοτικότητα του, τις εποικοδομητικές του παρατηρήσεις και την αδιάλειπτη προθυμία του για συζήτηση και επίλυση των ζητημάτων που προέκυπταν κατά την πορεία.

Τέλος, οφείλω ένα ευχαριστώ από καρδιάς στους ανθρώπους μου, στην οικογένεια και στους φίλους μου, που αποτελούν πηγή δύναμης και έμπνευσης για μένα. Η αμέριστη στήριξη και η πίστη στις δυνατότητες μου ήταν και είναι η κινητήριος δύναμη για μένα και έπαιξαν καθοριστικό ρόλο και στην εκπόνηση αυτής της μεταπτυχιακής διατριβής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη σύγχρονη εποχή, παρατηρείται μια συνεχώς αυξανόμενη ρύπανση των υδάτινων οικοσυστημάτων λόγω της ραγδαίας εκβιομηχάνισης, της πληθυσμιακής έκρηξης και της αστικοποίησης. Στα υδάτινα υποστρώματα συσσωρεύονται διάφορα είδη ρύπων, με τους αναδυόμενους ρύπους (π.χ. φαρμακευτικές ενώσεις, φυτοφάρμακα, επιφανειοδραστικά, προϊόντα προσωπικής φροντίδας κτλ) να μονοπωλούν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, λόγω της υψηλής τους σταθερότητας και τοξικότητας. Κατά κόρον, οι εν λόγω μικρορύποι εισάγονται στα υδάτινα οικοσυστήματα μέσω των εξόδων των Μ.Ε.Υ.Α., καθώς οι συμβατικές μέθοδοι αντιρρύπανσης που εφαρμόζονται σε αυτές κρίνονται αναποτελεσματικές για την απομάκρυνση τους. Επομένως, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης οικονομικών και «πράσινων» διεργασιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις Μ.Ε.Υ.Α. για την απομάκρυνση των αναδυόμενων ρύπων.

Σε αυτές ανήκουν οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.), οι οποίες βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών, λόγω της αποτελεσματικότητάς τους στην απομάκρυνση των αναδυόμενων ρύπων. Η βασική τους αρχή στηρίζεται στην in-situ παραγωγή δραστικών ειδών υψηλής δραστικότητας και χαμηλής εκλεκτικότητας, όπως οι ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}^\bullet$) και οι θεικές ρίζες ($\text{SO}_4^{\bullet-}$).

Τα τελευταία χρόνια, η (φωτο)ενεργοποίηση των υπερθεικών ανιόντων μπορεί να αποτελέσει μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική στη διαχείριση των αποβλήτων, λόγω της υψηλής σταθερότητας των παραγόμενων θεικών ριζών ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) σε ένα μεγάλο εύρος pH και της χαμηλής τους εκλεκτικότητας. Γενικά, η ενεργοποίησή τους μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση υλικών που περιέχουν κατιόντα στοιχείων μετάπτωσης στη δομή τους και παρουσιάζουν ημιαγωγικές ιδιότητες (όπως οι περοβσκίτες και τα σπινέλια) μέσω των φωτοπαραγόμενων e^-_{CB} αλλά και των ηλεκτρονίων των κατιόντων των μετάλλων μετάπτωσης ($M^n \rightarrow M^{n+1}$).

Άλλη μια κατηγορία υλικών που μπορούν να συμβάλλουν στην ενεργοποίηση των υπερθεικών ανιόντων είναι τα βιοεξανθρακώματα. Πρόκειται για ανθρακικά, πορώδη υλικά που μπορούν να συντεθούν πολύ εύκολα με θερμοχημική αποδόμηση βιομάζας (π.χ. αγροτικά και βιομηχανικά απόβλητα, φλούδες φρούτων, ξύλο, απόβλητα ζώων κτλ.) σε υψηλές θερμοκρασίες και με περιορισμένη ή καθόλου παροχή οξυγόνου, όπως η πυρόλυση, η αεροποίηση και η υδροθερμική ανθρακοποίηση. Η επαναχρησιμοποίηση της βιομάζας συμβάλλει στη διαχείριση των αποβλήτων και μειώνει το κόστος σύνθεσης νέων υλικών, ενισχύοντας την κυκλική οικονομία.

Σε προηγούμενες μελέτες, αποδείχθηκε ότι η μερική υποκατάσταση του Ni από τον Cu στον περοβσκίτη LaNiO_3 αυξάνει τη (φωτο)καταλυτική δραστικότητα του λόγω των περισσότερων κενών οξυγόνου και τη μείωση του ενεργειακού χάσματος E_g . Ωστόσο, παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα όπως μικρή ειδική επιφάνεια και διαφυγή κατιόντων Ni και Cu κατά την εφαρμογή του. Ορισμένες μελέτες προτείνουν τον συνδυασμό του βιοεξανθρακώματος με περοβσκίτες για τη βελτίωση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών τους και την αύξηση της (φωτο)καταλυτικής τους δραστικότητας.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, ο περοβσκίτης συνδυάστηκε με μικρές ποσότητες (2.5, 5.0, 7.5 και 10% κατά μάζα) οξειδωμένου Biochar προς τον σχηματισμό σύνθετων υλικών (x%-BLCNO) με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και αυξημένη σταθερότητα του οξειδοαναγωγικού κύκλου των Β-μετάλλων μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων από το βιοεξανθράκωμα στα Β-μέταλλα του περοβσκίτη. Για τον χαρακτηρισμό των σύνθετων αυτών υλικών, προσδιορίστηκαν οι δομικές, μορφολογικές και οπτικές ιδιότητες τους μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού, ενώ πραγματοποιήθηκαν (φωτο)καταλυτικά πειράματα εργαστηριακής κλίμακας για τη μελέτη της (φωτο)καταλυτικής τους δραστηριότητας στην ενεργοποίηση των PS. Ως ρύπος αναφοράς, χρησιμοποιήθηκε το Lamivudine (LMV) ($C_8H_{11}N_3O_3S$), ένα από τα αντιικά φάρμακα που ανιχνεύεται με τη μεγαλύτερη συχνότητα στις εξόδους των Μ.Ε.Υ.Α. πολλών χωρών (ιδίως μετά την έξαρση του COVID-19). Η σταθερότητα και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του υλικού με τη μεγαλύτερη δραστηριότητα εξετάστηκε μέσω τριών (φωτο)καταλυτικών κύκλων, ενώ ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν τα προϊόντα μετασχηματισμού (TPs) του LMV που προέκυψαν κατά την αποδόμηση του μέσω UHPLC-LTQ-Orbitrap MS/MS.

Μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού (XRD, ATR-FTIR, XPS, DRS, FE-SEM, EDS, Raman) επιβεβαιώθηκε ο επιτυχημένος συνδυασμός του περοβσκίτη με μικρές ποσότητες βιοεξανθρακώματος και οι βελτιστοποιημένες ιδιότητες των σύνθετων υλικών, ενώ προσδιορίστηκαν οι μορφολογικές, δομικές και οπτικές ιδιότητες τους.

Όλες οι διεργασίες αποδόμησης του LMV ακολούθησαν κινητική ψευδο-πρώτης τάξης με εξίσωση $C_t = C_0 e^{-kt}$. Τόσο στην καταλυτική όσο και στη φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση των PS, όλα τα σύνθετα υλικά παρουσίασαν υψηλότερη δραστηριότητα από τον απλό περοβσκίτη και το οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα, αποδεικνύοντας την επιτυχία της σύνθεσης και τα οφέλη της ενίσχυσης του περοβσκίτη με μικρές ποσότητες οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος. Το πιο δραστικό υλικό σε όλες τις περιπτώσεις ήταν το 5%-BLCNO, ενώ η σειρά αύξουσας δραστηριότητας των υλικών τόσο για την καταλυτική όσο και για τη φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση των PS ήταν η εξής:

$$BCO < LCNO < 10\%-BLCNO < 2.5\%-BLCNO < 7.5\%-BLCNO < 5\%-BLCNO$$

Η φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση των PS ήταν πολύ πιο αποδοτική σε σχέση με την καταλυτική ενεργοποίηση, καθώς η ηλιακή ακτινοβολία συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό στην ομογενή ενεργοποίηση των PS. Συνεπώς, επιτεύχθηκε σημαντικά ταχύτερη απομάκρυνση του LMV στην πρώτη περίπτωση (πλήρης αποδόμηση στα 30 min παρουσία του 5%-BLCNO) σε σχέση με τη δεύτερη (πλήρης αποδόμηση στις 4 h παρουσία του 5%-BLCNO).

Εφόσον η φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση των PS παρουσία του 5%-BLCNO εμφάνισε τον υψηλότερο ρυθμό απομάκρυνσης του LMV, στο εν λόγω σύστημα, μελετήθηκαν η διαφυγή ιόντων Ni και Cu, τα δραστικά είδη που συμμετέχουν στην αποδόμηση του LMV, η επίδραση του pH και του υποστρώματος στην φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση

των PS, η σταθερότητα και η επαναχρησιμοποίηση του 5%-BLCNO και ο μηχανισμός αποδόμησης του LMV.

Η ποσότητα των κατιόντων Ni και Cu που εντοπίστηκαν στο διάλυμα μετά από τη (φωτο)ενεργοποίηση ήταν μικρότερη παρουσία του 5%-BLCNO από ότι παρουσία περοβσκίτη, επιτυγχάνοντας έτσι τον περιορισμό της διαφυγής κατιόντων Ni και Cu στο διάλυμα σε έναν βαθμό.

Η συνεισφορά των παραγόμενων δραστικών ειδών στο μηχανισμό αποδόμησης του LMV διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας ουσίες που δρουν ως παγίδες-αποσβεστές δραστικών ειδών (scavengers). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το οξυγόνο απλής κατάστασης ($^1\text{O}_2$) επικρατεί στον μηχανισμό αποδόμησης, ενώ σε αυτόν συμμετέχουν τόσο οι ρίζες υδροξυλίου $\text{HO}^\bullet$ όσο και οι θεικές ρίζες $\text{SO}_4^{\bullet-}$, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με το $^1\text{O}_2$.

Μελετώντας την επίδραση του pH στην παραπάνω διεργασία, παρατηρήθηκε ότι το εν λόγω σύστημα εμφάνισε σταθερότητα σε όξινο ($\text{pH}=4$) ή ουδέτερο pH, ενώ σε αλκαλικό pH ($\text{pH}=10$) σημειώθηκε μια μείωση της δραστηριότητας του υλικού. Για την μελέτη της επίδρασης του υποστρώματος στην συγκεκριμένη διεργασία, εξετάστηκαν τρία διαφορετικά υποστρώματα στα οποία προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα του ρύπου (αστικά λύματα, νερό λίμνης, νερό βρύσης). Παρουσιάστηκε μείωση της αποδόμησης του ρύπου και στα τρία υποστρώματα σε σύγκριση με το υπερκάθαρο νερό, με την μεγαλύτερη μείωση του ρυθμού αποδόμησης στα αστικά λύματα, ενώ την χαμηλότερη μείωση του ρυθμού αποδόμησης παρουσίασε το νερό βρύσης.

Για την εξέταση της σταθερότητας και επαναχρησιμοποίησης του 5%-BLCNO, πραγματοποιήθηκαν τρεις (φωτο)καταλυτικοί κύκλοι. Η δραστηριότητα του μεταξύ αυτών παρουσίασε πολύ μικρή μείωση (13.1% μετά τον πρώτο καταλυτικό κύκλο και μόνο 3.5% μετά τον δεύτερο), αποδεικνύοντας ότι το σύνθετο υλικό παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για τουλάχιστον τρεις καταλυτικούς κύκλους, με αμελητέες αλλαγές στη δραστηριότητα του.

Τα προϊόντα μετασχηματισμού του LMV που προέκυψαν ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματομετρία μάζας υψηλής ακρίβειας και διακριτικής ικανότητας (UHPLC-LTQ-ORBITRAP). Πιο συγκεκριμένα, εντοπίστηκαν τρία αντιπροσωπευτικά προϊόντα μετασχηματισμού, δύο εκ των οποίων αποδομήθηκαν πλήρως στα 60 min. Με βάση τη χημική δομή των προϊόντων μετασχηματισμού και τα εξελικτικά τους προφίλ, προτάθηκαν τα πιθανά μονοπάτια αποδόμησης του LMV. Το πρώτο μονοπάτι περιλαμβάνει την οξείδωση του LMV στο άτομο του θείου, σχάση του δεσμού C-N μεταξύ των δύο δακτυλίων και αφυδάτωση, ενώ το δεύτερο περιλαμβάνει σχάση του δεσμού C-N.

Συμπερασματικά, επιτεύχθηκε η σύνθεση υλικών, συνδυάζοντας μικρές ποσότητες BCO με LCNO, τα οποία εμφανίζουν αυξημένη (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα για την ενεργοποίηση των PS σε σχέση με το LCNO και χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα E_g ,

ενώ τα Β-μέταλλα τους παρουσιάζουν πιο σταθερό οξειδοαναγωγικό κύκλο, περιορίζοντας έτσι το metal leaching σε σχέση με το LCNO.

ABSTRACT

In recent years, there is an increasing water pollution due to rapid industrialization, population overgrowth and urbanization. Among the various pollutants detected in the water matrices, there has been a growing interest in a wide variety of compounds called “emerging contaminants” (ECs) (e.g. pharmaceutical compounds, pesticides, surfactants, personal care products, etc.), due to their high stability and toxicity. These are introduced into aquatic ecosystems mainly through wastewater treatment plant effluents, as conventional anti-pollution methods applied in WWTPs are considered ineffective for their removal, due to their chemical properties. Therefore, there is an urgent need to develop low-cost and environmentally friendly methodologies that have the potential to be used in WWTPs for the effective removal of ECs.

Advanced oxidation processes (AOPs) have attracted significant research interest in recent decades as they have proven to be highly effective in removing organic pollutants from water. This removal is based on the in-situ generation of reactive species such as hydroxyl ($\text{HO}^\bullet$) and sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) radicals.

Lately, a promising alternative in the field of wastewater treatment is the heterogenous (photo)catalysis for the activation of PS, due to the high stability in a wide pH range and non-selectivity of the forming sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) radicals. In particular, the use of materials that contain transition metal cations in their structure and have semiconducting properties, such as perovskites and spinels, is appealing in this field as they can achieve PS activation by utilizing both e^-_{CB} and electrons from the transition metal cations ($\text{M}^n \rightarrow \text{M}^{n+1}$).

Another class of materials that can act as PS/PMS activators are biochars. These carbonaceous, porous materials can be easily synthesized through thermochemical degradation processes of biomass (e.g., agricultural and industrial wastes, wood materials, sludge, animal residue, fruit peel, and other wastes) under high temperature and under oxygen-deficient conditions (e.g., pyrolysis, gasification and hydrothermal carbonization). Additionally, the reutilization of waste contributes to the optimization of the waste management system and minimizes the cost of developing new products, adding to the circular economy.

In previous studies, it was demonstrated that the partial substitution of Ni in by Cu in LaNiO_3 can increase the photocatalytic and PS activation properties of the perovskite due to the introduction of oxygen vacancies and narrowing of the E_g . However, there are still challenges regarding the optimization of the synthesized $\text{LaCu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_3$ (LCNO) such as poor surface area and metal leaching. A small number of studies have suggested that combining biochar with lanthanum perovskites is a viable approach for increasing the (photo)catalytic efficiency of these materials.

Therefore, in the present work, LCNO was combined with low amounts (2.5, 5.0, 7.5, and 10%) of oxidized biochar (BCO) in an attempt to fabricate perovskite-based materials (x%-BLCNO) with a higher surface area and stabilized B-metal redox cycle

due to the electron transport capabilities of biochar. The structure, morphology and optical properties of the synthesized materials were investigated by a number of different characterization techniques. Furthermore, their performance as (photo)catalytic PS activators was investigated through lab-scale experiments conducted in the presence or absence of simulated solar light. The recyclability of the most efficient materials was also studied through three consecutive catalytic cycles (CC), while the three most representative transformation products of LMV were detected and tentatively identified through ultra-high performance liquid chromatography coupled with high resolution mass spectrometry (UHPLC-LTQ-Orbitrap MS/MS).

Lamivudine (LMV) ($C_8H_{11}N_3O_3S$) was used as a model EC in this study, as it is one of the most frequently detected antiviral drugs (especially after the outburst of COVID-19), in WWTP effluents in many countries. Additionally, it is reported to be highly toxic to aquatic organisms such as fish and daphnids. Therefore, the efficient removal of LMV is crucial for aquatic ecosystems.

The efficient combination of the perovskite with low amounts of oxidized biochar and the optimized properties of the composite materials were investigated through various characterization techniques (XRD, ATR-FTIR, XPS, DRS, FE-SEM, EDS, Raman), while their morphological, structural and optical properties were determined.

All degradation processes followed pseudo-first order kinetics according to the equation $C_t = C_0 e^{-kt}$. All the composites achieved slightly faster removal kinetics compared to LCNO, suggesting that the coupling of BCO with the perovskite is indeed beneficial. 5.0%-BLCNO demonstrated the highest performance of all composites, while the order of increasing activity of the materials for both catalytic and photocatalytic activation of PS was:

$$BCO < LCNO < 10\%-BLCNO < 2.5\%-BLCNO < 7.5\%-BLCNO < 5\%-BLCNO$$

The presence of simulated solar light significantly enhanced the removal rate of LMV compared to simple catalytic PS activation, achieving similar results within only 30 min. Therefore, the most efficient activation process was the photocatalytic activation of PS using 5%-BLCNO as a (photo)catalyst, achieving the fastest removal of LMV. The metal leaching, the contribution of $HO^\bullet$, $SO_4^{\bullet-}$, and singlet oxygen (1O_2) to the degradation of LMV, the reusability of 5.0%-BLCNO and the degradation mechanism of LMV were further investigated at this system.

Interestingly, the concentrations of leached Cu and Ni cations in the case of LCNO were slightly higher than those determined for 5.0%-BLCNO, indicating that the biochar-perovskite composite limited this challenging issue to an extent.

The contribution of $HO^\bullet$, $SO_4^{\bullet-}$, and singlet oxygen (1O_2) to the degradation of LMV was investigated through scavenging experiments, leading to the conclusion that the degradation mechanism is dominated by 1O_2 . Hydroxyl radicals $HO^\bullet$ and sulfate radicals $SO_4^{\bullet-}$ also contribute to it, but to a smaller degree than singlet oxygen 1O_2 .

5.0%-BLCNO demonstrates notable stability in both acidic (pH =4) and neutral pH, whereas its performance decreases in alkaline conditions (pH =10). The application of the hybrid method using 5.0%-BLCNO in different aqueous matrices spiked with LMV resulted in inhibited removal of the antiviral. The slowest kinetics occurred when municipal WW was used, followed by lake water and tap water.

The reusability of 5.0%-BLCNO was studied in three consecutive catalytic cycles CC. The (photo)catalytic activity of the composite material is decreased by 13.1 % after the first CC and only by 3.5% after the second. Based on these observations, it appears that 5.0%-BLCNO is a rather stable material and can be used repeatedly for at least three CC with insignificant changes in its performance.

Three representative TPs of LMV were detected via UHPLC-LTQ-Orbitrap MS/MS. The evolutionary profiles of the tentatively identified TPs of LMV indicate the total removal of the two of them at 60 min. Two possible transformation pathways can be proposed for LMV according to the tentatively identified structure and the evolutionary profiles of TP1, TP2 and TP3. In the first pathway, LMV appears to undergo oxidation on the sulfur atom, elimination of the C-N bond between the two rings and dehydration, while, in the second pathway, the C-N bond is eliminated.

In conclusion, the synthesis of the composite materials was achieved by combining small amounts of BCO with LCNO. These composite materials exhibit increased (photo)catalytic activity for the activation of PS compared to LCNO, increased specific surface area and lower energy gap. The composite material with the best (photo)catalytic activity appeared to be 5%-BLCNO, which exhibits high stability and reusability, features that imply viable materials that have the potential to be used in various sustainable applications.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	9
1. Υδάτινα περιβαλλοντικά υποστρώματα και ρύπανση	1
1.1. Σημασία του νερού	1
1.2. Ρύπανση υδάτων	3
1.2.1. Αναδυόμενοι ρύποι	4
1.2.2. Φαρμακευτικές ενώσεις ως αναδυόμενοι ρύποι	6
1.2.3. Αντικές φαρμακευτικές ενώσεις	7
1.2.4. Lamivudine	10
2. Μέθοδοι αντιρρύπανσης	12
2.1. Συμβατικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης	12
2.2. Εφαρμογή Συμβατικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης στις Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (Μ.Ε.Υ.Α.)	13
2.3. Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης(Π.Ο.Μ.Α.)	13
2.3.1. Κατηγορίες ΠΟΜΑ	14
2.3.2. Πλεονεκτήματα Π.Ο.Μ.Α.	16
2.3.3. Μειονεκτήματα Π.Ο.Μ.Α.	17
2.4. Προηγμένες Οξειδωτικές Διεργασίες Αντιρρύπανσης που βασίζονται στις ρίζες υδροξυλίου (•OH-Π.Ο.Μ.Α.)	17
2.4.1. Μηχανισμός αντίδρασης •OH με οργανικές ενώσεις	18
3. Φωτοκατάλυση	19
3.1. Στάδια φωτοκατάλυσης.....	20
3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση	21
3.2.1. Η επίδραση του pH	21
3.2.2. Η επίδραση της θερμοκρασίας.....	22
3.2.3. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου	22
3.2.4. Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη	22
3.2.5. Η επίδραση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και του χρόνου ακτινοβολήσης.....	23

3.2.6.	Η επίδραση του διαθέσιμου οξυγόνου.....	23
3.2.7.	Η επίδραση οξειδωτικών	23
3.2.8.	Η επίδραση παρουσίας ιόντων	24
3.3.	Φωτοκαταλυτικά υλικά	25
3.3.1.	TiO ₂ ως φωτοκαταλύτης	26
3.4.	Κινητική φωτοκατάλυσης	27
3.5.	Απόδοση φωτοκατάλυσης	28
3.6.	Εφαρμογές φωτοκατάλυσης.....	28
3.7.	Πλεονεκτήματα φωτοκατάλυσης	29
3.9.	Μειονεκτήματα φωτοκατάλυσης	30
4.	Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης που βασίζονται στις θεικές ρίζες (SO ₄ ^{•-} -ΠΟΜΑ)	31
4.1.	Ενεργοποίηση των PS.....	32
4.1.1.	Ενεργοποίηση μέσω θερμότητας.....	33
4.1.2.	Ενεργοποίηση μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας	33
4.1.3.	Ενεργοποίηση μέσω υπερήχων	34
4.1.4.	Ενεργοποίηση μέσω μετάλλου μετάπτωσης.....	34
4.1.5.	Ενεργοποίηση μέσω μορφών άνθρακα	35
4.1.6.	Ενεργοποίηση με συνδυασμό συστημάτων	36
4.2.	Μηχανισμός αντίδρασης των θεικών ριζών SO ₄ ^{•-} με τους οργανικούς ρύπους	36
4.3.	Παράμετροι που επηρεάζουν τις SO ₄ ^{•-} -Π.Ο.Μ.Α.	37
4.4.	Εφαρμογές SO ₄ ^{•-} -Π.Ο.Μ.Α.	38
5.	Περοβσκίτες	40
5.1.	Δομή περοβσκιτών	40
5.2.	Ιδιότητες περοβσκιτών.....	40
5.3.	Οι περοβσκίτες ως φωτοκαταλύτες	41
5.4.	Οι περοβσκίτες ως καταλύτες για την ενεργοποίηση των PS.....	42
6.	Βιοξανθράκωμα (Biochar).....	44
7.	Σκοπός-Αντικείμενο της έρευνας	48
8.	Πειραματικό Μέρος	51
8.1.	Αντιδραστήρια-Υλικά-Πρότυπες Ενώσεις-Διαλύτες	51

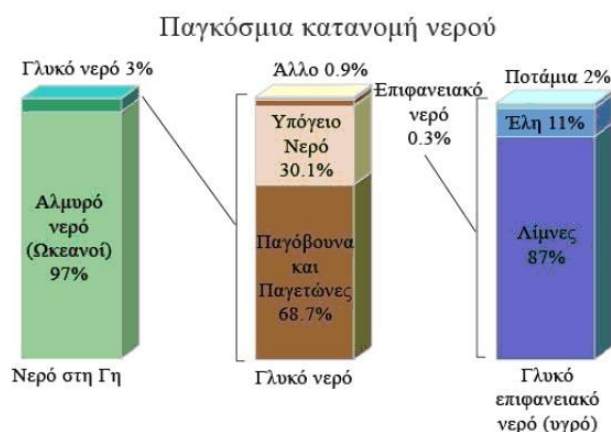
8.1.1.	Αντιδραστήρια-Υλικά	51
8.1.2.	Πρότυπες Ενώσεις	52
8.1.3.	Διαλύτες	52
8.2.	Σκεύη-Συσκευές-Όργανα	53
8.2.1.	Σκεύη	53
8.2.2.	Συσκευές.....	53
8.2.3.	Όργανα	54
8.3.	Συνθετική πορεία των υλικών LCNO και x%-BLCNO	55
8.3.1.	Συνθετική πορεία των περοβσκιτικών υλικών LCNO.....	55
8.3.2.	Πειραματική διαδικασία οξείδωσης του βιοεξανθρακώματος	56
8.3.3.	Συνθετική πορεία σύνθετων υλικών x%-BLCNO	56
8.4.	Τεχνικές χαρακτηρισμού των πρόδρομων και των σύνθετων υλικών	57
8.4.1.	Περίθλαση ακτινών X(X-ray Diffraction, XRD).....	58
8.4.2.	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – Εκπομπής Πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)	58
8.4.3.	Φασματοσκοπία Ακτινών X Διασποράς Ενέργειας (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS).....	59
8.4.4.	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα – Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης (Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR- FTIR).....	59
8.4.5.	Φασματοσκοπία Raman.....	60
8.4.6.	Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS).....	60
8.5.	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης διαλυμένων κατιόντων νικελίου και χαλκού	62
8.6.	Καταλυτική ενεργοποίηση των PS για την αποδόμηση του LMV	63
8.7.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση του LMV παρουσία PS.....	64
8.8.	Επίδραση του pH και του υποστρώματος στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του LMV παρουσία 5%-BLCNO και PS	65
8.9.	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση του LMV παρουσία 5%-BLCNO, PS και αποσβεστών (scavengers)	66
8.10.	Επαναχρησιμοποίηση και σταθερότητα του βέλτιστου σύνθετου καταλυτικού υλικού	66
8.11.	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του LMV με την τεχνική HPLC	67

8.12.	Προσυγκέντρωση δειγμάτων με εκχύλιση στερεάς φάσης(Solid Phase Extraction,SPE)	68
8.13.	Ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού του LMV με UHPLC-LTQ-Orbitrap MS.....	69
9.	Αποτελέσματα-Συζήτηση	72
9.1.	Χαρακτηρισμός των σύνθετων υλικών	72
9.1.1.	Περίθλαση ακτίνων X(X-ray Diffraction, XRD).....	72
9.1.2.	Φασματοσκοπία Raman.....	74
9.1.3.	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση(Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR- FTIR)	75
9.1.4.	Μικροσκοπία Σάρωσης Ηλεκτρονίων(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM).....	76
9.1.5.	Φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS).....	79
9.1.6.	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).....	80
9.1.7.	Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης(Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS).....	83
9.2.	(Φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση των PS παρουσία x%-LCNO για την αποδόμηση του LMV.....	83
9.2.1.	Καταλυτική ενεργοποίηση PS παρουσία x%-LCNO	84
9.2.2.	Φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση PS παρουσία x%-LCNO για την αποδόμηση του LMV.....	86
9.3.	Διαφυγή ιόντων Ni^{3+} και Cu^{2+} στο διάλυμα μετά τη (φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση των PS παρουσία 5%-BLCNO	88
9.4.	Επίδραση του pH και του υποστρώματος στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του LMV παρουσία 5%-BLCNO και PS	89
9.5.	Μελέτη των δραστικών ειδών που συνεισφέρουν στην αποδόμηση του LMV στα υβριδικά πειράματα με 5%-BLCNO ως (φωτο)καταλύτη	90
9.6.	Επαναχρησιμοποίηση και σταθερότητα του (φωτο)καταλύτη 5%-BLCNO	93
9.7.	Ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του LMV.....	95
10.	Συμπεράσματα	99
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		103

1. Υδάτινα περιβαλλοντικά υποστρώματα και ρύπανση

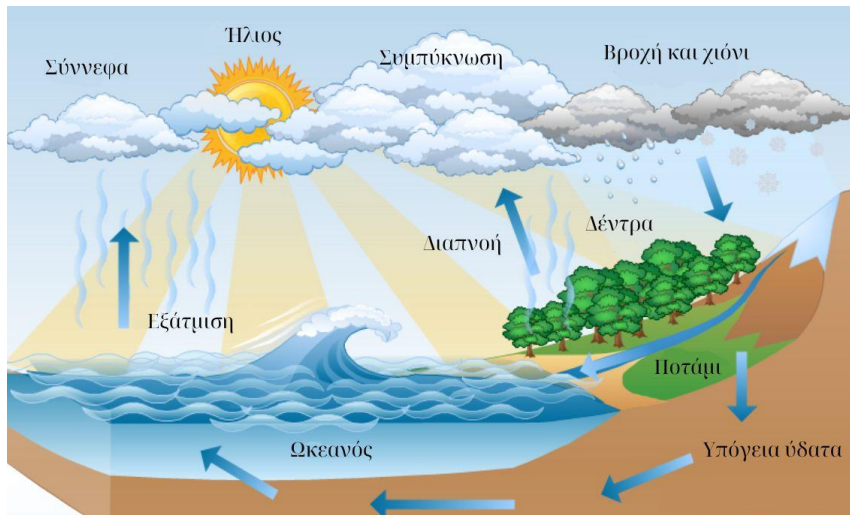
1.1. Σημασία του νερού

Το νερό είναι αναντικατάστατος παράγοντας για τη διατήρηση της οικολογικής ισορροπίας στον πλανήτη και βασικό συστατικό όλων των μορφών της ζωής. Καλύπτει σχεδόν το 71% της επιφάνειας της Γης, ενώ λιγότερο από το 1% είναι άμεσα διαθέσιμο για ανθρώπινη χρήση. Από το συνολικό νερό που καλύπτει τη Γη, το 97% αποτελεί το θαλασσινό νερό, ενώ το 3% αποτελεί το γλυκό νερό. Το 79% του γλυκού νερού βρίσκεται δεσμευμένο υπό μορφή πάγου, ενώ το υπόλοιπο διαθέσιμο γλυκό νερό αποτελούν τα υπόγεια ύδατα (20%) και τα επιφανειακά ύδατα (1%) (Chaplin, 2001; Igor Shiklamonov, 1993).



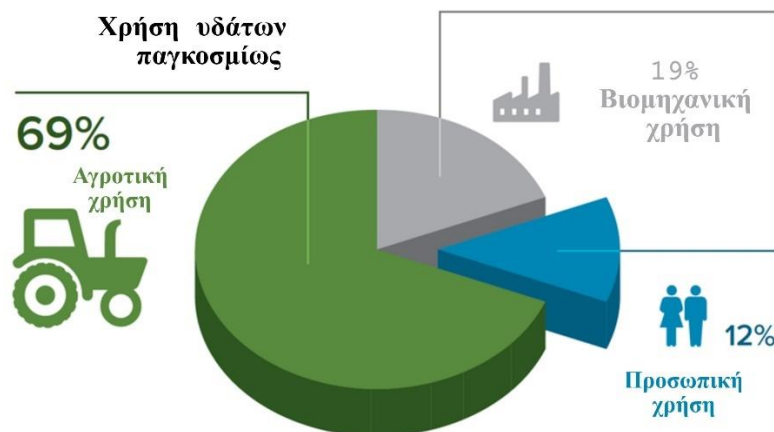
Διάγραμμα 1. Παγκόσμια κατανομή των υδάτων στην Γη (Igor Shiklamonov, 1993).

Μέσω του υδρολογικού κύκλου, τα διάφορα υδάτινα υποστρώματα συνδέονται και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (Henshaw et al., 2000; D. Yang et al., 2021). Το νερό συντηρεί τα υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα, διατηρώντας τη βιοποικιλότητα, καθώς οι απλούστεροι οργανισμοί ζουν, αναπτύσσονται και πολλαπλασιάζονται σχεδόν αποκλειστικά μέσα στο νερό, ενώ για τους πιο σύνθετους αποτελεί βασικό συστατικό για τον σχηματισμό βιολογικών υγρών και την επιτέλεση βασικών λειτουργιών (L. Lin et al., 2022; Westall & Brack, 2018). Ακόμη, λειτουργεί σαν ρυθμιστής του κλίματος, απορροφώντας θερμότητα και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ μέσω του υδρολογικού κύκλου καθορίζει τις καιρικές συνθήκες και την κατανομή της βλάστησης (Brocca et al., 2024; X. Wang & Liu, 2023).



Εικόνα 1. Ο υδρολογικός κύκλος (Hydrological cycle , n.d.)

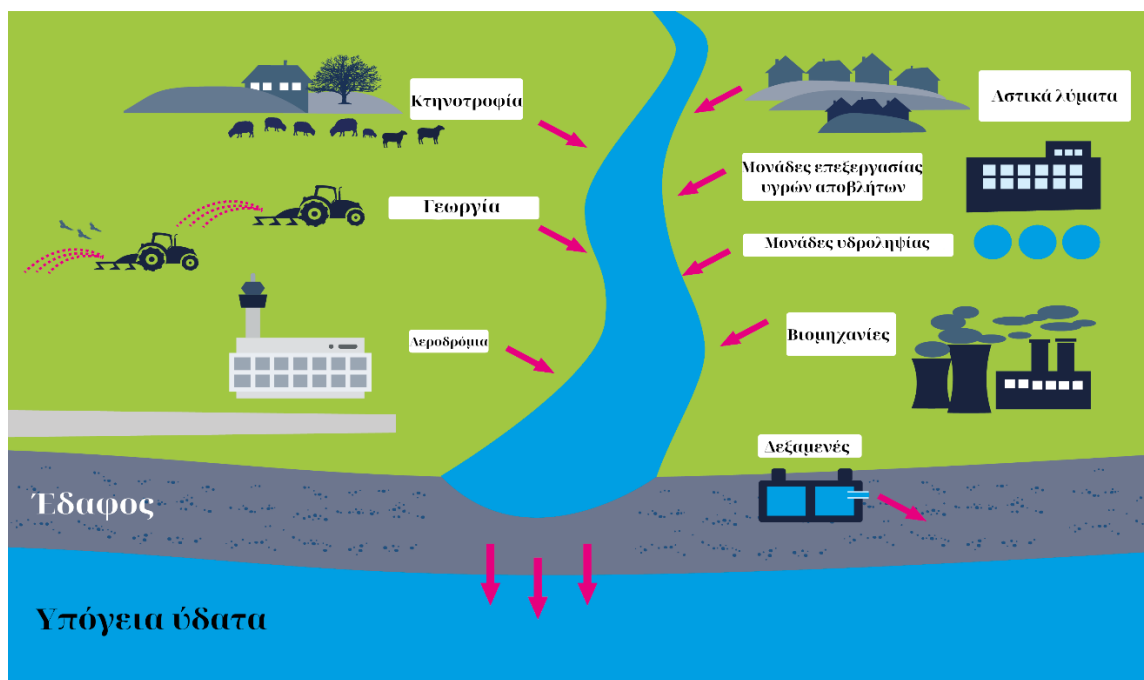
Παράλληλα, είναι απαραίτητο για διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η γεωργία, η βιομηχανία και η παραγωγή ενέργειας. Πάνω από το 70% του γλυκού νερού χρησιμοποιείται για γεωργικούς σκοπούς, ενώ το υπόλοιπο καλύπτει βιομηχανικές και οικιακές ανάγκες (“Water Cycle Changes,” 2023).



Διάγραμμα 2. Χρήση των υδάτων παγκοσμίως

1.2. Ρύπανση υδάτων

Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται μία ολοένα αυξανόμενη υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων. Η ταχεία εκβιομηχάνιση, η πληθυσμιακή έκρηξη και η συσσώρευση μεγάλου αριθμού των ανθρώπων στα αστικά κέντρα έχουν σαν αποτέλεσμα τη διάχυση μεγάλου όγκου ρύπων στα αστικά απόβλητα, εκ των οποίων ένα μεγάλο μέρος καταλήγει και στις υδάτινες απορροές, έχοντας σημαντικές επιπτώσεις τόσο στα διάφορα οικοσυστήματα όσο και στην ανθρώπινη υγεία (Ali et al., 2023; X. Li et al., 2020).



Εικόνα 2. Κύριες πηγές ρύπανσης των υδάτων (Water, n.d.)

Οι πιο κοινοί ρύποι που εντοπίζονται στα υδάτινα υποστρώματα είναι ανόργανες χημικές ενώσεις (βαρέα μέταλλα, φθόριο, νιτρικά ανιόντα κ.α.) και οργανικές χημικές ενώσεις, όπως βαφές και χρωστικές, φυτοφάρμακα, φαρμακευτικά προϊόντα, οργανοχλωριωμένες ενώσεις, προϊόντα προσωπικής φροντίδας (Personal Care Products, PCPs), πετρελαιοειδή και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) (Bilal et al., 2019; Prajapati et al., 2023). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά κάποια παραδείγματα ρύπων που εντοπίζονται με μεγάλη συχνότητα στα υδάτινα υποστρώματα, η πηγή προέλευσης τους και οι επιπτώσεις που μπορεί να έχουν δυνητικά στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία.

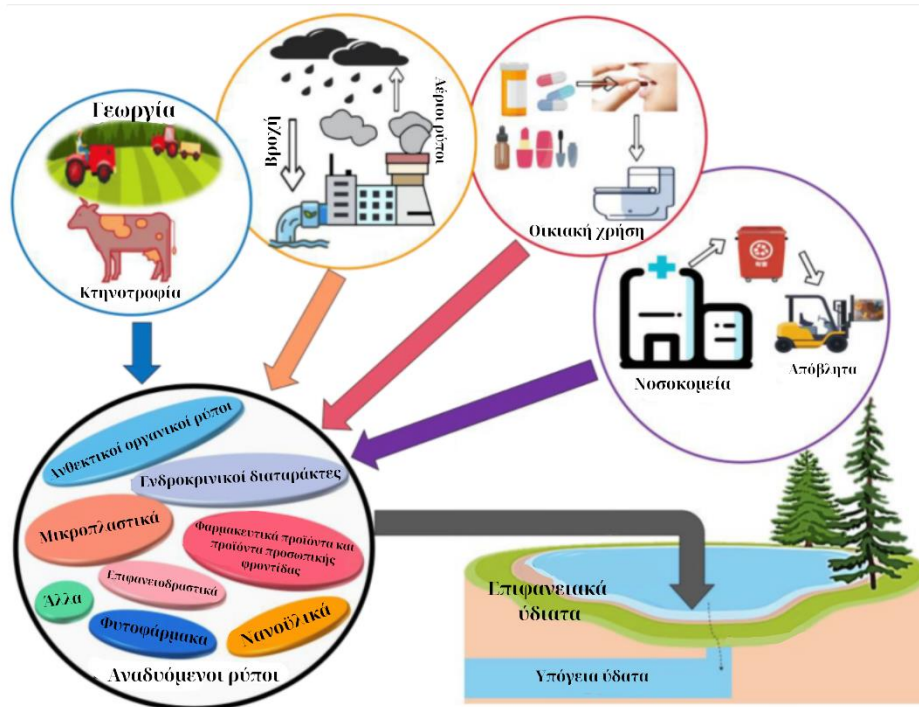
Πίνακας 1. Παραδείγματα ρύπων που συσσωρεύονται στα υδάτινα υποστρώματα, η πιθανή προέλευσή τους και οι δυνητικές επιπτώσεις τους

Ρύπος	Πηγή	Επιπτώσεις	Αναφορά
Βαρέα Μέταλλα(π.χ. μόλυβδος, υδράργυρος)	Βιομηχανικά απόβλητα, μεταλλευτικές δραστηριότητες	Νευροτοξικότητα, καρκινογένεση	(Nawaz et al., 2023)
Νιτρικά ιόντα	Λιπάσματα, γεωργικές απορροές	Ευτροφισμός, κίνδυνος μεθαιμοσφαιριναιμίας	(Nawaz et al., 2023)
Χλωριούχα	Βιομηχανικά απόβλητα	Αύξηση αλατότητας, καταστροφή υδρόβιας χλωρίδας	(Nawaz et al., 2023)
Φυτοφάρμακα	Γεωργικές δραστηριότητες	Τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς, ενδοκρινικές διαταραχές	(Ojha & Tiwary, 2021)
Μικροπλαστικά	Αστικά λύματα, βιομηχανικά απόβλητα	Βιοσυσσώρευση στην τροφική αλυσίδα, τοξικότητα σε θαλάσσια ζώα	(Babuji et al., 2023)
Φαρμακευτικές ενώσεις	Αστικά και νοσοκομειακά απόβλητα	Ανάπτυξη ανθεκτικότητας σε αυτά, τοξικότητα σε μικροοργανισμούς	(Babuji et al., 2023)
PFAS	Αστικά και βιομηχανικά απόβλητα	Ενδοκρινικές διαταραχές, καρκινογένεση	(Babuji et al., 2023)

1.2.1. Αναδυόμενοι ρύποι

Μια ευρεία κατηγορία ρύπων, οι αναδυόμενοι ρύποι (Emerging Contaminants, ECs), έχει μονοπωλήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, λόγω των ενδεχόμενων επιπτώσεών τους τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στο περιβάλλον(Kumar et al., 2022; Picinini-Zambelli et al., 2025). Πολλοί από αυτούς τους αναδυόμενους ρύπους δεν έχουν οριοθετηθεί βάσει της εθνικής ή διεθνούς νομοθεσίας(Das et al., 2024; X. Li et al., 2024). Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται οι φαρμακευτικές ενώσεις, τα φυτοφάρμακα, οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine-Disrupting Chemicals, EDCs), τα PCPs, οι πλαστικοποιητές, διάφορα επιφανειοδραστικά και οι φθαλικές ενώσεις(X. Li et al., 2024; Mishra et al., 2023).

Οι αναδυόμενοι ρύποι προέρχονται κυρίως από αστικά, βιομηχανικά και νοσοκομειακά απόβλητα, καθώς και από τη γεωργία και καταλήγουν στα υδάτινα υποστρώματα (π.χ. επιφανειακά και υπόγεια ύδατα). Κατά συνέπεια οι ενώσεις αυτές δύνανται να εισέλθουν και σε συστήματα ύδρευσης και άρδευσης, απειλώντας το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία(Bilal et al., 2019).



Εικόνα 3. Παραδείγματα αναδεδόμενων ρύπων και η προέλευσή τους (Dong et al., 2023)

Οι συγκεντρώσεις των αναδεδόμενων ρύπων στα υδάτινα υποστρώματα διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του ρύπου, την πηγή εισόδου του, την περιοχή και τον τύπο του υδάτινου υποστρώματος. Συνήθως, οι συγκεντρώσεις τους είναι πολύ χαμηλές (ng/L), με σοβαρές, ωστόσο, επιπτώσεις στην υγεία και στο περιβάλλον (Prajapati et al., 2023; Semeijian et al., 2023). Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα αναδεδόμενων ρύπων με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στις οποίες ανιχνεύθηκαν σε υδάτινα υποστρώματα διαφόρων χωρών παγκοσμίως.

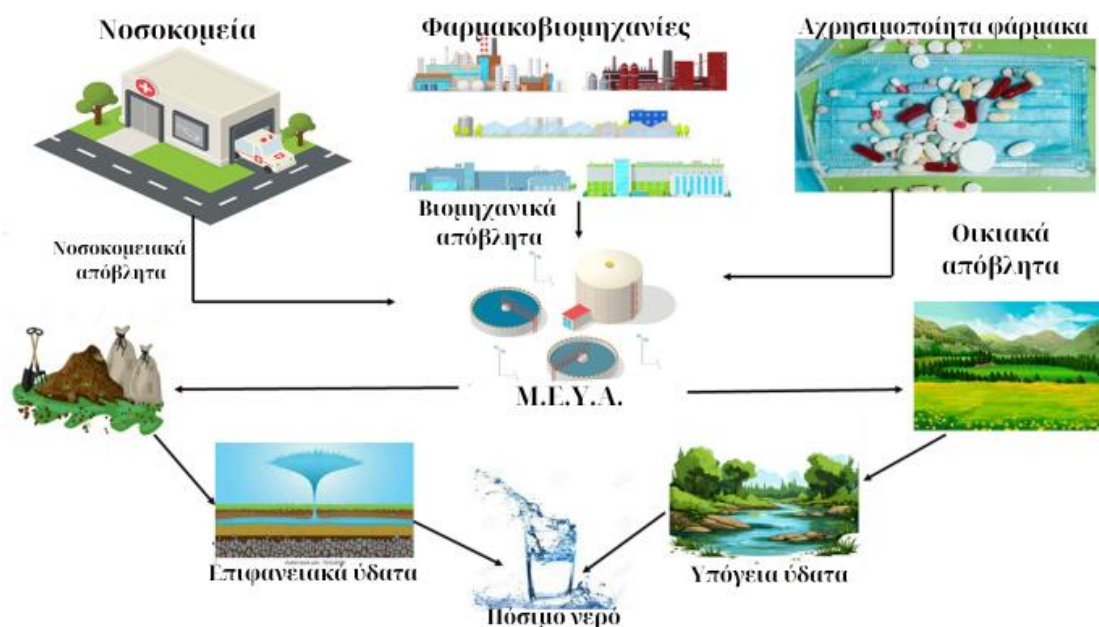
Πίνακας 2. Παραδείγματα συγκεντρώσεων αναδεδόμενων ρύπων σε υδάτινα υποστρώματα παγκοσμίως

Αναδεδόμενος Ρύπος	Συγκέντρωση (ng/L)	Χώρα	Αναφορά
Φυτοφάρμακα (Ατραζίνη)	8.7-64.8	Χερσόνησος Liaodong, Κίνα	(Jari et al., 2022)
Αντιβιοτικά (Αμοξικιλίνη)	158.3-4107	Ποταμός Sebou, Μαρόκο	(Jari et al., 2022)
Φαρμακευτικά προϊόντα (Ιβουπροφαίνη)	326.1-2094.4	Σαντορίνη, Ελλάδα	(Ortúzar et al., 2022a)
PFBS, PFOA, PFBA	28.3-393.3	Qingdao, Κίνα	(G. Lu et al., 2022)

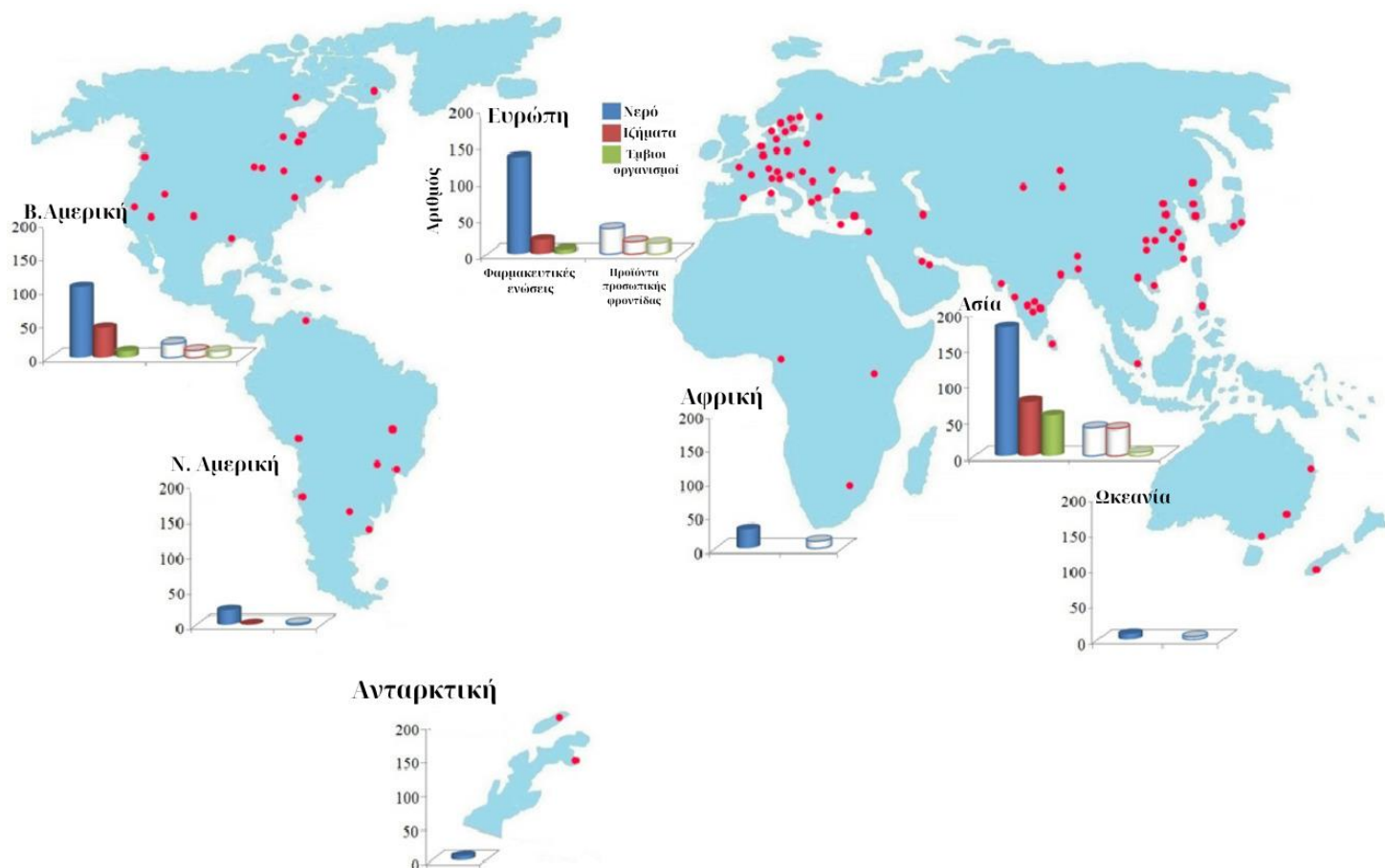
1.2.2. Φαρμακευτικές ενώσεις ως αναδυόμενοι ρύποι

Τα τελευταία χρόνια, η ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των αναγκών σε φαρμακευτικά προϊόντα και κατ' επέκταση την εκτόξευση της παραγωγής και κατανάλωσης αυτών. Ωστόσο, ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να μεταβολίσει περίπου το 60-70% των φαρμακευτικών ουσιών, με αποτέλεσμα την απέκκριση τόσο ενός ποσοστού της μητρικής ένωσης όσο και των κύριων μεταβολιτών της (Castañeda-Juárez et al., 2022; Moratalla et al., 2021). Επομένως, οι ενώσεις αυτές καταλήγουν στα λύματα και ακολούθως στα υδάτινα υποστρώματα, στα οποία συσσωρεύονται λόγω της ανθεκτικότητάς τους, εγείροντας ανησυχίες σχετικά με τις επιπτώσεις τους τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία, δεδομένου ότι μέσω του κύκλου του νερού, καταλήγουν στο πόσιμο νερό (Kosma et al., 2019; López-Pacheco et al., 2019).

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα αντιβιοτικά, τα αναλγητικά, τα αντισυλληπτικά, τα αντισταμινικά, τα αντικαταθληπτικά, τα αντιφλεγμονώδη, τα αντισυλληπτικά και οι ορμόνες (Ortúzar et al., 2022b; X. Xu et al., 2023). Οι ενώσεις που ανήκουν στις παραπάνω κατηγορίες και εντοπίζονται σε υδάτινα υποστρώματα ενδέχεται να έχουν προέλθει από αστικά λύματα, νοσοκομειακά απόβλητα, απόβλητα φαρμακοβιομηχανιών, ακατάλληλη απόρριψη αχρησιμοποίητων φαρμάκων, ζωικά περιττώματα, καθώς και από τις εκροές των Μ.Ε.Υ.Α. (Εικόνα 4). Ο υδρόφιλος χαρακτήρας τους σε συνδυασμό με την υψηλή τους σταθερότητα αποτελούν βασικούς παράγοντες συσσώρευσης τους στα υδάτινα υποστρώματα, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5 (Cahill et al., 2004; Clara et al., 2004).



Εικόνα 4. Η προέλευση των φαρμακευτικών προϊόντων και η κατάληξη τους (Rana, 2024)

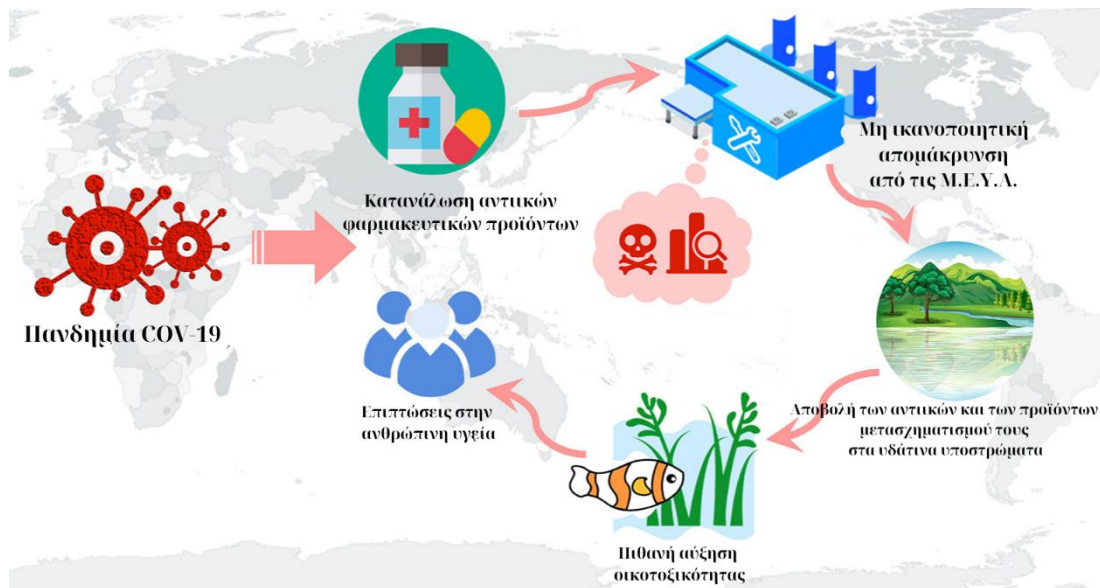


Εικόνα 5. Αριθμός διαφορετικών ειδών φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας σε νερά, ιζήματα και έμβιους οργανισμούς ανά τον κόσμο (Katsikaros & Chrysikopoulos, 2021)

Ειδικότερα, η χημική τους σταθερότητα καθιστά ακατάλληλες τις συμβατικές μεθόδους αντιρρύπανσης για την απομάκρυνση τους στις Μ.Ε.Υ.Α.. Για αυτό κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη και η εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α. στις εγκαταστάσεις αυτές.

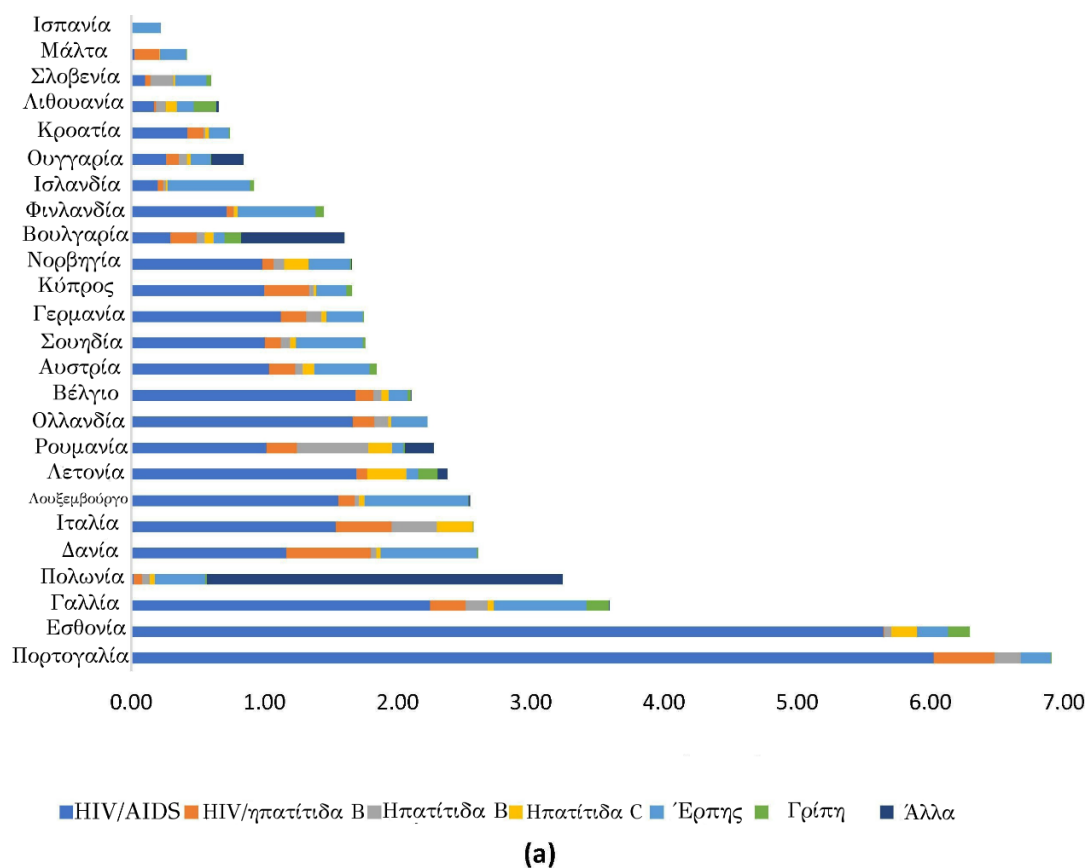
1.2.3. Αντικές φαρμακευτικές ενώσεις

Με την έξαρση του SARS-CoV-2 και της επακόλουθης πανδημίας που κηρύχθηκε τον Μάρτιο του 2020, σημειώθηκαν πάνω από 695 εκατομμύρια μολύνσεις και πάνω 6,919 εκατομμύρια θάνατοι μέχρι τον Σεπτέμβριο του 2024 (Cai et al., 2020; Jomah et al., 2020a). Στην αρχή της πανδημίας παρατηρήθηκε αυξημένη χρήση φαρμακευτικών προϊόντων και ιδίως αντικών φαρμάκων για τη θεραπεία του SARS-CoV-2, καθώς ακόμη δεν είχε ανακαλυφθεί κάποιο εμβόλιο ή φαρμακευτικό προϊόν, το οποίο να στοχεύει στον συγκεκριμένο ιό (Beigel et al., 2020; Cai et al., 2020; Hammond et al., 2022; Jayk Bernal et al., 2022). Τα συγκεκριμένα φαρμακευτικά προϊόντα δεν μεταβολίζονται πλήρως από τον ανθρώπινο οργανισμό, με αποτέλεσμα ένα μέρος τους να καταλήγει στα αστικά και νοσοκομειακά απόβλητα και συνεπώς στον κύκλο του νερού, έχοντας σοβαρές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία (Εικόνα 6) (Galani et al., 2021; Teymoorian et al., 2021).



Εικόνα 6. Η χρήση αντικών φαρμακευτικών προϊόντων μετά της έξαρση της πανδημίας COV-19 (Wu et al., 2022)

Γενικά, τα αντικά φάρμακα βρίσκουν εφαρμογή στη θεραπεία των ιογενών λοιμώξεων, όπως η γρίπη, ο έρπης, η ηπατίτιδα και ο HIV. Το ανησυχητικό ποσοστό θανάτων που οφείλονται σε ιογενείς λοιμώξεις έχει παρακινήσει την ανάπτυξη όλο και περισσότερων αντικών φαρμάκων (Singer et al., 2007). Αυτή η ανάπτυξη έχει συμβάλλει θετικά στην ανθρώπινη υγεία και ευημερία και για αυτό αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της παγκόσμιας φαρμακευτικής βιομηχανίας, καθώς και πολλών πτυχών της υγειονομικής περίθαλψης, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3 (Haddad et al., 2022; Jomah et al., 2020b, 2020a). Παρότι ζωτικής σημασίας για τη δημόσια υγεία, ορισμένα αντικά φάρμακα παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα και βιοδραστηριότητα, με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται συχνά στα λύματα, στα επιφανειακά ύδατα, στα υπόγεια ύδατα ακόμη και στο πόσιμο νερό, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από ορισμένα ppt έως ppm (Sanderson et al., 2004; H. Zhou et al., 2016). Η συσσώρευσή τους στα υδάτινα υποστρώματα εγείρει ανησυχίες για τη δυνητική τοξικότητα τους σε υδρόβιους οργανισμούς.

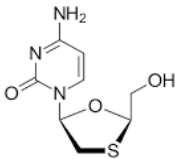


Διάγραμμα 3.Συστηματική κατανάλωση διαφόρων αντικών φαρμάκων: (a) στην καθορισμένη ημερήσια δόση ανά 1000 κατοίκους καθημερινά (b) ως ποσοστό της συνολικής κατανάλωσης (Nannou et al., 2020; Versporten et al., 2018)

1.2.4. Lamivudine

Το Lamivudine (2'-δεοξυ-3'-θειακυτιδίνη, LMV) είναι ένας αναστολέας αντίστροφης μεταγραφάσης νουκλεοσιδίου (Nucleoside Reverse Transcriptase Inhibitor, NRTI) για τη θεραπεία του HIV (Cihlar & Ray, 2010). Επίσης, δρα και κατά της ηπατίτιδας Β (anti-HBV), καταστέλλοντας την αναπαραγωγή του HBV και μειώνοντας έτσι τη διαιώνιση της ηπατικής νόσου. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του φαρμάκου.

Πίνακας 3. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του LMV (Jozwiakowski et al., 1996; Omotola et al., 2021)

Μοριακός τύπος	C ₈ H ₁₁ N ₃ O ₃ S
Μοριακή δομή	
Μοριακό βάρος(g/mol)	229,26
pKa	4.4
logKow	-2.62
Διαλυτότητα στο νερό(mg/L) στους 20°C	70.00
Σημείο τήξης(°C)	160 - 162

Λόγω του χαμηλού ποσοστού μεταβολισμού του στο ανθρώπινο σώμα (10-30%), το LMV είναι ένα από τα αντιικά φάρμακα που ανιχνεύεται συχνότερα στα λύματα (K. Wang et al., 2022). Από εκεί περνά στο υδάτινο περιβάλλον, όπου η ανθεκτικότητα του σε συνδυασμό με την υψηλή διαλυτότητα του στο νερό οδηγούν στη συσσώρευση του, εγείροντας κινδύνους για τους υδρόβιους οργανισμούς και την ανθρώπινη υγεία. Στη Γαλλία, τη Γερμανία και την Ιαπωνία έχει εντοπιστεί στην πολύ χαμηλή κλίμακα των ng L⁻¹, αλλά στην Κένυα ανιχνεύθηκε σε συγκεντρώσεις της τάξης του mg L⁻¹, λόγω της αναποτελεσματικής επεξεργασίας των λυμάτων. Ακόμη, ο καρβοξυ-μεταβολίτης του LMV έχει ανιχνευθεί σε ποτάμια και ρυάκια της Γερμανίας, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 16 έως 230 ng L⁻¹ (Prasse et al., 2010a). Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα όρια των συγκεντρώσεων του LMV στα επιφανειακά νερά διαφόρων περιοχών παγκοσμίως.

Πίνακας 4. Τα όρια συγκεντρώσεων του LMV στα επιφανειακά νερά διαφόρων περιοχών ανά τον κόσμο (Nannou et al., 2020)

Χαμηλότερη συγκέντρωση (ng L ⁻¹)	Υψηλότερη συγκέντρωση (ng L ⁻¹)	Περιοχή/Χώρα	Αναφορά
Δεν ανιχνεύτηκε	4-9	Ποταμός Yodo, Ιαπωνία	(Azuma, Ishiuchi, et al., 2015; Azuma, Nakada, et al., 2015)

Δεν ανιχνεύτηκε	4.1 ± 2.5	Γαλλία	(Aminot et al., 2015)
Δεν ανιχνεύτηκε	167100	Kisumu, Kenya	(K'oreje et al., 2016a)
Δεν ανιχνεύτηκε	3150	Ποταμός Mathare, Nairobi, Kenya	(K'oreje et al., 2012)
Δεν ανιχνεύτηκε	12	Λίμνη Päijänne, Φινλανδία	(Ngumba et al., 2016)

Οι συμβατικές μέθοδοι αντιρρύπανσης κρίνονται ανεπαρκείς για την απομάκρυνση του LMV στις Μ.Ε.Υ.Α. (Πίνακας 5), λόγω της υψηλής του ανθεκτικότητας. Επομένως, το ερευνητικό ενδιαφέρον στράφηκε στην ανάπτυξη και την εφαρμογή Π.Ο.Μ.Α. που θα είναι ικανές να αποδομήσουν το LMV στα υδάτινα υποστρώματα.

Πίνακας 5. Συγκεντρώσεις του LMV στην είσοδο και στην έξοδο των Μ.Ε.Υ.Α. ανά τον κόσμο (Nannou et al., 2020)

Είσοδος (ng L ⁻¹)	Έξοδος (ng L ⁻¹)	%Απομάκρυνση	Περιοχή	Αναφορά
210 ± 13	<LOQ (100)	>76	Γερμανία	(Prasse et al., 2010b)
720 ± 130	<LOQ (100)	>93	Γερμανία	(Prasse et al., 2010b)
30300	19900	51	Dandora, Nairobi, Kenya	(K'oreje et al., 2016b)
60680	31070	59	Nyalenda, Kisumu, Kenya	(K'oreje et al., 2016b)
507 ± 80	Δεν ανιχνεύτηκε	>89	Lede, Belgium	(Vergeynst et al., 2015)

2. Μέθοδοι αντιρρύπανσης

Δεδομένης της φύσης τους, η παρουσία τόσο του LMV όσο και άλλων έμμονων ρύπων ακόμη και σε ίχνη εγκυμονεί κινδύνους για τους επίγειους και υδρόβιους οργανισμούς. Η ρύπανση των λυμάτων και κατ' επέκταση των υδάτων από διαφορετικά είδη ρύπων (βαρέα μέταλλα, παθογόνους μικροοργανισμούς, αναδυόμενους ρύπους, κ.ά.) έχει λάβει παγκόσμιες διαστάσεις, με σοβαρές επιπτώσεις στη βιοποικιλότητα και στην ανθρώπινη υγεία. Η μείωση της ρύπανσης αποτελεί ένα πολυδιάστατο ζήτημα, που εκτείνεται από την εφαρμογή τεχνολογιών αντιρρύπανσης έως τη βιώσιμη διαχείριση φυσικών πόρων. Συγκεκριμένα, η ανάπτυξη μεθόδων αντιρρύπανσης που θα είναι αποτελεσματικές, οικονομικά βιώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον κρίνεται υψίστης σημασίας.

2.1. Συμβατικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης

Εδώ και δεκαετίες, ένας αυξημένος αριθμός ερευνών έχει επικεντρωθεί στις συμβατικές μεθόδους αντιρρύπανσης, καθιστώντας τες καθιερωμένες τεχνικές για την απομάκρυνση ρύπων. Αυτές μπορεί να είναι φυσικοχημικές μέθοδοι (π.χ. καθίζηση, διήθηση, ιονταλλαγή, προσρόφηση) ή βιολογικές μέθοδοι (π.χ. ενεργός ιλύς) και αποτελούν διεργασίες σχετικά χαμηλού κόστους, οι οποίες είναι αποτελεσματικές σε απλές εφαρμογές. Ωστόσο, παρουσιάζουν περιορισμούς ως προς την απομάκρυνση έμμονων ρύπων, τη βιωσιμότητα και την ενεργειακή κατανάλωση (Altowayti et al., 2022; Razzak et al., 2022).

Στις περισσότερες από αυτές τις μεθόδους (π.χ. διήθηση, προσρόφηση, επίπλευση) δεν εμπλέκονται χημικές αντιδράσεις, αλλά παρατηρείται μεταφορά του ρύπου από τη μια φάση στην άλλη, με αποτέλεσμα να απαιτείται περαιτέρω διαχείριση και αποθήκευσή τους.

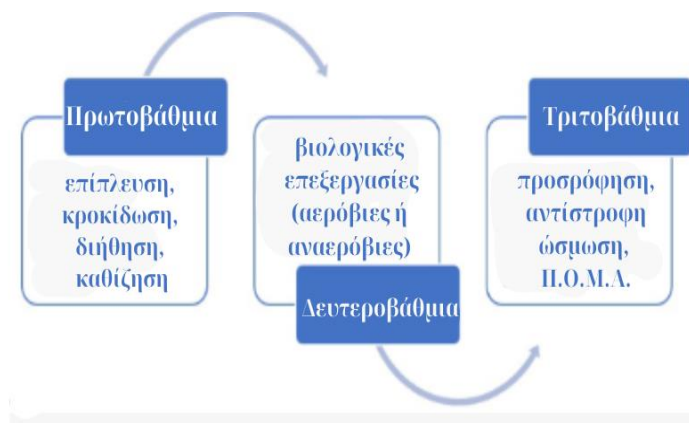
Στις περιπτώσεις που πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις με κλασικά αντιδραστήρια, όπως το χλώριο και το όζον, αυτά κρίνονται αναποτελεσματικά στην αποδόμηση έμμονων ρύπων, ενώ υπάρχει η πιθανότητα παραγωγής τοξικών προϊόντων μετασχηματισμού (π.χ. οργανοχλωριωμένες ενώσεις). Επίσης, οι βιολογικές επεξεργασίες κρίνονται αναποτελεσματικές στην περίπτωση πολύπλοκων μορίων που δεν βιοαποικοδομούνται εύκολα.

Η αποτυχία αυτών των διεργασιών για την πλήρη ανοργανοποίηση επικίνδυνων ρύπων οδήγησε στην ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών, οικονομικών και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων, που συνήθως δεν έχουν υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και πρόσθετα στάδια επεξεργασίας, όπως οι Π.Ο.Μ.Α. (T. Zhang et al., 2020; X. Zhang et al., 2019).

2.2. Εφαρμογή Συμβατικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης στις Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (Μ.Ε.Υ.Α.)

Οι συμβατικές μέθοδοι αντιρρύπανσης βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στις Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (Μ.Ε.Υ.Α.). Οι Μ.Ε.Υ.Α. βασίζονται κατά κύριο λόγο σε συμβατικές τεχνολογίες, λόγω της δοκιμασμένης αποτελεσματικότητας και της τεχνικής ωριμότητάς τους.

Στην πρωτοβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων απομακρύνονται μεγάλα στερεά από τα υγρά απόβλητα μέσω εσχάρων και κινούμενων φίλτρων, ενώ εφαρμόζονται και φυσικοχημικές μέθοδοι, όπως η επίπλευση, για την απομάκρυνση σωματιδίων μέσω φυσαλίδων αέρα οι οποίες διευκολύνουν την απομάκρυνση τους φέρνοντας τα στην επιφάνεια, η κροκίδωση για τον σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων από κολλοειδή σωματίδια και η διήθηση ή η καθίζηση. Στη δευτεροβάθμια επεξεργασία εφαρμόζονται βιολογικές επεξεργασίες (αερόβιες ή αναερόβιες) με σκοπό τη βιοαποικοδόμηση των οργανικών ρύπων. Στην τριτοβάθμια επεξεργασία εφαρμόζονται διεργασίες για την απομάκρυνση έμμονων ρύπων που δεν απομακρύνθηκαν στα προηγούμενα δύο στάδια. Στις διεργασίες αυτές ανήκουν η προσρόφηση, η αντίστροφη ώσμωση καθώς και οι Π.Ο.Μ.Α. (Kosjek et al., 2007; Τριαντάφυλλος Αλμπάνης, 2006).



Εικόνα 7. Στάδια επεξεργασίας στις Μ.Ε.Υ.Α. (Silva, 2023)

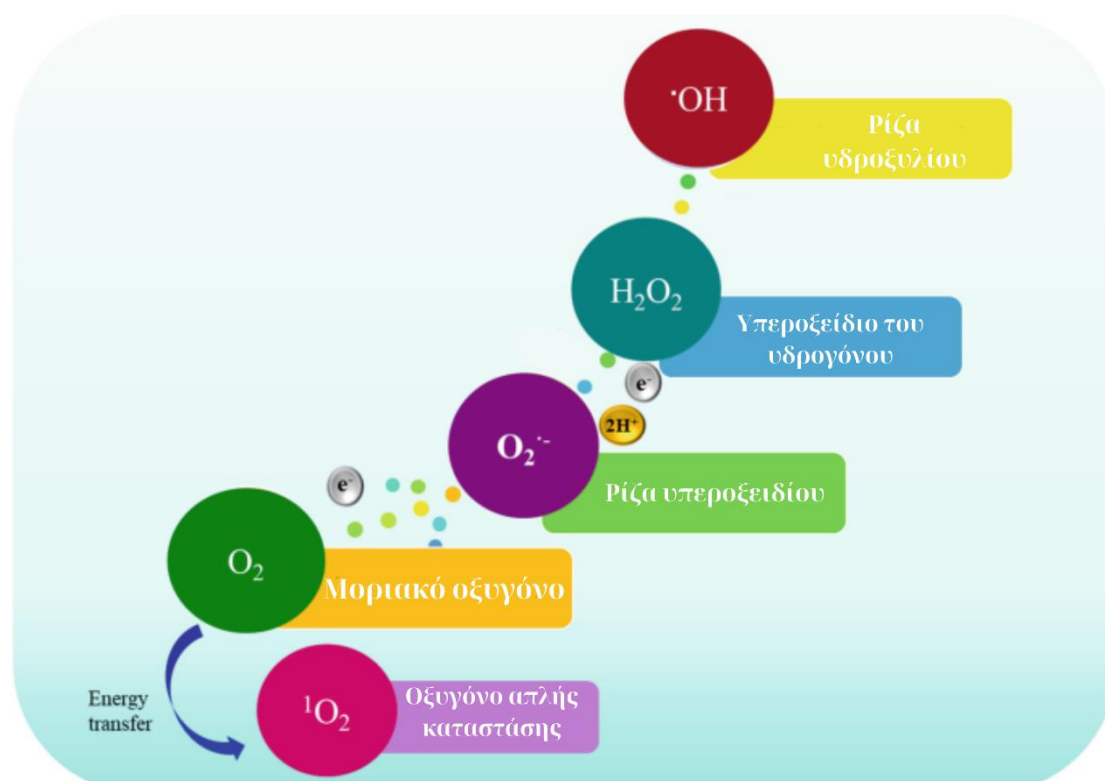
2.3. Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.)

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στην ανάπτυξη τεχνολογιών που θα είναι αρκετά αποδοτικές στη αποδόμηση έμμονων ρύπων, φιλικές προς το περιβάλλον και οικονομικές, με σκοπό την αντιμετώπιση των παραπάνω περιορισμών των συμβατικών μεθόδων αντιρρύπανσης.

Οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.) είναι φυσικοχημικές μέθοδοι, οι οποίες στοχεύουν στην αποδόμηση οργανικών ρύπων και ιδανικά στην ανοργανοποίηση τους. Ο μηχανισμός τους στηρίζεται στην *in situ* δημιουργία δραστικών ειδών με μεγάλη οξειδωτική ισχύ, όπως οι ρίζες υδροξυλίου $\bullet\text{OH}$, οι ανιονικές ρίζες υπεροξειδίων $\text{O}_2^{\bullet-}$, οι ρίζες υδροϋπεροξυλίου $\text{HO}_2^{\bullet}$, οι ρίζες χλωρίου

Cl•, οι ρίζες φθορίου F•, οι θεικές ρίζες SO₄•⁻, οι ρίζες αλκοξυλίου RO• και οι οργανικές ρίζες υπεροξειδίου ROO•. Αυτές οι ρίζες μπορούν να οξειδώσουν τοξικές οργανικές ενώσεις που περιέχονται στα νερά και στα απόβλητα και δεν μπορούν να αποδομηθούν με τις συμβατικές μεθόδους αντιρρύπανσης. Οι ρύποι ιδανικά μετατρέπονται σε CO₂, H₂O και ανόργανα ιόντα, που αποτελούν ουσίες αβλαβείς για το περιβάλλον σε σχέση με τους ρύπους από τους οποίους προήλθαν (Konstantinou & Albanis, 2004; X. Li et al., 2017).

Η ισχυρή οξειδωτική δράση οφείλεται στις ενεργές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) (το οξυγόνο απλής κατάστασης, η ρίζα υπεροξειδίου, οι ρίζες υδροξυλίου κ.ά.) που παράγονται κατά τις διεργασίες αυτές και διαθέτουν υψηλό δυναμικό οξείδωσης, με αποτέλεσμα να οξειδώνουν εύκολα τον ρύπο και να τον διασπούν (Mukherjee et al., 2023).



Εικόνα 8. Δραστικά είδη οξυγόνου (Swati Sachdev, 2023)

2.3.1. Κατηγορίες ΠΟΜΑ

Οι Π.Ο.Μ.Α. μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με την παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, τη φάση του καταλύτη και των αντιδρώντων και τις δραστικές ελεύθερες ρίζες που παράγονται.

Έτσι, ανάλογα με την παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας για την παραγωγή των δραστικών ειδών, οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε φωτοχημικές (π.χ. UV/H₂O₂, UV/O₃, Φωτοκατάλυση, Photo-Fenton) και μη φωτοχημικές (π.χ. Fenton, O₃/H₂O₂, Ηλεκτρο-Fenton, καταλυτική οξείδωση), όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6 και 7 αντίστοιχα.

Πίνακας 6. Παραδείγματα φωτοχημικών διεργασιών(Chong et al., 2010a; Malato et al., 2009a; Pozan & Boz, 2006)

Φωτοχημική Διεργασία	Βασική Αντίδραση	Χαρακτηριστικά
UV/H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\bullet\text{OH}$ (1)	Απλή εφαρμογή, απαιτεί υψηλή κατανάλωση ενέργειας UV
UV/O ₃	$\text{O}_3 + h\nu + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\bullet\text{OH}$ (2)	Ισχυρή οξείδωση – κατάλληλη για έμμονους ρύπους
Φωτοκατάλυση Π.χ. TiO ₂ /UV	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2^* \rightarrow e^- + h^+ \rightarrow \bullet\text{OH}$ (3)	Χρήση ημιαγωγών – υψηλή αποτελεσματικότητα
Photo-Fenton	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$ (4)	Βελτίωση της Fenton με υπεριώδη ακτινοβολία

Πίνακας 7. Παραδείγματα μη φωτοχημικών διεργασιών(Neyens & Baeyens, 2003; North et al., 2012)

Μη Φωτοχημική Διεργασία	Βασική Αντίδραση	Εφαρμογές
Fenton	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$ (5)	Ευρέως χρησιμοποιούμενη σε βιομηχανικά απόβλητα.
O ₃ /H ₂ O ₂	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{O}_2$ (6)	Συνεργιστική δράση για ταχείας οξείδωσης ενώσεις.
Ηλεκτρο-Fenton	Παραγωγή H ₂ O ₂ και Fe ²⁺ μέσω ηλεκτροδίων (7)	Κατάλληλο για δύσκολα αποικοδομήσιμους ρύπους.
Προηγμένη Οζονόλυση	Όζον σε αλκαλικό pH ή παρουσία καταλυτών (8)	Αποτελεσματική οξείδωση χωρίς ανάγκη φωτός.

Ανάλογα με το αν ο καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με τα αντιδρώντα ή όχι, διακρίνονται σε ομογενείς (π.χ. Fenton, Photo-Fenton, UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂) και ετερογενείς (π.χ. φωτοκατάλυση, καταλυτική οξείδωση), αντίστοιχα. Οι ομογενείς διεργασίες παρουσιάζουν υψηλή απόδοση και σχετικά χαμηλό κόστος. Παράγονται, ωστόσο, δευτερογενείς ρύποι (π.χ. σίδηρος από Fenton), ενώ η επαναχρησιμοποίηση καταλυτών είναι περιορισμένη. Αντίθετα, στις ετερογενείς διεργασίες είναι δυνατή η ανάκτηση και η επαναχρησιμοποίηση των καταλυτών, ενώ κρίνεται χαμηλότερη η ανάγκη επεξεργασίας των αποβλήτων μετά τη διεργασία, καθώς δεν παράγονται δευτερογενείς ρύποι από αυτή (Chong et al., 2010b; Neyens & Baeyens, 2003).

Ανάλογα με τις δραστικές ελεύθερες ρίζες στις οποίες βασίζονται, οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης διακρίνονται στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης βασισμένες στις $\bullet\text{OH}$ ($\bullet\text{OH}$ -Π.Ο.Μ.Α., Hydroxyl-radical-AOPs) και στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης βασισμένες στις $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Π.Ο.Μ.Α., Sulfate-radical AOPs) (Εικόνα 9) (Scaria & Nidheesh, 2022).



Εικόνα 9. Διάκριση Π.Ο.Μ.Α. ανάλογα με τον τύπο ριζών στον οποίο βασίζεται ο μηχανισμός τους σε $\bullet\text{OH}$ - Π.Ο.Μ.Α. και $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Π.Ο.Μ.Α. (Hongyu Chen, 2020)

2.3.2. Πλεονεκτήματα Π.Ο.Μ.Α.

Οι Π.Ο.Μ.Α. έχουν αναδειχθεί ως αποτελεσματικές τεχνολογίες για την απομάκρυνση έμμονων μικρορυπαντών από υγρά απόβλητα, ξεπερνώντας τα όρια των συμβατικών τεχνικών. Κάποια από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των Π.Ο.Μ.Α., που τις καθιστούν επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος είναι:

- Οδηγούν στην αποδόμηση των ρύπων και όχι στη μεταφορά τους, με αποτέλεσμα την ανοργανοποίηση τους σε πολλές περιπτώσεις
- Έχουν χαμηλή εκλεκτικότητα, με αποτέλεσμα να αποδομούν ταχύτατα αρκετούς οργανικούς ρύπους
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων με τις Π.Ο.Μ.Α. διευκολύνει τη βιολογική επεξεργασία που μπορεί να ακολουθηθεί λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων
- Χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικότερα προς το περιβάλλον
- Μειώνεται δραστικά η παραγωγή στερεών υπολειμμάτων
- Δεν απαιτείται αναγέννηση στις περισσότερες τεχνικές για να είναι αποτελεσματικές (Abdelhaleem & Chu, 2020; EL-Mekkawi et al., 2020; Ma et al., 2021)

2.3.3. Μειονεκτήματα Π.Ο.Μ.Α.

Πέρα από την πληθώρα πλεονεκτημάτων, οι Π.Ο.Μ.Α. παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα που περιορίζουν την ευρεία εφαρμογή τους. Είναι σημαντική η εστίαση στα μειονεκτήματα και η επίλυση αυτών, με σκοπό την περαιτέρω βελτιστοποίηση αυτών των διεργασιών και την ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον, οικονομικών και αποδοτικών Π.Ο.Μ.Α.. Τα μειονεκτήματα αυτά είναι:

- Το υψηλό κόστος επεξεργασίας λόγω των ακριβών αντιδραστηρίων και των υψηλών συγκεντρώσεων που απαιτούνται στην περίπτωση επεξεργασίας ιδιαίτερα επιβαρυνμένων αποβλήτων
- Η παρουσία άλλων ιόντων στο νερό (π.χ. παρουσία ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων στα φυσικά νερά), που αναστέλλουν τη δραστηρότητά τους
- Ο ενδεχόμενος σχηματισμός προϊόντων μετασχηματισμού με υψηλότερη τοξικότητα
- Η αδυναμία αποδόμησης πολύ ανθεκτικών ρύπων
- Τα επιπλέον στάδια καθαρισμού σε ορισμένες τεχνικές για την απομάκρυνση ορισμένων αντιδραστηρίων, που σε μεγάλες ποσότητες είναι βλαβερά (Boczka & Fernandes, 2017; Luo et al., 2021; Rajput et al., 2021) andes, 2017; Luo et al., 2021; Rajput et al., 2021)

2.4. Προηγμένες Οξειδωτικές Διεργασίες Αντιρρύπανσης που βασίζονται στις ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$ -Π.Ο.Μ.Α.)

Λόγω της μεγάλης δραστηρότητας τους, οι ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) χρησιμοποιούνται ευρέως προς την αποδόμηση ενός μεγάλου φάσματος οργανικών ρύπων στο νερό. Σημαντικό πλεονέκτημα των ριζών υδροξυλίου είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διάφορων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε σχεδόν όλων των ειδών τα απόβλητα που περιέχουν οργανικούς ρύπους. Ακόμη, είναι πολύ δραστικές ενώσεις με πρότυπο δυναμικό οξείδωσης $E^\circ (\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O})=2,80 \text{ V}$ σε $\text{pH}=0$, ενώ αντιδρούν ταχύτατα με πολλές οργανικές ενώσεις (σταθερές ταχύτητας της τάξης των $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Λόγω του ότι οι $\bullet\text{OH}$ έχουν μικρή διάρκεια ζωής, δημιουργούνται *in situ* κατά τη διάρκεια διεργασιών με την ενεργοποίηση σταθερών πρόδρομων ουσιών, όπως το H_2O_2 .

Στις Π.Ο.Μ.Α. που παράγουν $\bullet\text{OH}$ ανήκουν: η φωτόλυση (UV-B,C), ο οζονισμός (O_3 , $\text{O}_3/\text{UV-B}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-B}$, η ετερογενής φωτοκατάλυση ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$), η αντίδραση Fenton και Photo-Fenton (ομογενής φωτοκατάλυση), η οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση κ.α. (Byrne et al., 2018; Garcia-Segura & Brillas, 2017a; Salimi et al., 2017). Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται ορισμένα παραδείγματα Π.Ο.Μ.Α. που παράγουν $\bullet\text{OH}$ με κάποια βασικά χαρακτηριστικά τους.

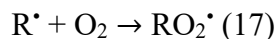
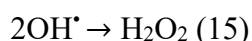
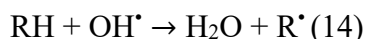
Πίνακας 8. Παραδείγματα Π.Ο.Μ.Α. που βασίζονται στις •OH

Π.Ο.Μ.Α.	Μηχανισμός δημιουργίας •OH	Χαρακτηριστικά
Fenton	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$ (9)	Απαιτεί όξινο pH (~3), χαμηλό κόστος
UV/H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV} \rightarrow 2 \bullet\text{OH}$ (10)	Κατάλληλη για διάσπαση έμμονων ρύπων
O ₃ /UV	$\text{O}_3 + h\nu + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH}$ (11)	Πολύ αποτελεσματική, υψηλή κατανάλωση ενέργειας
Φωτοκατάλυση	$h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH}$ (12)	Δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης καταλύτη
O ₃ /H ₂ O ₂	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$ (13)	Ενισχυμένη οξονόλυση

2.4.1. Μηχανισμός αντίδρασης •OH με οργανικές ενώσεις

Στον βασικό μηχανισμό αποδόμησης των οργανικών ενώσεων, οι αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου είναι κυρίως μη εκλεκτικές και οδηγούν στη μετατροπή τους σε CO₂, H₂O και ανόργανα άλατα.

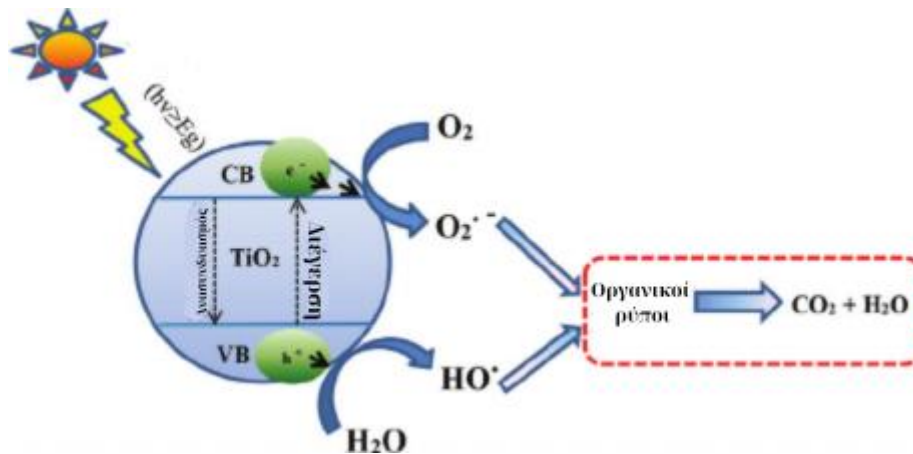
Κατά την αντίδραση των ριζών υδροξυλίου με τις οργανικές ενώσεις, οι πρώτες μπορούν να αποσπάσουν άτομα υδρογόνου ή μπορεί να πραγματοποιηθεί μεταφορά ηλεκτρονίων ή να γίνει ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη, δημιουργώντας τελικά υπεροξειδικές ρίζες. Ένα άτομο υδρογόνου της οργανικής ένωσης R αφαιρείται από τις ρίζες υδροξυλίου που έχουν σχηματιστεί και με τον τρόπο αυτό εκκινείται μία σειρά από αλυσιδωτές αντιδράσεις, που οδηγούν στην ανοργανοποίηση του ρύπου:



Γενικά, η πλήρης οξείδωση των ρύπων δεν είναι αναγκαία σε όλες τις περιπτώσεις. Σημαντική είναι και η ελάττωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, ώστε να επιτευχθεί το βέλτιστο δυνατό αποτέλεσμα, μέσω του συνδυασμού της Π.Ο.Μ.Α. με μία συμβατική επεξεργασία χαμηλού κόστους (π.χ. βιολογική) (Bethi et al., 2016; Cardoso et al., 2021).

3. Φωτοκατάλυση

Μια από τις Π.Ο.Μ.Α. με τις περισσότερες εφαρμογές είναι η φωτοκατάλυση. Η IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ορίζει τη φωτοκατάλυση ως «τη μεταβολή στον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης ή την έναρξή της λόγω της δράσης υπεριώδους, ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας παρουσία ενός υλικού (φωτοκαταλύτης) το οποίο ενεργοποιείται με απορρόφηση φωτός και παίρνει μέρος στη χημική μετατροπή των αντιδρώντων της αντίδρασης». Το υλικό το οποίο θα δράσει σαν καταλύτης πρέπει να είναι ημιαγωγίμο (π.χ. TiO_2) και χημικά και βιολογικά αδρανές. Πρόκειται για μία μέθοδο αντιρρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση (Dalrymple et al., 2007; Garcia-Segura & Brillas, 2017b).



Εικόνα 10. Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης (Samsudin et al., 2015)

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δυο βασικές κατηγορίες ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος:

- Ομογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις

Ονομάζονται εκείνες οι αντιδράσεις όπου τα αντιδρώντα και οι φωτοκαταλύτες βρίσκονται στην ίδια φάση. Οι συχνότεροι ομογενείς φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι τα συστήματα photo-Fenton (μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του δισθενούς σιδήρου, αποδοτικό οξειδωτικό μέσο για ένα μεγάλο φάσμα οργανικών ενώσεων).

- Ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις

Ονομάζονται εκείνες οι αντιδράσεις όπου τα αντιδρώντα και οι φωτοκαταλύτες βρίσκονται σε διαφορετική φάση. Το πλέον χαρακτηριστικό παράδειγμα ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι η φωτοκατάλυση με τη χρήση TiO_2 (Antonopoulou et al., 2021; Mirzaei et al., 2017).

3.1. Στάδια φωτοκατάλυσης

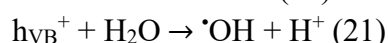
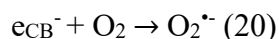
Η φωτοκαταλυτική αντίδραση πραγματοποιείται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, αφού απορροφηθεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, ενώ δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή στον φωτοκαταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η ετερογενής φωτοκατάλυση περιλαμβάνει τα εξής πέντε στάδια:

1. Μεταφορά των αντιδρώντων στην υγρή φάση
2. Προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη
3. Αντιδράσεις στην προσροφημένη φάση:
 - Απορρόφηση των φωτονίων
 - Σχηματισμός φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών
 - Οξειδαναγωγικές αντιδράσεις, σχηματισμός ριζών, ενδιάμεσων και προϊόντων
4. Εκρόφηση προϊόντων
5. Μεταφορά των τελικών προϊόντων στην τελική φάση (Bora & Mewada, 2017a; Garcia-Segura & Brillas, 2017c)

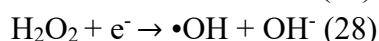
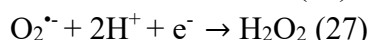
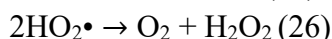
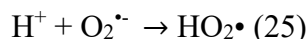
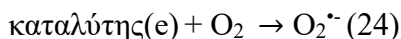
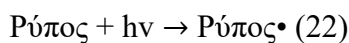
Η αλληλουχία των φυσικοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση του φωτός με τον φωτοκαταλύτη, οδηγώντας στον σχηματισμό των δραστικών ειδών και τελικά στην αποδόμηση των ρύπων μπορεί να περιγραφεί από τον παρακάτω μηχανισμό.

Όταν ένα ημιαγώγιμο υλικό απορροφά ένα φωτόνιο μεγαλύτερης ενέργειας από το ενεργειακό χάσμα ($h\nu > E_g$), τότε προκαλείται ενεργοποίηση του υλικού και ένα ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από τη ζώνη σθένους (VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB), με ταυτόχρονο σχηματισμό μιας θετικής οπής (h^+) στη ζώνη σθένους. Επιτυγχάνεται, έτσι, ο διαχωρισμός των φορτίων. Μετά τον σχηματισμό των φωτοπαραγόμενων φορτίων, αυτά μπορεί να ακολουθήσουν διαφορετικές πορείες ανάλογα με τις συνθήκες όπως είναι: (1) ο ανασυνδυασμός του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής με ταυτόχρονη αποβολή θερμότητας ή φωτονίου, (2) η εκκίνηση οξειδωτικών αντιδράσεων από την οπή της στιβάδας σθένους, (3) εκκίνηση αναγωγικών αντιδράσεων από το ηλεκτρόνιο της στιβάδας αγωγιμότητας, (4) περαιτέρω θερμικές (υδρόλυση ή αντιδράσεις με ενεργές μορφές οξυγόνου) και φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις που οδηγούν στην πλήρη αποδόμηση των υποστρωμάτων (Bhatkhande et al., 2002).

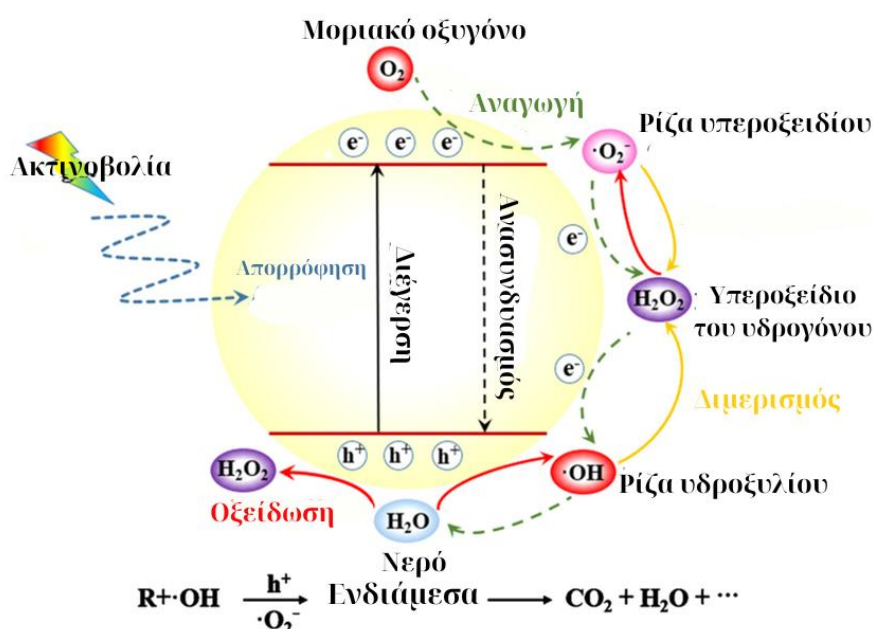
Τα φορτία αυτά μπορούν είτε να ανασυνδυαστούν μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική είτε να μεταφερθούν στην επιφάνεια του ημιαγωγού, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών, όπου μπορούν να αντιδράσουν με μόρια που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια, όπως μόρια-δότες (νερό) και δέκτες ηλεκτρονίων (μοριακό οξυγόνο) αντίστοιχα σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες ($O_2^{\cdot-}$, $\cdot OH$, $HO_2^{\cdot}$) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Αυτά είναι εξαιρετικά δραστικά είδη οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) και μετατρέπουν τους ρύπους σε CO₂ και H₂O. Οδηγούν έτσι στην πλήρη ανοργανοποίηση τους, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Ρύπος + O₂(O₂^{•-} ή •OH) → Προϊόντα αποδόμησης (29) (da Costa Filho & Vilar, 2020; Huo et al., 2021)



Εικόνα 11. Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης και τα δραστικά είδη που συμμετέχουν (Chuaicham et al., 2023)

3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση

3.2.1. Η επίδραση του pH

Ο ρυθμός των καταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα υδατικό περιβάλλον, επηρεάζεται σημαντικά από το pH του διαλύματος, μιας και αυτό μεταβάλλει τις θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, την ισορροπία προσρόφησης, την κατανομή των φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού, καθώς επίσης και τη φύση του υποστρώματος. Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge - PZC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Σε χαμηλό pH παρατηρείται μειωμένη παραγωγή ιόντων υδροξυλίου OH⁻ και συνεπώς μεγαλύτερη παραγωγή πρωτονίων H⁺, τα οποία

προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, φορτίζοντας την επιφάνεια θετικά, με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφιση μορίων που είναι αρνητικά φορτισμένα. Ακόμη, η μειωμένη παραγωγή ιόντων υδροξυλίου OH^- συνεπάγεται και μειωμένη παραγωγή $\bullet\text{OH}$, με αποτέλεσμα τη μειωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση (Chong et al., 2010c; Gogniat et al., 2006; Ochuma et al., 2007; Toor et al., 2006).

3.2.2. Η επίδραση της θερμοκρασίας

Τα συστήματα φωτοκατάλυσης λειτουργούν συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου. Βέβαια η διαδικασία επανασύνδεσης των οπών με τα ηλεκτρόνια προκαλεί έκλυση θερμότητας που μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας. Στο θερμοκρασιακό εύρος 20-80 °C, ωστόσο, η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής (Evgenidou et al., 2005; Gaya & Abdullah, 2008; A. G. Rincón & Pulgarin, 2003).

3.2.3. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου

Ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αρχικού ρύπου μέχρι ενός ορισμένου σημείου πέρα του οποίου διαπιστώνεται μείωση του ρυθμού αποδόμησης. Ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης σχετίζεται με τη συγκέντρωση των ριζών $\bullet\text{OH}$ που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασής τους καθώς και τη συγκέντρωση των θετικών οπών (h^+) με τα μόρια του ρύπου. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης μεταξύ των σχηματιζόμενων ριζών και των μορίων του ρύπου, οδηγώντας στην αύξηση του ρυθμού φωτοαποδόμησης μέχρι μια μέγιστη τιμή, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου δεν επηρεάζει τον ρυθμό αποδόμησης, ο οποίος παραμένει σταθερός. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στον κορεσμό των ενεργών θέσεων του καταλύτη καθώς και σε αντιδράσεις μεταξύ των ριζών υδροξυλίου $\bullet\text{OH}$. Τέλος, σε ορισμένες περιπτώσεις υποστρωμάτων (π.χ. χρωμοφόρων ουσιών), φωτόνια που κανονικά προσροφώνται από τον καταλύτη προσροφώνται από το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης (Bahnemann, 2004; Saquib, 2003).

3.2.4. Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

Η απόδοση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων βρέθηκε ότι είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του καταλύτη λόγω αύξησης της απορροφούμενης ακτινοβολίας. Μετά από μια ορισμένη συγκέντρωση, ωστόσο, ο ρυθμός αποδόμησης παραμένει σταθερός (συγκέντρωση στην οποία αντιστοιχεί σταθερή και βέλτιστη απορρόφιση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας) ή μπορεί να μειώνεται.

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του και τη διείσδυση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο αιώρημα. Αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη οδηγεί σε αύξηση των ενεργών θέσεων, αλλά η απορρόφιση φωτονίων μειώνεται. Επίσης αύξηση του καταλύτη

μπορεί να προκαλέσει συσσωμάτωση και καθίζηση των σωματιδίων με συνέπεια να μειώνεται η ενεργή επιφάνεια και τα ενεργά κέντρα.

Η βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του φωτοαντιδραστήρα, τη γεωμετρία, την αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος και τον τύπο της λυχνίας UV (ισχύς, μήκος κύματος). Εφαρμόζοντας μια φωτοκαταλυτική διεργασία με τη βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη, εξασφαλίζεται η μέγιστη απόδοση και περιορίζεται στο ελάχιστο η άσκοπη χρήση του (Bamba et al., 2008; Gaya & Abdullah, 2008; Y. Xu & Langford, 2000).

3.2.5. Η επίδραση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και του χρόνου ακτινοβολήσης

Όσον αφορά την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και την επίδραση της στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης, έχει διαπιστωθεί ότι (α) σε χαμηλή ένταση ακτινοβολίας ($0-20 \text{ mW/cm}^2$) η ταχύτητα της αποδόμησης αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας, (β) σε ενδιάμεση ένταση ακτινοβολίας (περίπου 25 mW/cm^2) η ταχύτητα εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης της ακτινοβολίας και (γ) σε υψηλή ένταση ακτινοβολίας ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος από την ένταση της ακτινοβολίας. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί μέσω της εξάρτησης της ταχύτητας ανασυνδυασμού των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων – οπών από την ένταση της ακτινοβολίας. Αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας οδηγεί σε ταχύτερη παραγωγή του ζεύγους e^-h^+ , αλλά και σε ταχύτερο ανασυνδυασμό, με αποτέλεσμα μείωση των e^- και h^+ που φτάνουν στην επιφάνεια του καταλύτη.

Συνεπώς, πολύ υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας οδηγούν σε σπατάλη ενέργειας, μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης καθώς επίσης και σε υψηλή πιθανότητα αύξησης της θερμοκρασίας του συστήματος, λόγω της εξώθερμης αντίδρασης ανασυνδυασμού e^-h^+ , η οποία μειώνει περαιτέρω την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας (Fujishima et al., 2000; Lonnen et al., 2005; A.-G. Rincón & Pulgarin, 2005).

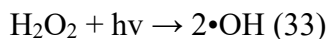
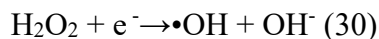
3.2.6. Η επίδραση του διαθέσιμου οξυγόνου

Το οξυγόνο είναι απαραίτητο στο μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ενώσεων, καθώς το προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη μοριακό οξυγόνο δεσμεύει τα ηλεκτρόνια παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών και οδηγεί στην παραγωγή δραστικών ριζών όπως $HO^\bullet$, $O_2^{\bullet-}$ και $HO_2^{\bullet-}$. Ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις δεσμεύει ενεργές θέσεις με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης (Habibi et al., 2005; Shirayama et al., 2001).

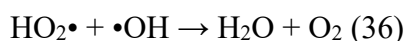
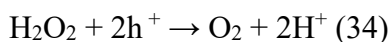
3.2.7. Η επίδραση οξειδωτικών

Η προσθήκη οξειδωτικών αντιδραστηρίων (π.χ. H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$) συμβάλλει στην περαιτέρω αποδόμηση των οργανικών ουσιών. Παρουσία καταλυτών τα οξειδωτικά είτε αντιδρούν με τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια προς το σχηματισμό ενδιάμεσων δραστικών οξειδωτικών ριζών ($SO_4^{\bullet-}$ και $HO^\bullet$), είτε ως παγίδες των φωτοπαραγόμενων

ηλεκτρονίων αναστέλλοντας έτσι την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής στην επιφάνεια του καταλύτη σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:

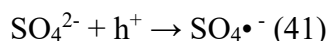
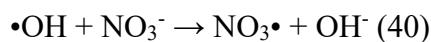
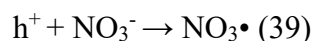
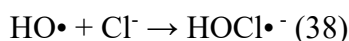
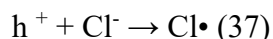


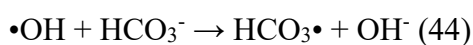
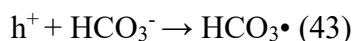
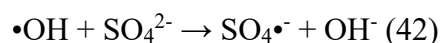
Στην περίπτωση του H_2O_2 , υψηλές συγκεντρώσεις δρουν ως παγίδα των $\bullet\text{OH}$ και των θετικών οπών, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας. Επίσης, προσρόφηση του H_2O_2 μπορεί να μεταβάλλει την επιφάνεια του καταλύτη, επηρεάζοντας και τη φωτοκαταλυτική του απόδοση. Η δράση του ως παγίδα των $\bullet\text{OH}$ και των θετικών οπών περιγράφεται με τις εξής αντιδράσεις (Augugliaro et al., 2002; Bianco Prevot et al., 2001):



3.2.8. Η επίδραση παρουσίας ιόντων

Η παρουσία ανόργανων ιόντων στο νερό έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό φωτοαποδόμησης των ρύπων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ανιόντων στο νερό είναι τα ανθρακικά (HCO_3^-), τα χλωριούχα (Cl^-), τα νιτρικά (NO_3^-), τα φωσφορικά (PO_4^{3-}) και τα θειικά (SO_4^{2-}). Αυτά προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη και ανταγωνίζονται με άλλες ενώσεις στο διάλυμα για τις δραστικές θέσεις στην επιφάνεια του, με αποτέλεσμα τη μείωση των ενεργών θέσεων. Επίσης, αναστέλλουν την αποδόμηση των ρύπων μέσω της αντίδραση τους με τις παραγόμενες θετικές οπές h^+ και τις ρίζες υδροξυλίου $\bullet\text{OH}$, σχηματίζοντας τις αντίστοιχες ρίζες, οι οποίες όμως παρουσιάζουν χαμηλότερο δυναμικό οξειδωσης από τις h^+ και τις $\bullet\text{OH}$, με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της αποδόμησης των ρύπων. Η αντίδραση των ανιόντων με τις h^+ και $\bullet\text{OH}$ περιγράφεται παρακάτω (Bahnmann, 2004; Saquib, 2003; Toor et al., 2006):

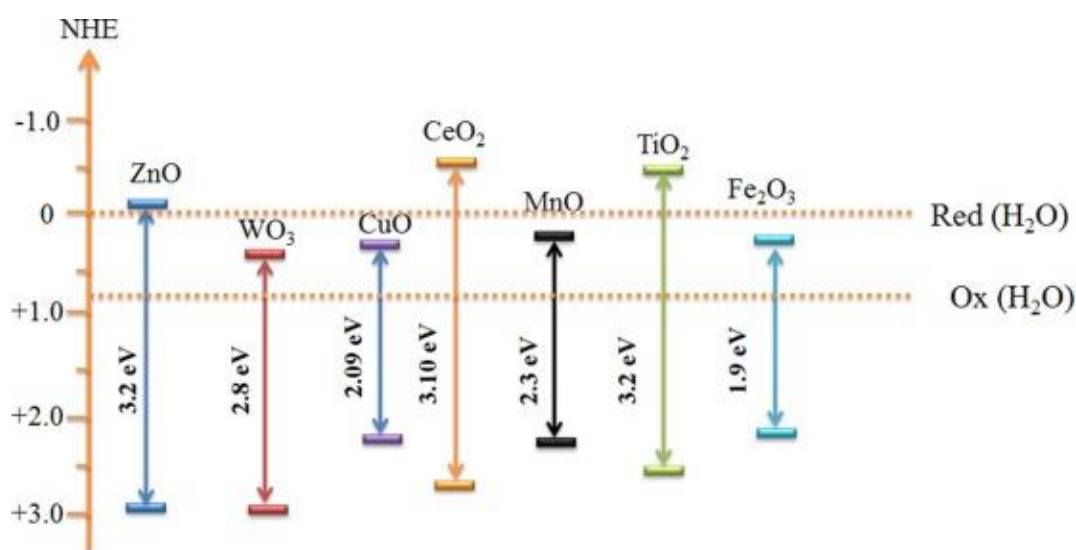




3.3. Φωτοκαταλυτικά υλικά

Ένα ημιαγώγιμο υλικό για να είναι αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης στην αποδόμηση οργανικών ρύπων θα πρέπει να συγκεντρώνει τα παρακάτω χαρακτηριστικά: (α) να έχει κατάλληλο ενεργειακό χάσμα, (β) να είναι σταθερό στη φωτοδιάβρωση, (γ) το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ζεύγους $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}\bullet$ να είναι εντός του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού (δ) να παραμένει σταθερό και δραστικό μετά από επαναλαμβανόμενη χρήση (ε) να μην είναι τοξικό και (στ) να έχει χαμηλό κόστος παρασκευής.

Πολλά οξείδια και σουλφίδια όπως π.χ TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , καθώς και οι συνδυασμοί τους, έχουν χρησιμοποιηθεί στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση μεγάλου αριθμού ρύπων. Τα σουλφίδια των μετάλλων παρόλο που εμφανίζουν το πλεονέκτημα της απορρόφησης μεγάλου μέρους του ηλιακού φωτός δεν βρίσκουν πρακτική εφαρμογή στη φωτοκατάλυση λόγω της αστάθειάς τους σε υδατικά διαλύματα.



Διάγραμμα 4. Το ενεργειακό χάσμα διαφόρων ημιαγωγών που χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοκαταλύτες (S. Ali et al., 2022)

Σε αναζήτηση ενός φωτοκαταλύτη που να είναι φωτοχημικά ενεργός ως ενεργοποιητής της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοπαραγόμενης στοιβάδας σθένους πρέπει να είναι αρκούντως θετικό στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες μπορούν μεταγενέστερα να οξειδώσουν τους οργανικούς ρύπους. Επίσης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής από το φωτοπαραγόμενο ηλεκτρόνιο της στοιβάδας αγωγιμότητας πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό, ώστε να είναι σε θέση να

αναγάγει το προσροφημένο O₂ σε υπεροξειδικά ανιόντα (Evgenidou et al., 2005; Gaya & Abdullah, 2008; Malato et al., 2009b).

3.3.1. TiO₂ ως φωτοκαταλύτης

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση ο πλέον χρησιμοποιούμενος καταλύτης είναι το οξείδιο του τιτανίου (TiO₂). Το TiO₂ είναι μια λευκή σκόνη, άοσμη, άγευστη, με pH 7.5 και μοριακό βάρος 79.865 g/mol. Είναι αδιάλυτο σε νερό και στους οργανικούς διαλύτες, όμως διαλύεται αργά σε υδροφθορικό οξύ και σε θερμό πυκνό θειικό οξύ. Στο νερό και σε άλλους πολικούς διαλύτες σχηματίζει κολλοειδή διαλύματα. Το σημείο τήξης του είναι στους 1860 °C στους οποίους και αποσυντίθεται. Το σημείο ζέσης είναι στους 2500-3000 °C στα 760 mm Hg (Ayorinde & Sayes, 2023).

Η εκτεταμένη εφαρμογή του οφείλεται κυρίως στις μοναδικές του ιδιότητες όπως η αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, η χαμηλή τοξικότητα, η υδροφιλικότητα, η χημική και βιολογική αδράνεια, το χαμηλό κόστος, η αφθονία, η αντίσταση στη διάβρωση, η διαπερατότητα στο ορατό φως και η δυνατότητα ακινητοποίησης σε κατάλληλα υποστρώματα, παρέχοντας τον καλύτερο συνδυασμό ανάμεσα την καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα σε υδατικά μέσα (Nosaka et al., 2004; R. Wang et al., 1997).

Μόνο μειονέκτημα του TiO₂ είναι ότι εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας, δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος <388 nm). Έτσι είναι εφικτή η εκμετάλλευση ενός μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, που αντιστοιχεί περίπου στο 4-6% του ηλιακού φάσματος (Hübner et al., 2024).

Υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών φυσικού TiO₂ και πιο συγκεκριμένα οι τύποι ρουτίλιο, ανατάση και μπρουκίτης (rutile, anatase, brookite). Σημαντικότερες μορφές του TiO₂ είναι η ανατάση και το ρουτίλιο με Eg 3.2 και 3.0 eV, οι οποίοι απορροφούν στο υπεριώδες φάσμα (Scanlon et al., 2013).

Το TiO₂ σε μορφή ανατάση παρουσιάζεται να είναι περισσότερο αποτελεσματικός ημιαγωγός για τις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Αυτό συμβαίνει λόγω της ισχυρής προσρόφησης των OH⁻ και H₂O στην επιφάνεια του και επιπλέον λόγω του χαμηλού βαθμού επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων e⁻ και h⁺ σε σχέση με το ρουτίλιο, του οποίου η χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα έχει αποδοθεί στον υψηλό ρυθμό επανασύνδεσης του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής (Akpan & Hameed, 2009; Malato et al., 2009b; Scanlon et al., 2013).

Η πλέον χρησιμοποιούμενη εμπορικά διαθέσιμη μορφή του TiO₂ για ποικίλες περιβαλλοντικές εφαρμογές που ταυτόχρονα έχει παρουσιάσει τις καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες είναι ο καταλύτης P25 της εταιρείας Degussa (Evonik). Το Degussa P25 TiO₂ είναι ένα μη πορώδες μείγμα 70:30 ανατάση προς ρουτίλιο με επιφάνεια BET 55 ± 15 m² /g και μέγεθος κρυσταλλιτών 30 nm σε 25 συσσωματώματα διαμέτρου 0.1 μm (Malato S. , 2009) (Akpan, 2009). Η αυξημένη δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη Degussa P25 TiO₂ έχει αποδοθεί στην αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο

μορφών ανατάσης και ρουτηλίου που έχει ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της επανασύνδεσης μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών. Ειδικότερα σε πρόσφατη μελέτη διαπιστώθηκε ότι η θέση των ζωνών αγωγιμότητας του ρουτηλίου και της ανατάσης είναι τέτοια ώστε να ευνοείται η ροή φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων από το ρουτήλιο στην ανατάση, ενώ η θέση των ζωνών σθένους ευνοεί τη ροή οπών από την ανατάση στο ρουτήλιο (Hübner et al., 2024; Malato et al., 2009b; Scanlon et al., 2013).

3.4. Κινητική φωτοκατάλυσης

Η φωτοκατάλυση περιλαμβάνει την προσρόφηση και τις αντιδράσεις στην επιφάνεια του καταλύτη. Συνολικά, η κινητική της εξαρτάται από το πιο αργό βήμα. Τις περισσότερες φορές, η κινητική της φωτοαποδόμησης ακολουθεί το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood. Θεωρώντας ότι η προσρόφηση είναι ταχύτατη, ο ρυθμός μετατροπής δίνεται από τη σχέση:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k \times \theta = k \times \frac{Kc}{1+Kc}$$

όπου θ είναι το κλάσμα της επιφανειακής κάλυψης του καταλύτη, c η συγκέντρωση του ρύπου, K η φαινόμενη σταθερά ισορροπίας και k η φαινόμενη σταθερά ρυθμού αντίδρασης. Αν $Kc \ll 1$, η φαινόμενη τάξη αντίδρασης είναι 1, ενώ αν $Kc \gg 1$, η φαινόμενη τάξη αντίδρασης είναι μηδενική (Bora & Mewada, 2017b).

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων παρουσία των καταλυτών ακολουθεί στις περισσότερες περιπτώσεις κινητική πρώτης ή ψευδοπρώτης τάξης, όταν η συγκέντρωση του ρύπου είναι πολύ μικρή ($Kc \ll 1$). Οι αντιδράσεις που ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης μπορούν να παρασταθούν ως εξής:



Ως γνωστόν ο νόμος ταχύτητας μιας αντίδρασης πρώτης ή ψευδοπρώτης τάξης δίδεται από τη σχέση:

$$r = -\frac{1}{\alpha} \frac{dc}{dt} = kC$$

$$\text{για } \alpha=1, \frac{dc}{dt} = -kC$$

$$\int_{c_0}^{ct} \frac{1}{c} dc = -k \int_0^t dt$$

$$\ln c_t - \ln c_0 = -kt$$

$$\ln c_t = \ln c_0 - kt$$

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -kt$$

$$c_t = c_0 e^{-kt}$$

όπου C_0 η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος, C_t η συγκέντρωση του υποστρώματος σε διάφορες χρονικές στιγμές t και $k \equiv k_{obs}$ η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης. Επιβεβαίωση ότι η αντίδραση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης αποτελεί η ύπαρξη γραμμικότητας μεταξύ $\ln(C)$ και χρόνου φωτόλυσης t (min). Εάν ο συντελεστής γραμμικότητας $R^2 > 0.95$, τότε μπορούμε να υπολογίσουμε την κλίση της ευθείας, η οποία θα ισούται με τη σταθερά ταχύτητας k_{obs} .

3.5. Απόδοση φωτοκατάλυσης

Η απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής διαδικασίας εξαρτάται από τις διάφορες ιδιότητες του καταλύτη, όπως το μέγεθος των κρυστάλλων του καταλύτη, τη διαδικασία σύνθεσης του καταλύτη, την ειδική επιφάνεια, τις ιδιότητες της επιφάνειας κ.ά. (Garcia-Segura & Brillas, 2017c).

Γενικά, ο βαθμός αξιοποίησης των παρεχόμενων φωτονίων προς σχηματισμό του φωτοζεύγους φορτίων ορίζεται ως κβαντική απόδοση και μπορεί να δοθεί από την ακόλουθη σχέση:

$$\Phi = \frac{KCT}{KCT + K_R}$$

όπου:

- Φ είναι η κβαντική απόδοση του φωτοκαταλύτη,
- K_{CT} είναι ο ρυθμός μεταφοράς των επαγόμενων φορτίων, και
- K_R είναι ο ρυθμός επανασύνδεσής τους.

Στην ιδανική περίπτωση όπου δεν θα λάμβανε χώρα επανασύνδεση των φορτίων η κβαντική απόδοση θα είχε την ιδεατή τιμή 1. Παρόλα αυτά, σε πραγματικά φωτοκαταλυτικά συστήματα η επανασύνδεση των φορτίων αποτελεί γεγονός. Γι' αυτό πάντα η απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι μικρότερη της μονάδας.

Είναι φανερό ότι η μείωση της τάσης επανασύνδεσης των φορτίων μπορεί να προκαλέσει σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας ενός ημιαγωγού. Αυτό μπορεί κυρίως να επιτευχθεί με ρύθμιση των χαρακτηριστικών της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη, όπως για παράδειγμα με την προσθήκη μεταλλοκατιόντων, τα οποία δρουν ως παγίδες των φωτοηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο εμποδίζεται η επανασύνδεσή τους, ενώ παράλληλα ενισχύει την ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνεια του ημιαγωγού και την αποτελεσματικότερη αντίδραση με τα μόρια δότες/δέκτες e^- προς σχηματισμό δραστικών ειδών (Bahnemann, 2004; Bamba et al., 2008; Y. Xu & Langford, 2000).

3.6. Εφαρμογές φωτοκατάλυσης

Η φωτοκατάλυση έχει βρει ευρεία εφαρμογή σε διάφορους τομείς, καθώς είναι μια οικονομικά βιώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία που παρουσιάζει αυξημένη αποδοτικότητα στην απομάκρυνση ρύπων, απαιτεί ήπιες συνθήκες, μπορεί να εφαρμοστεί σε στερεά, υγρά και αέρια υποστρώματα, έχει την ικανότητα

αδρανοποίησης βακτηρίων, ιών και μυκήτων και συμβάλλει στην παραγωγή ενέργειας (Chong et al., 2010d; Hassaan et al., 2023).

Επομένως, εφαρμόζεται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων για την αποδόμηση έμμονων ρύπων, οδηγώντας στην πλήρη ανοργανοποίηση τους. Η δυνατότητα της να εφαρμοστεί σε στερεά, σε υγρά και σε αέρια υποστρώματα οδηγεί στην χρήση σε φωτοβολταϊκά, σε αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες όπως πλακίδια δαπέδου, τοίχου, σε τζάμια παραθύρων, στην απόσπηση και στον αποχρωματισμό και στην ανάπτυξη αντιθαμβωτικών επιφανειών (καθρέπτες), καθώς και στην επικάλυψη επιφανειών με φωτοκαταλυτικά υλικά που συμβάλλουν στον καθαρισμό του αέρα από πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOCs)(Crapart et al., 2021; C. Li et al., 2017; Mohamadpour & Amani, 2024). Ακόμη, χρησιμοποιείται στην αποστείρωση ιατρικών χώρων και εξοπλισμού, λόγω της δυνατότητας αδρανοποίησης βακτηρίων, ιών και μυκήτων(Langford, 2012; Ohama & Van Gemert, 2011).

3.7. Πλεονεκτήματα φωτοκατάλυσης

Η φωτοκατάλυση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες τεχνολογίες αντιρρύπανσης. Τα πλεονεκτήματα της μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- 1) Προκαλεί μη επιλεκτική, πλήρη αποδόμηση των οργανικών ενώσεων και η αποτελεσματικότητα της στηρίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου οι οποίες αποτελούν ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο.
- 2) Επιτυγχάνεται οξείδωση των οργανικών ρύπων ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης
- 3) Τα ημιαγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες είναι πολύ χαμηλού κόστους και γενικά χημικά και βιολογικά αδρανή. Το διοξείδιο του τιτανίου που αποτελεί τον πιο διαδεδομένο φωτοκαταλύτη εμφανίζει εξαιρετική σταθερότητα και είναι αδιάλυτος σε όλο το φάσμα των τιμών pH.
- 4) Η δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη συνεισφέρει στη μείωση του λειτουργικού κόστους και στην αποφυγή επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με δευτερογενείς ρύπους.
- 5) Μπορεί να αξιοποιηθεί η ηλιακή ακτινοβολία στις μεσογειακές χώρες με μεγάλη ηλιοφάνεια αποκομίζοντας οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.
- 6) Η αποδόμηση των οργανικών ρύπων μπορεί να επιτευχθεί από το διαλυμένο οξυγόνο του αέρα χωρίς την προσθήκη κάποιου άλλου οξειδωτικού μέσου.
- 7) Η επίδραση που έχουν τα διαλυμένα ιόντα που γενικά υπάρχουν στα φυσικά νερά ή σε ορισμένα υγρά απόβλητα είναι συνήθως χαμηλή.
- 8) Χρησιμοποιούνται ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ενώ μικρές μεταβολές στο pH δεν επιδρούν σημαντικά στην πορεία της διάσπασης .
- 9) Απαιτούνται μικροί χρόνοι αντίδρασης.

- 10) Μπορεί να εφαρμοστεί στην υδατική αλλά και στην αέρια φάση.
- 11) Υπάρχει δυνατότητα πιθανού συνδυασμού της μεθόδου της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με άλλες μεθόδους αντιρρύπανσης (Bahnemann, 2004; Gaya & Abdullah, 2008).

3.9. Μειονεκτήματα φωτοκατάλυσης

Εκτός από τα πλεονεκτήματα που εμφανίζει η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης η συγκεκριμένη μέθοδος παρουσιάζει ορισμένους περιορισμούς που σχετίζονται με:

- 1) Τη χρησιμοποίηση κυρίως της υπεριώδους ακτινοβολίας και την ανάγκη να είναι το υδατικό μέσο που υπόκειται στην επεξεργασία διαυγές σε αυτή τη φασματική περιοχή.
- 2) Τις χαμηλές ταχύτητες αδρανοποίησης ιδιαίτερα σε περιπτώσεις οργανικών ενώσεων όπου τα ετεροάτομα βρίσκονται σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες.
- 3) Την ανάγκη ύπαρξης επιπλέον σταδίου κατεργασίας για την απομάκρυνση του φωτοκαταλύτη όταν αυτός χρησιμοποιείται υπό μορφή αιωρημάτων.
- 4) Την ανάπτυξη τεχνικών στοιχείων που αφορούν στην κατασκευή των αντιδραστήρων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ετερογενή φωτοκατάλυση σε πραγματικές συνθήκες και απόβλητα (Bhatkhande et al., 2002; Toor et al., 2006).

4. Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης που βασίζονται στις θεικές ρίζες (SO₄^{•-}-ΠΟΜΑ)

Πέρα από τις Π.Ο.Μ.Α. που βασίζονται στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου, οι Π.Ο.Μ.Α. που βασίζουν την αποδόμηση των ρύπων μέσω της παραγωγής SO₄^{•-} έχουν μονοπωλήσει το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς αποτελούν μια αποτελεσματική και αποδοτική προσέγγιση στην απομάκρυνση ακόμη και των πιο έμμονων ρύπων από υδάτινα υποστρώματα (Guerra-Rodríguez et al., 2018a; Urán-Duque et al., 2021a).

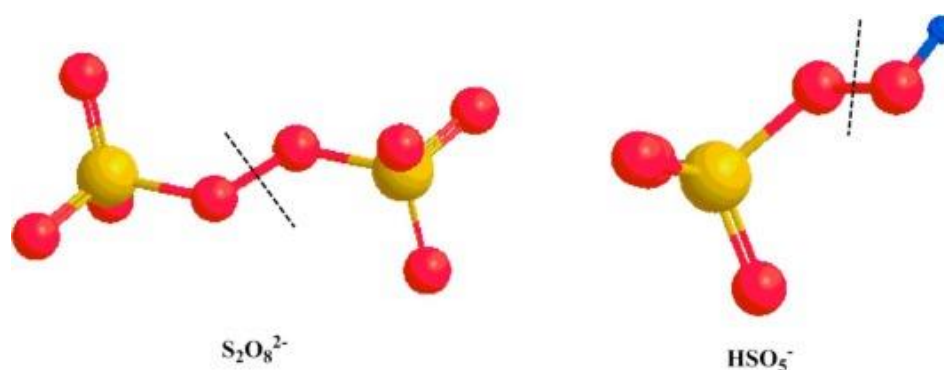
Η αποτελεσματικότητα των παραπάνω διεργασιών οφείλεται σε συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των SO₄^{•-}, τα οποία τις καθιστούν εξαιρετικά αποδοτικές. Ειδικότερα, εμφανίζουν υψηλότερο δυναμικό οξείδωσης (2,5-3,1 V) σε σχέση με τις ρίζες υδροξυλίου •OH (2,8 V), δίνοντας τη δυνατότητα αποδόμησης ακόμη και των έμμονων ρύπων (Shi et al., 2022a; Ushani et al., 2020a). Πέρα από το δυναμικό οξείδωσης, παρουσιάζουν και μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής (t_{1/2}=30-40 μs) από τις ρίζες υδροξυλίου •OH (t_{1/2}<1 μs), εξασφαλίζοντας υψηλότερες πιθανότητες αλληλεπίδρασης με τους ρύπους (Guerra-Rodríguez et al., 2018b; Z. Li et al., 2022). Είναι πιο εκλεκτικές, αντιδρώντας με συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες του ρύπου (ακόρεστοι δεσμοί ή αρωματικά ηλεκτρόνια), σε σχέση με τις •OH που αντιδρούν γενικά με μια ποικιλία ενώσεων μέσω αντιδράσεων απόσπασης υδρογόνου, μεταφοράς ηλεκτρονίων κ.ά. (Πίνακας 9) (Ghime & Ghosh, 2020; Xia et al., 2020a). Επίσης, η υψηλότερη απόδοση σχηματισμού ριζών, το χαμηλότερο κόστος αποθήκευσης και μεταφοράς λόγω της διαθεσιμότητας υπερθεικών αλάτων, η ποικιλία διαθέσιμων μεθόδων για την ενεργοποίηση των PS, η μικρότερη εξάρτηση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου από διάφορες παραμέτρους (π.χ. pH, αρχική φόρτωση υπεροξειδίου, υπόστρωμα) καθιστούν τις SO₄^{•-}-ΠΟΜΑ κατάλληλες εναλλακτικές για την αποδόμηση επικίνδυνων και τοξικών οργανικών ρύπων (Guerra-Rodríguez et al., 2018c; P.-C. Guo et al., 2021; Lee et al., 2020).

Πίνακας 9. Χαρακτηριστικά SO₄^{•-} και •OH (J. Wang & Wang, 2018)

	SO ₄ ^{•-}	•OH
Δυναμικό οξείδωσης(eV)	2.5-3.1	2.8
Εκλεκτικότητα	Αντιδρά εκλεκτικά	Αντιδρά μη εκλεκτικά
Κύριος μηχανισμός αντίδρασης	Μεταφορά ηλεκτρονίων	Μεταφορά ηλεκτρονίων/απόσπαση υδρογόνου
Χρόνος ημιζωής	30-40 μs	20 ns
Εύρος pH	2-8	2-4

Οι θεικές ρίζες παράγονται συνήθως μέσω της διάσπασης του υπεροξειδικού δεσμού (O-O) των PS μέσω αντιδράσεων μεταφοράς ενέργειας ή ηλεκτρονίων που οδηγούν σε ομολυτική ή ετερολυτική σχάση του προαναφερθέντος δεσμού, αντίστοιχα. Τα υπερθεικά ανιόντα (Persulfates, PS) αποτελούν ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες και σε αυτά συμπεριλαμβάνονται το υπεροξυμονοθειικό ανιόν (SO₅²⁻, PMS) και

υπεροξυδιθειικό ανιόν ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PDS), που συχνά αναφέρεται ως «υπερθεικό» σε εμπορικά προϊόντα. Το PDS είναι πιο ευδιάλυτο στο νερό από ότι το PMS (550 g/L έναντι 300 g/L στους 20 °C), καθιστώντας το καταλληλότερο για διεργασίες σε υδατικά υποστρώματα (Wacławek et al., 2017). Το PDS έχει μεγαλύτερη απόσταση δεσμού O-O (1,497 Å έναντι 1.453 Å) και χαμηλότερη ενέργεια δεσμού (92 kJ mol^{-1} έναντι 377 kJ mol^{-1}) από το PMS, λόγω της υποκατάστασης δύο ατόμων υδρογόνου του H_2O_2 από $-\text{SO}_3$ (Y. Luo et al., 2025; Y. Zhu et al., 2021). Επομένως, θεωρητικά, τα χημικά χαρακτηριστικά του PDS το καθιστούν πιο «ελκυστικό» από ότι το PMS (Πίνακας 10). Το PDS έχει επίσης υψηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής από το PMS (2.01 έναντι 1,77 eV). Η υψηλότερη δραστηριότητα και σταθερότητα αυτού, συνεπώς, σε σύγκριση με το PMS το καθιστούν ως οξειδωτικό με πλήθος εφαρμογών σε υδατικά υποστρώματα (Wacławek et al., 2022; Xiang et al., 2022).



Εικόνα 12. Χημική δομή των PDS και PMS (J. Wang & Wang, 2018)

Πίνακας 10. Χημικά χαρακτηριστικά PMS και PDS

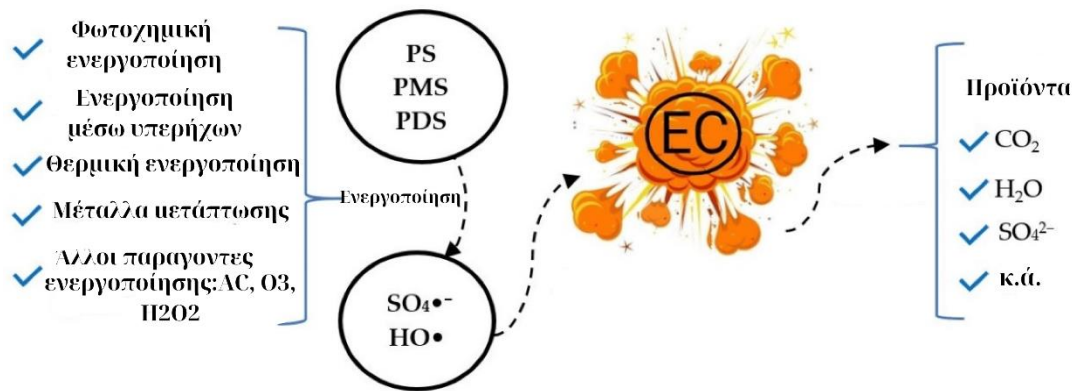
	Υπεροξυμονοθειικό(PMS)	Υπεροξυδιθειικό(PDS)
Χημικός Τύπος	SO_5^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
Δυναμικό οξείδωσης (eV)	1.77	2.01
Διαλυτότητα στο Νερό (g/L)	300	550
Ενέργεια Δεσμού (kJ mol^{-1})	377	92
Μήκος Δεσμού (Å)	1.453	1,497

4.1. Ενεργοποίηση των PS

Για την παραγωγή των θεικών ριζών από τα PS, είναι απαραίτητη η ενεργοποίηση των τελευταίων. Οι κύριοι τρόποι ενεργοποίησης των PS όπως έχει προαναφερθεί είναι (Εικόνα 13) (Duan et al., 2020):

- Μέσω διαφορετικών μορφών ενέργειας (φωτοχημική, ηχοχημική και θερμική ενεργοποίηση)
- Μέσω μετάλλων (π.χ. Co, Mn, Fe, Ag και Cu, μεταξύ άλλων), τα οποία μπορούν να ενεργοποιήσουν τα PS μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων

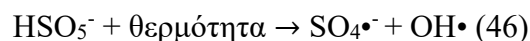
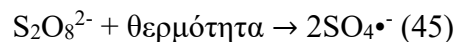
- Μέσω καταλυτών ενεργοποιημένου άνθρακα (activated carbon (AC) catalysts), στα οποία η ενεργοποίηση των PS γίνεται μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων
- Μέσω άλλων οξειδωτικών, όπως το όζον O_3 και το υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 (Duan et al., 2020).



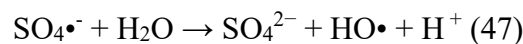
Εικόνα 13. Τρόποι ενεργοποίησης των PS (Urán-Duque et al., 2021b)

4.1.1. Ενεργοποίηση μέσω θερμότητας

Η θερμική ενεργοποίηση έχει αναγνωριστεί ως μία από τις πιο αποτελεσματικές προσεγγίσεις για την ενεργοποίηση των PS και PMS προς τον σχηματισμό $SO_4^{\bullet-}$ παρά τις ενεργειακές απαιτήσεις (Ji et al., 2016). Σε αυτή, πραγματοποιείται ομολυτική σχάση του δεσμού O-O προς τον σχηματισμό των θεικών ριζών, όπως περιγράφεται στις παρακάτω αντιδράσεις:

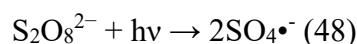


Η σχάση αυτή του δεσμού O-O στα PS και PMS είναι δυνατή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $50^\circ C$ (αύξηση ενέργειας κατά 140,0–213,3 kJ/mol), καθιστώντας τη θερμική ενεργοποίηση αρκετά αποτελεσματική με σχετικά χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Ακόμη, οι παραγόμενες θεικές ρίζες αντιδρούν με το νερό και μετατρέπονται γρήγορα σε ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες συμβάλλουν στην αποδόμηση των ρύπων (Xia et al., 2020b; Q. Yang et al., 2019a). Η μετατροπή αυτή των θεικών ριζών σε ρίζες υδροξυλίου περιγράφεται από την αντίδραση:

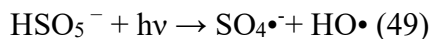


4.1.2. Ενεργοποίηση μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας

Η υπεριώδης ακτινοβολία έχει θεωρηθεί ως μία από τις πιο αποτελεσματικές προσεγγίσεις για την ενεργοποίηση των PS και PMS λόγω της υψηλής ενέργειας της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η ενεργοποίηση των PS και PMS υπό υπεριώδη ακτινοβολία σχετίζεται γενικά με την ομολυτική σχάση του δεσμού O-O, προς την παραγωγή θεικών ριζών:



Κατά την ενεργοποίηση του PS δημιουργούνται δύο $\text{SO}_4^{\bullet-}$, ενώ κατά την ενεργοποίηση του PMS δημιουργούνται $\text{OH}^{\bullet}$ και $\text{SO}_4^{\bullet-}$ λόγω της ασύμμετρης δομής του:



Όπως μέσω της θερμικής ενεργοποίησης, μέρος των παραγόμενων $\text{SO}_4^{\bullet-}$ θα μπορούσε να μετασχηματίζεται περαιτέρω σε $\text{OH}^{\bullet}$ κατά την ενεργοποίηση μέσω της υπερϊώδους ακτινοβολίας (N. Ali et al., 2022; Guerra-Rodríguez et al., 2021; J. Yang et al., 2021a):



4.1.3. Ενεργοποίηση μέσω υπερήχων

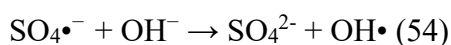
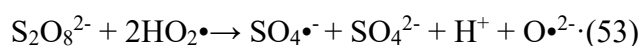
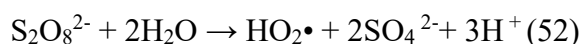
Οι κύριοι μηχανισμοί της ενεργοποίησης μέσω υπερήχων των PS και PMS (που σχετίζονται με τις φυσαλίδες σπηλαίωσης) μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

(1) παραγωγή θεικών ριζών με υπερήχους μέσω ομόλυσης του O-O δεσμού σε υψηλές θερμοκρασίες (5.000 K) και πιέσεις (παρόμοια με τον μηχανισμό ενεργοποίησης μέσω θερμότητας και υπερϊώδους ακτινοβολίας)

(2) παραγωγή ριζών υδροξυλίου και ριζών υδρογόνου μέσω της διάσπασης των μορίων του νερού υπό τη δράση φυσαλίδων σπηλαίωσης.

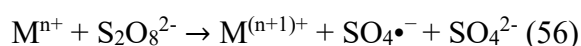
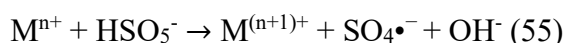


Η ενεργοποίηση μέσω υπερήχων του PS είναι πιο κατάλληλη για τη δημιουργία θεικών ριζών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει αρνητικά την απόδοσή του, ιδιαίτερα όταν η θερμοκρασία φτάνει τους 65°C. Η ενεργοποίηση του PS μέσω υπερήχων μπορεί εύκολα να επιτευχθεί υπό αλκαλικές συνθήκες (pH > 10), και παράγεται μια τεράστια ποσότητα $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{OH}^{\bullet}$ (J. Chen et al., 2016; Liu et al., 2021; Nasseri et al., 2017).

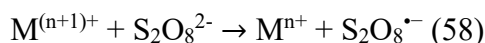


4.1.4. Ενεργοποίηση μέσω μετάλλου μετάπτωσης

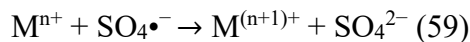
Όταν ένα μέταλλο μετάπτωσης με χαμηλότερο σθένος χρησιμοποιείται ως παράγοντας ενεργοποίησης, ακολουθείται μια καταλυτική διαδικασία και ο δεσμός O-O των PS και PMS μπορεί να διασπαστεί, παράγοντας έτσι $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Ahn et al., 2019; H. Li et al., 2024; Tian et al., 2022):



Ωστόσο, παράγονται και $\text{SO}_5^{\bullet-}$ και $\text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-}$ όταν μέταλλα μεταπτώσεως με υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση του PMS και του PS, τα οποία είναι χαμηλότερης δραστηριότητας σε σύγκριση με το $\text{SO}_4^{\bullet-}$:



Επιπλέον, η περίσσεια των μετάλλων μεταπτώσεως εντός του διαλύματος μπορούν να αντιδράσουν με το $SO_4^{\bullet-}$:



Η ενεργοποίηση του PS παράγει δύο θεικές ρίζες, ενώ η ενεργοποίηση του PMS παράγει ένα υδροξύλιο και μια θεική ρίζα. Επιπλέον, το PMS έχει το πλεονέκτημα ότι είναι ικανό να αντιδρά με το οξειδωμένο μέταλλο (M^{n+1}) που παράγει τη ρίζα πεντοξειδίου του θείου ($SO_5^{\bullet-}$), που είναι λιγότερο δραστική από το $SO_4^{\bullet-}$ (1,1 V έναντι 2,5 V) αλλά επίσης ικανή να αντιδράσει με ρύπους.

Η παραπάνω καταλυτική διαδικασία μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής. Στην ομογενή κατάλυση, πολυάριθμες έρευνες έχουν αποδείξει την αποτελεσματικότητα διάφορων μεταλλικών ιόντων (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ag^+) στην ενεργοποίηση των PS μέσω μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου προς τον σχηματισμό $SO_4^{\bullet-}$. Ωστόσο, η επαναχρησιμοποίηση αυτών των καταλυτικών μετάλλων απαιτεί επιπλέον διαδικασίες. Αντίθετα, η ετερογενής κατάλυση παρουσιάζει διάφορα πλεονεκτήματα, όπως ο εύκολος διαχωρισμός, η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση του μεταλλικού ιόντος, καθιστώντας την κατάλληλη για εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα.

Οι περισσότερες μελέτες στηρίζονται στην ενεργοποίηση του PS μέσω μετάλλων μετάπτωσης και ετερογενών καταλυτών, καθώς είναι φθηνότεροι, απλούστεροι από τη χρήση ενέργειας, μη τοξικοί και φιλικόι προς το περιβάλλον (Guerra-Rodríguez et al., 2018c; P.-C. Guo et al., 2021).

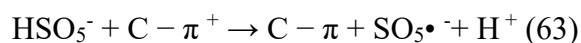
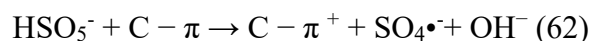
4.1.5. Ενεργοποίηση μέσω μορφών άνθρακα

Η ενεργοποίηση των PS μέσω υλικών με βάση τον άνθρακα, συμπεριλαμβανομένου του ενεργού άνθρακα, του γραφενίου, των νανοσωλήνων άνθρακα και του βιοεξανθρακώματος (biochar, BC) διερευνήθηκε εκτενώς τα τελευταία χρόνια (L. Guo et al., 2025; Y. Zhang et al., 2021a). Οι μηχανισμοί ενεργοποίησης μέσω υλικών με βάση τον άνθρακα προς τον σχηματισμό θεικών ριζών βασίζονται στη μεταφορά ηλεκτρονίων από τις μορφές άνθρακα στα PS και περιγράφονται από τις εξισώσεις (W. Huang et al., 2021; Zhuang et al., 2024):

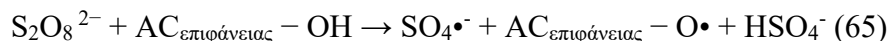
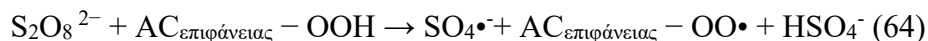


Επιπλέον, οι λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά τους, όπως ομάδες κινόνης, καρβονυλίου και καρβοξυλίου, ενισχύουν την ενεργοποίηση των PS μέσω του απεντοπισμού των π-ηλεκτρονίων (Y. Zhang et al., 2021b; S. Zhou et al., 2023).

Ο πιθανός μηχανισμός ενεργοποίησης του PMS από υλικά με βάση τον άνθρακα μπορεί να συνοψιστεί στις εξισώσεις:



Οι αντίστοιχοι μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων από λειτουργικές ομάδες οξυγόνου αναλύονται στις εξισώσεις (Zhao et al., 2017):



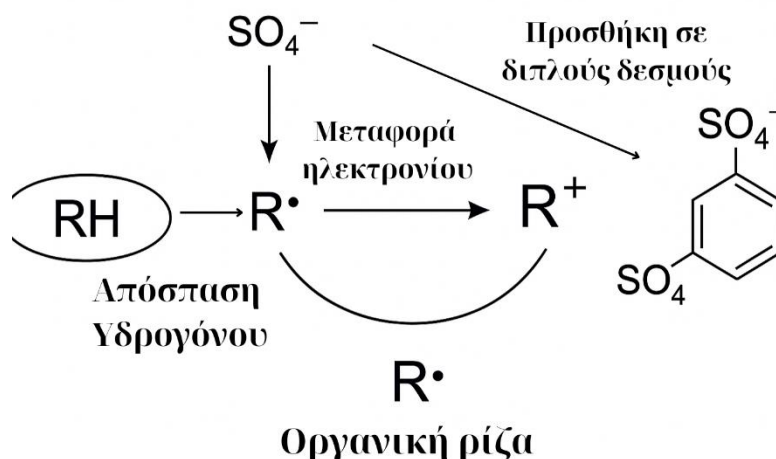
4.1.6. Ενεργοποίηση με συνδυασμό συστημάτων

Για περαιτέρω ενίσχυση της αποτελεσματικότητας της ενεργοποίησης μέσω των προαναφερθέντων συστημάτων έχουν προταθεί υβριδικά συστήματα ενεργοποίησης. Για παράδειγμα, οι καταλύτες με βάση το κοβάλτιο παρουσιάζουν σχετικά υψηλή ενεργοποίηση των PMS. Ωστόσο, η χαμηλή θερμική τους σταθερότητα περιόρισε την αποτελεσματικότητά τους. Ως εκ τούτου, ο συνδυασμός καταλυτών με βάση το κοβάλτιο με υλικά άνθρακα, τα οποία παρέχουν περισσότερες επιφανειακές θέσεις ενεργοποίησης, έχει εφαρμοστεί ευρέως (L. Yang et al., 2020).

4.2. Μηχανισμός αντίδρασης των θειικών ριζών $\text{SO}_4^{\bullet-}$ με τους οργανικούς ρύπους

Όσον αφορά τους μηχανισμούς αντίδρασης του $\text{SO}_4^{\bullet-}$ με οργανικούς ρύπους, τρία κύρια μονοπάτια αντίδρασης έχουν προταθεί:

- απόσπαση ατόμου υδρογόνου από αλκάνια, αλκοόλες, αιθέρες και εστέρες προς τον σχηματισμό οργανικών ριζών
- προσθήκη $\text{SO}_4^{\bullet-}$ σε ενώσεις που περιέχουν ακόρεστους δεσμούς όπως αλκένια και αλκίνια, σχηματίζοντας ενδιάμεσα ριζικά προϊόντα
- μεταφορά ηλεκτρονίου από τις οργανικές ενώσεις που περιέχουν υποκαταστάτες-δότες ηλεκτρονίων όπως αμινο- και υδροξυλομάδες (Xia et al., 2020c; S. Xiao et al., 2020)



Διάγραμμα 5. Μηχανισμός αντίδρασηςθειικών ριζών με οργανικούς ρύπους

4.3. Παράμετροι που επηρεάζουν τις $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Π.Ο.Μ.Α.

Αρκετές παράμετροι επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Π.Ο.Μ.Α., όπως οι συγκεντρώσεις των PS και του ρύπου, το pH και η θερμοκρασία του προς επεξεργασία νερού (Guerra-Rodríguez et al., 2018d; S. Li et al., 2022). Επιπλέον, άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την οξειδωτική διεργασία είναι η παρουσία ανιόντων, κατιόντων και οργανικής ύλης, τα οποία συνήθως βρίσκονται στα λύματα και στα φυσικά νερά (X. Li et al., 2022; Urán-Duque et al., 2021c).

Γενικά, τα χαμηλά επίπεδα ρύπων και οι υψηλές συγκεντρώσεις οξειδωτικών ευνοούν την αποτελεσματικότητα των $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Π.Ο.Μ.Α.. Με τη σειρά τους, χαμηλές τιμές pH και υψηλές τιμές θερμοκρασίας αυξάνουν το δυναμικό οξείδωσης του συστήματος (Y. Gao et al., 2020). Ειδικότερα:

- Συγκέντρωση των PS

Η δημιουργία των ριζών $\text{SO}_4^{\bullet-}$ εξαρτάται κυρίως από την ενεργοποίηση των οξειδωτικών PMS και PDS. Επομένως, η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση των τελευταίων. Έχει αποδειχθεί ότι αύξηση της συγκέντρωσης του PMS και του PDS αυξάνει την αποτελεσματικότητα της αποδόμησης των ρύπων (Z. Sun et al., 2021). Ωστόσο, αυτό συμβαίνει μέχρι ένα σημείο, μετά το οποίο αναστέλλεται η αποδόμηση των ρύπων λόγω δευτερευουσών αντιδράσεων και αντιδράσεων των αυτοκατανάλωσης των ριζών (Q. Yang et al., 2019b).

- pH του διαλύματος

Στις Π.Ο.Μ.Α., γενικά, το pH του διαλύματος είναι μια σημαντική παράμετρος, καθώς επηρεάζει τη δράση των οξειδωτικών και των καταλυτών και κατά συνέπεια την αποδόμηση των ρύπων (Q. Yang et al., 2019b). Στην περίπτωση των $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Π.Ο.Μ.Α., αρκετές μελέτες αξιολόγησαν την επίδραση ενός μεγάλου εύρους pH στην

αποτελεσματικότητα αυτών. Το PMS και το PS είναι σχετικά σταθερές ενώσεις σε όξινο έως ελαφρώς αλκαλικό pH. Το PMS, ωστόσο, μπορεί να υδρολυθεί σε πολύ όξινα μέσα (pH<1). Συνήθως, οι όξινες συνθήκες ευνοούν τη διάσπαση των ρύπων λόγω της μεγαλύτερης παραγωγής θεικών ριζών, ενώ σε αλκαλικό pH οι θεικές ρίζες μετατρέπονται σε ρίζες υδροξυλίου (Ushani et al., 2020b; Xia et al., 2020c).

- Θερμοκρασία

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας είναι η θερμοκρασία. Η ενεργοποίηση του PS μέσω θερμικής ενέργειας μελετήθηκε από αρκετούς ερευνητές, αποδεικνύοντας ότι η αποδόμηση των ρύπων ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ειδικότερα, παρατηρείται αύξηση των θεικών ριζών $\text{SO}_4^{\bullet-}$ με την αύξηση της θερμοκρασίας ως αποτέλεσμα της αύξησης του ρυθμού ενεργοποίησης των PS (Ahmadi et al., 2019; Zrinyi & Pham, 2017).

- Φύση του υποστρώματος

Το νερό είναι ένα περίπλοκο υπόστρωμα, καθώς το υψηλό οργανικό φορτίο και η ανόργανη ύλη μπορούν να προκαλέσουν παράπλευρες αντιδράσεις και παραπροϊόντα κατά την εφαρμογή των $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Π.Ο.Μ.Α., επηρεάζοντας έτσι την απόδοση των διεργασιών οξειδωσης. Η φυσική οργανική ύλη αποτελείται από ουσίες που αντιδρούν ταχύτατα και μη εκλεκτικά με τις σχηματιζόμενες ρίζες και ως εκ τούτου παρουσιάζουν ανασταλτική δράση, με αποτέλεσμα μείωση της απόδοσης των αντιδράσεων οξειδωσης (Shi et al., 2022b; Xia et al., 2020d).

Ακόμη, τα ανιόντα που περιέχονται στο νερό μπορούν να αναστείλουν τις $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Π.Ο.Μ.Α.. Εξαίρεση αποτελούν τα ανιόντα χλωρίου (Cl^-), τα οποία ασκούν θετική επίδραση στο PS ενεργοποιώντας το. Αυτή η θετική επίδραση αποδόθηκε στην παραγωγή των ριζών χλωρίου, συμπεριλαμβανομένων των $\text{Cl}^\bullet$ και $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, που αυξάνουν τον αριθμό των ριζών στο σύστημα και συνεπώς αυξάνουν τον ρυθμό αποδόμησης των ρύπων (C. Chen et al., 2019).

4.4. Εφαρμογές $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Π.Ο.Μ.Α.

Η υψηλή οξειδωτική ικανότητα των θεικών ριζών, η σταθερότητα, η ευελιξία στις μεθόδους ενεργοποίησης και η επιλεκτικότητα τους καθιστούν τις Π.Ο.Μ.Α. με τις θεικές ρίζες μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση με ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, ιδίως στην αποδόμηση ανθεκτικών ρύπων.

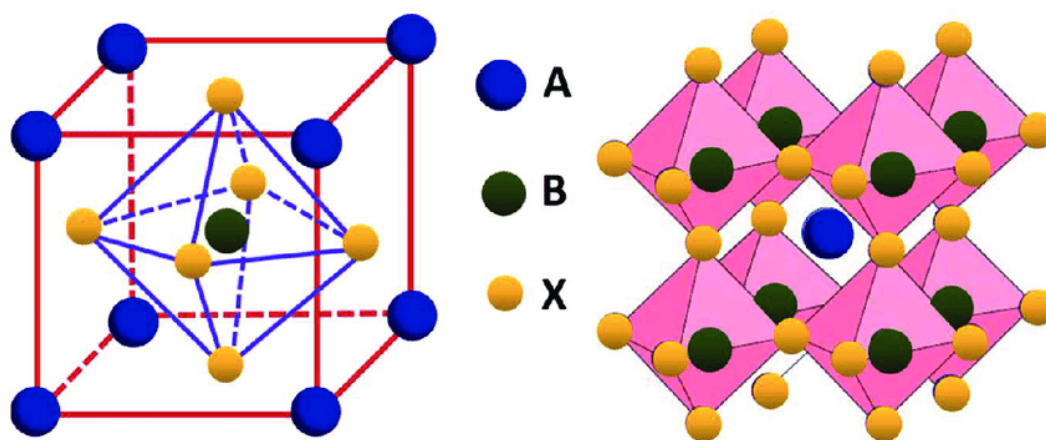
Οι $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -Π.Ο.Μ.Α. έχουν χρησιμοποιηθεί στην απαλλαγή λυμάτων, υδάτινων υποστρωμάτων και του εδάφους από διάφορους οργανικούς ρύπους, συμπεριλαμβανομένων των φαρμακευτικών προϊόντων (B. Wang et al., 2020), των ζιζανιοκτόνων (Xie et al., 2020), των χρωστικών (Y. Zhou et al., 2020) και ορισμένων προσθέτων που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή πλαστικών (Ding et al., 2020). Ομοίως, έχουν χρησιμοποιηθεί για την απολύμανση λυμάτων από μικροοργανισμούς, όπως η *Escherichia coli* και ο *Enterococcus faecalis* (W. Qi et al., 2020). Στις εφαρμογές αυτές έχουν επιτευχθεί υψηλές αποδόσεις αποδόμησης και αδρανοποίησης

των μικροοργανισμών, επομένως οι AOPs που βασίζονται στις $\text{SO}_4^{\cdot-}$ αποτελούν πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες οξείδωσης για την αδρανοποίηση παθογόνων που είναι ανθεκτικά σε διάφορα αντιβιοτικά.

5. Περοβσκίτες

5.1. Δομή περοβσκιτών

Αρκετοί περοβσκίτες εμφανίζουν γενικό τύπο ABX_3 , όπου A είναι μια σπάνια αλκαλική γαία (La, Ba, Sr and Ce), B είναι ένα στοιχείο μετάπτωσης της πρώτης περιόδου (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) και X είναι συνήθως κάποιο ηλεκτραρνητικό άτομο όπως οξυγόνο ή κάποιο αλογόνο (Taran et al., 2016). Οι διάφοροι τύποι περοβσκίτη (στην ιδανική τους μορφή) είναι κυβικοί ή σχεδόν κυβικής δομής (π.χ. ρομβοεδρικοί, ορθορομβικοί και άλλες συμμετρικές παραλλαγές) όπως και άλλα οξείδια μετάλλων μεταπτώσεως που υπόκεινται στον ίδιο τύπο (ABO_3). Ως υλικά, παρουσιάζουν πολλές εφαρμογές λόγω των σιδηροηλεκτρικών και διηλεκτρικών τους ιδιοτήτων (Assirey, 2019).



Εικόνα 14. Η δομή των περοβσκιτών (Aslam et al., n.d.)

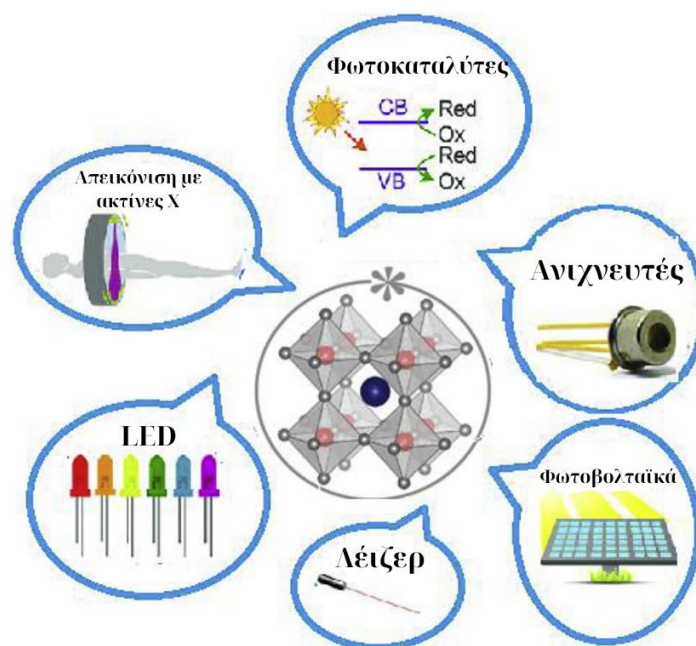
5.2. Ιδιότητες περοβσκιτών

Οι περοβσκίτες παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων, οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από τη χημική σύσταση και τη δομή τους.

Αρχικά, οι περισσότεροι περοβσκίτες απορροφούν ένα μεγάλο ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας και συγκεκριμένα στο ορατό φάσμα, έχουν ρυθμιζόμενο ενεργειακό χάσμα (συνήθως 1.2-2.3 eV), ενώ αντικαθιστώντας ένα κατιόν με κάποιο άλλο και παρουσιάζουν υψηλή φωταύγεια. Οι οπτικές αυτές ιδιότητες τα καθιστούν κατάλληλα υλικά για LED και λέιζερ, φωτοκαταλύτες και φωτοβολταϊκά (Manos et al., 2020; Tayari et al., 2025).

Ακόμη, ορισμένοι περοβσκίτες παρουσιάζουν υψηλή διηλεκτρική σταθερά, μπορούν να παράξουν ηλεκτρικό φορτίο υπό αλλαγές θερμοκρασίας και κάποιοι εμφανίζουν φερροηλεκτρισμό, καθιστώντας τους κατάλληλους πυκνωτές, αισθητήρες θερμοότητας και αισθητήρες γενικότερα (Byranvand et al., 2022; Elangovan et al., 2024). Τέλος, είναι θερμικά σταθεροί μέχρι και τους 600 °C, ενώ η δομή τους μπορεί να αλλάξει ανάλογα με την πίεση και τη θερμοκρασία. Ωστόσο, οι περοβσκίτες είναι εξαιρετικά σταθεροί κάτω από ακραίες συνθήκες λόγω της εύκαμπτης κρυσταλλικής δομής τους και της ύπαρξης μετάλλων μετάπτωσης (Lewiński et al., 2022; C. Yang et al., 2024).

Οι δομικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των περοβσκιτών μπορούν εύκολα να ρυθμιστούν μεταβάλλοντας τις συνθήκες σύνθεσης τους (C. Zhang et al., 2019; M. Zhu et al., 2020). Ως εκ τούτου βρίσκουν εφαρμογές ως αισθητήρες αερίων, ηλεκτρόδια καυσίμου, μαγνητικά υλικά και ετερογενείς καταλύτες για την αποδόμηση οργανικών ρύπων (Garcia-Muñoz et al., 2019; Patel et al., 2019; H. Wang et al., 2014; H. Xiao et al., 2015).



Εικόνα 15. Εφαρμογές περοβσκιτών (Dandia et al., 2020)

5.3. Οι περοβσκίτες ως φωτοκαταλύτες

Η δυνατότητα ρύθμισης των οπτικών ιδιοτήτων των περοβσκιτών μέσω της αλλαγής των συνθηκών σύνθεσης τους τα καθιστά υλικά με πολλά υποσχόμενες εφαρμογές στον τομέα της φωτοκατάλυσης.

Έχουν διεξαχθεί πολλές έρευνες για την αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης των περοβσκιτών, όπως:

(i) η μεταβολή των συνθηκών σύνθεσης αυτών, (ii) η τροποποίηση της δομής τους, (iii) η σύνθεση σύνθετων υλικών και (iv) η εφαρμογή υβριδικών διεργασιών φωτοκατάλυσης με άλλες AOPs. Έτσι, αυξάνεται η απορρόφηση φωτός από τον περοβσκίτη, δημιουργούνται περισσότερες ενεργές θέσεις και μειώνεται ο ανασυνδυασμός ηλεκτρονίων και θετικών οπών (e^-h^+) (Ameen et al., 2022; Fu et al., 2025; Soni et al., 2025). Στη μεταβολή των συνθηκών σύνθεσης των περοβσκιτών, η υποκατάσταση των κατιόντων από άλλα του ίδιου ή διαφορετικού σθένους στη θέση A ή/και B όχι μόνο επηρεάζει τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του περοβσκίτη, αλλά προκαλεί επίσης κενά οξυγόνου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η παραγωγή των

δραστικών ειδών οξυγόνου (P. Gao et al., 2019; W. Sun et al., 2019; J. Wang et al., 2020).

Η μεταβολή του μεγέθους και της μορφολογίας των περοβσκιτών μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση των ενεργών θέσεων και της απορρόφησης του φωτός. Για παράδειγμα, υλικά μικρότερου μεγέθους με μεγαλύτερο αριθμό ενεργών θέσεων μπορούν να εμφανίσουν εξαιρετική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα (Ye et al., 2011; M. Zhou et al., 2020). Ωστόσο, η υψηλή τάση συσσωμάτωσής αυτών οδηγεί σε μείωση των ενεργών θέσεων.

Έτσι, το ενδιαφέρον στράφηκε στη μεταβολή του πορώδους, με σκοπό την αύξηση της προσρόφησης των ρύπων, την καλύτερη κατανομή τους στην επιφάνεια του περοβσκίτη και συνεπώς την αύξηση της αλληλεπίδρασης των ρύπων με τις ενεργές θέσεις (Z. He et al., 2017; Y. Wang et al., 2018).

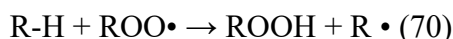
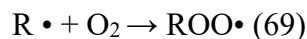
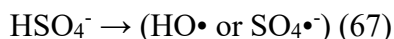
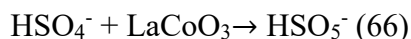
Η σύνθεση σύνθετων υλικών μπορεί να τροποποιήσει το ενεργειακό χάσμα και να μειώσει τον ανασυνδυασμό των e^-h^+ , ενώ υβριδικές διεργασίες φωτοκατάλυσης με άλλες Π.Ο.Μ.Α. (π.χ. Fenton, ενεργοποίηση των PS, ο οξονισμός και η ηλεκτροχημική οξείδωση) μειώνουν τον ανασυνδυασμό e^-h^+ (B. Xu et al., 2020; L. Yang et al., 2019; Yin et al., 2020). Ο συνδυασμός αυτών των Π.Ο.Μ.Α. με την ετερογενή φωτοκατάλυση μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή περισσότερων δραστικών ειδών οξυγόνου για την αποτελεσματική αποδόμηση ρύπων.

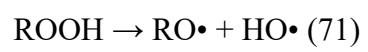
5.4. Οι περοβσκίτες ως καταλύτες για την ενεργοποίηση των PS

Οι περοβσκίτες έχουν αναδειχθεί ως πολλά υποσχόμενα υλικά για την ενεργοποίηση των PS, λόγω της ευελιξίας στη σύνθεση τους που επιτρέπει την ρύθμιση των οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους.

Η ενεργοποίηση των PS από τα περοβσκιτικά υλικά πραγματοποιείται μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων από τον περοβσκίτη στα PS μέσω των κατιόντων μετάλλων που περιέχονται στην κρυσταλλική του δομή προς τη δημιουργία θεικών ριζών $SO_4^{\bullet-}$. Ακόμη, η δημιουργία κενών οξυγόνου ενισχύει την προσρόφηση και συνεπώς την ενεργοποίηση των PS, αυξάνοντας, έτσι, την καταλυτική απόδοση (Ahmed et al., 2023; Silvestri et al., 2021; L. Tang et al., 2024).

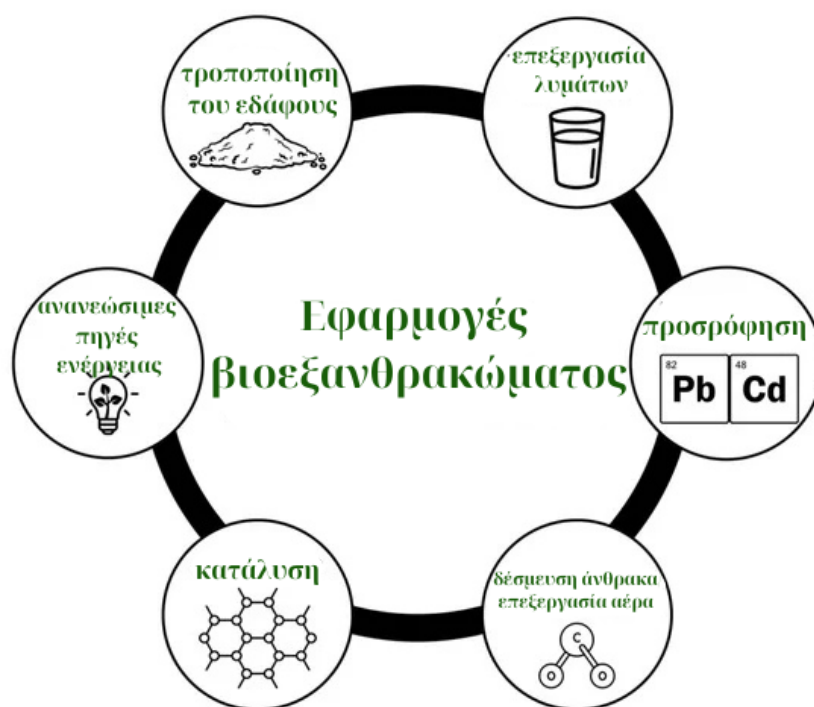
Ο πιθανός μηχανισμός που μπορεί να ακολουθηθεί για την ενεργοποίηση των PS με σκοπό την αποδόμηση μιας οργανικής ένωσης από ένα περοβσκίτη (π.χ. $LaCoO_3$) περιγράφεται μέσω αυτών των αντιδράσεων (R. Solís et al., 2017):





6. Βιοεξανθράκωμα (Biochar)

Τα τελευταία χρόνια, τα βιοεξανθράκωμα (Biochar, BC) έχουν μονοπωλήσει το ενδιαφέρον, καθώς συμβάλλουν στην κυκλική οικονομία, είναι φιλικά προς το περιβάλλον, αποδοτικά και χαμηλού κόστους. Οι ιδιότητες τους όπως και η δυνατότητα τροποποίησης τους με στόχο τη βελτιστοποίηση τους τα καθιστούν υλικά με ποικίλες περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η απομάκρυνση ρύπων, η επεξεργασία λυμάτων, η δέσμευση άνθρακα και η βελτίωση του εδάφους, ενώ μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως στερεά βιοκαύσιμα, ως καταλύτες και ως προσροφητικά (Z. Chen et al., 2022, 2023; Sharma et al., 2021).



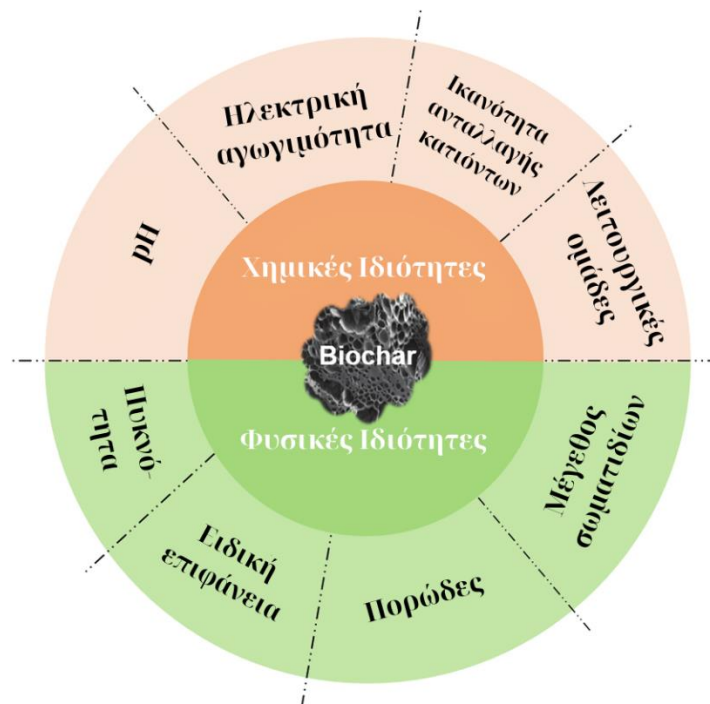
Εικόνα 16. Εφαρμογές BC (Visser et al., 2024)

Γενικά, το BC είναι ένα άμορφο οργανικό υλικό, πλούσιο σε άνθρακα, το οποίο προκύπτει από τη θερμοχημική αποδόμηση βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες και με περιορισμένη ή καθόλου παροχή οξυγόνου, όπως η πυρόλυση, η αεροποίηση και η υδροθερμική ανθρακοποίηση. Πέρα από τις μεγάλες ποσότητες άνθρακα σε αρωματικές και αλκυλικές δομές, περιέχει υδρογόνο (H), οξυγόνο (O), ίχνη αζώτου (N) και θείου (S), καθώς και ανόργανα στοιχεία (Si, K, Al, Ca και P), σε στοιχειακή σύσταση που διαφέρει ανάλογα με τη βιομάζα από την οποία προήλθε και τη διαδικασία ανθρακοποίησης. Ως πρόδρομη ύλη βιομάζας μπορούν να χρησιμοποιηθούν γεωργικά απόβλητα, ξύλα, φύλλα, οργανικά αστικά στερεά απόβλητα, λάσπη, περιττώματα ζώων, φλούδες φρούτων και άλλα απόβλητα (Duan et al., 2015; Nidheesh et al., 2021; C. Wang et al., 2022).



Εικόνα 17. Παραγωγή BC (V. Rajput et al., 2024)

Τα διάφορα χαρακτηριστικά του το καθιστούν υλικό με ποικίλες εφαρμογές. Συγκεκριμένα, εμφανίζει διηλεκτρικές ιδιότητες, υψηλή σταθερότητα, υψηλό πορώδες, μεγάλη ειδική επιφάνεια (100 έως 460 m² /g), ποικίλες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του (καρβονυλικές, καρβοξυλικές, φαινολικές και υδροξυλικές ομάδες), ενώ υπάρχει δυνατότητα τροποποίησης αυτών, μεταβάλλοντας έτσι τη χημική δομή της επιφάνειάς του. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν το BC κατάλληλο ως προσροφητικό και ως καταλύτη (Pereira Lopes & Astruc, 2021; Soffian et al., 2022).



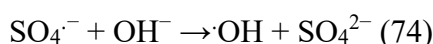
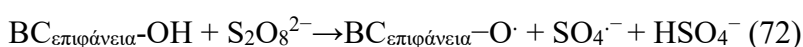
Εικόνα 18. Φυσικοχημικές ιδιότητες του BC (S. Tang et al., 2020)

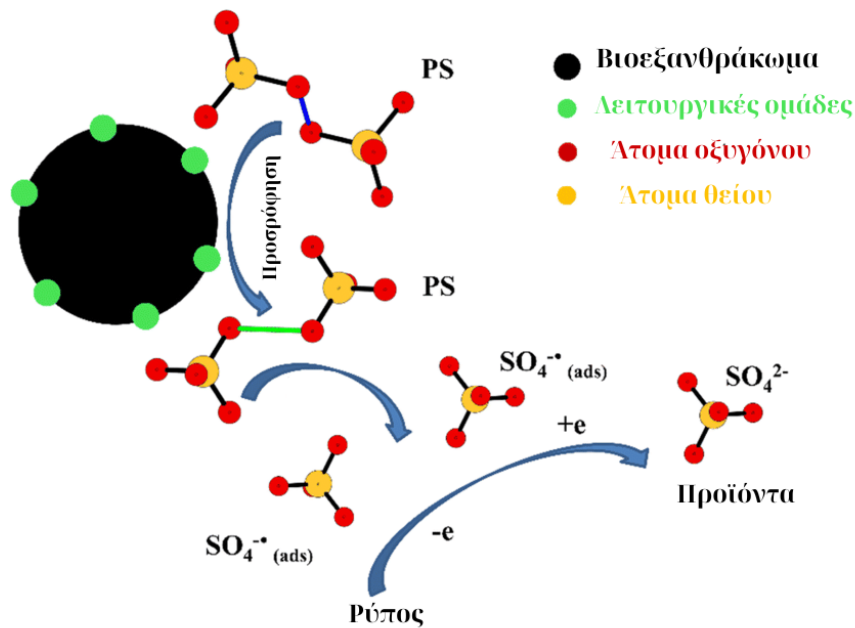
Μέχρι πρόσφατα, το BC χρησιμοποιούνταν κυρίως για τη βελτίωση του εδάφους. Τα τελευταία χρόνια, ωστόσο, παρουσίασε προοπτικές ως καταλύτης, ιδίως στον περιβαλλοντικό τομέα. Συγκεκριμένα, οι πολυάριθμες λειτουργικές του ομάδες που συνήθως φέρει στην επιφάνειά του, όπως ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, έμμονες ελεύθερες ρίζες (Persistent Free Radicals, PFRs), μέταλλα και ετεροάτομα μπορούν να δράσουν ως ενεργές θέσεις, παρέχοντας στο BC καταλυτικές ιδιότητες (F. Li et al., 2020a; Y. Zhang et al., 2021c). Έτσι, μπορεί να επιτευχθεί αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα, τροποποιώντας και ελέγχοντας τις λειτουργικές αυτές ομάδες μέσω μεταβολών και ρυθμίσεων στις παραμέτρους σύνθεσης, όπως η προέλευση της βιομάζας, ο χρόνος και η θερμοκρασία πυρόλυσης και οι συνθήκες προεπεξεργασίας (Y. Yang et al., 2023; T. Zhou et al., 2024). Επίσης, η ειδική επιφάνεια και η δομή των πόρων παίζουν σημαντικό ρόλο στην καταλυτική δραστηριότητα του BC, καθώς επηρεάζει την προσροφητική του ικανότητα και την ικανότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων (F. Li et al., 2020b; Y. Zhang et al., 2021d).

Οι λειτουργικές δομές του BC παίζουν ρόλο στα διάφορα καταλυτικά συστήματα, βρίσκοντας έτσι εφαρμογή σε διάφορες Π.Ο.Μ.Α., με κυριότερες την ενεργοποίηση των PS και τη φωτοκατάλυση.

Τα τελευταία χρόνια, το BC έχει χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση των PS, με σκοπό την απομάκρυνση ρύπων. Αυτή μπορεί να επιτευχθεί μέσω $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, $^1\text{O}_2$ καθώς και με απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίων που παράγονται κατά την ενεργοποίηση των PS. Επομένως, διακρίνονται μηχανισμοί που περιλαμβάνουν την παραγωγή ριζών και μηχανισμοί που δεν περιλαμβάνουν την παραγωγή ριζών (Y. Duan et al., 2023; Xue et al., 2024). Οι πρώτοι μηχανισμοί είναι οι κυριότεροι και οι δραστικές ουσίες είναι οι $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$. Στους δεύτερους η αποδόμηση των ρύπων επιτυγχάνεται είτε με μεταφορά ηλεκτρονίων είτε με το $^1\text{O}_2$. Η απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίων πραγματοποιείται συνήθως όταν στο σύστημα συνυπάρχουν ο ρύπος, ένας καταλύτης και τα PS. Σε αυτή την περίπτωση, ρύπος και PS προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη και ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον πλούσιο σε ηλεκτρόνια ρύπο στα PS, με αποτέλεσμα την αποδόμηση του ρύπου. Από την άλλη, το $^1\text{O}_2$ έχει υψηλή ενέργεια, με αποτέλεσμα να έχει ικανότητα οξείδωσης του ρύπου (Gu et al., 2023; Ioannidi et al., 2024).

Στην ενεργοποίηση των PS από το BC, τα κυριότερα δραστικά είδη είναι οι $\text{SO}_4^{\cdot-}$ και οι $\cdot\text{OH}$, που παράγονται από λειτουργικές ομάδες του BC που περιέχουν οξυγόνο, όπως οι υδροξυλομάδες $-\text{OH}$ και οι καρβονυλομάδες $-\text{COOH}$. Επίσης, είναι δυνατή η μετατροπή των θεικών ριζών σε ρίζες υδροξυλίου υπό συγκεκριμένες συνθήκες (π.χ. με αύξηση του pH). Οι αντιδράσεις που περιγράφουν την παραγωγή αυτών των δραστικών ειδών είναι:





Εικόνα 19.Ο μηχανισμός ενεργοποίησης των PS από το BC (Peng Sun, 2019)

Στο μηχανισμό που δεν περιλαμβάνει την παραγωγή θεικών ριζών (μη-ριζικό μονοπάτι), συμμετέχουν και οι καρβονυλομάδες $\text{C}=\text{O}$, που μπορούν να δράσουν ως βάσεις με μονήρη ηλεκτρόνια, αυξάνοντας το δυναμικό αναγωγής του BC. Έτσι, μπορούν είτε να συμβάλλουν στη μεταφορά ηλεκτρονίων είτε να δράσουν ως ενεργές θέσεις για το σχηματισμό του $^1\text{O}_2$ (V. Rajput et al., 2024).

Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα τα BC διαδραματίζουν συνήθως ρόλο συγκαταλύτη, μειώνοντας το E_g άλλων φωτοκαταλυτών, παρέχοντας αυξημένο αριθμό ενεργών θέσεων, δρώντας ως υπόστρωμα για την αποφυγή συσσωμάτωσης των φωτοκαταλυτών και μειώνοντας τον ανασυνδυασμό θετικής οπής-ηλεκτρονίου απεντοπίζοντας τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια λόγω της υψηλής του αγωγιμότητας του (V. Rajput et al., 2024; S. Tang et al., 2020).

Επιπλέον, τα BC επηρεάζουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων για την ενισχύοντας την καταλυτική δράση των βασικών φωτοκαταλυτών στα μικτά υλικά, ενώ έχει αναφερθεί ότι επιδρούν στην ενεργειακή στάθμη της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας σε σύνθετα υλικά, μειώνοντας περαιτέρω το ενεργειακό χάσμα του βασικού φωτοκαταλύτη (Visser et al., 2024).

7. Σκοπός-Αντικείμενο της έρευνας

Οι φαρμακευτικές ενώσεις αποτελούν μια κατηγορία αναδυόμενων ρύπων που εγείρει ανησυχίες σχετικά με τις επιπτώσεις της τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία, καθώς η συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή και κατανάλωση των ενώσεων αυτής της κατηγορίας οδηγεί στη συσσώρευση τους στα υγρά απόβλητα και κατά συνέπεια την εισαγωγή τους υδάτινο περιβάλλον. Ειδικότερα, μετά την έξαρση του SARS-CoV-2 τον Μάρτιο του 2020, παρατηρήθηκε αυξημένη χρήση φαρμακευτικών προϊόντων και κυρίως αντιικών φαρμάκων για τη θεραπεία της σχετικής νόσου, καθώς ακόμη δεν είχε ανακαλυφθεί κάποιο εμβόλιο ή φαρμακευτικό προϊόν, το οποίο να στοχεύει στον συγκεκριμένο ιό. Σύμφωνα με πλήθος ερευνών, οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν στις συμβατικές Μ.Ε.Υ.Α. κρίθηκαν αναποτελεσματικές στην απομάκρυνση των προαναφερθέντων ενώσεων, με αποτέλεσμα αυτές να καταλήγουν και να συσσωρεύονται στα υδάτινα υποστρώματα. Επομένως, για την απομάκρυνση των έμμονων φαρμακευτικών ρύπων και την απαλλαγή των υγρών αποβλήτων και κατ' επέκταση των υδάτινων οικοσυστημάτων από αυτούς, κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη και η εφαρμογή διεργασιών που θα δύνανται να τις απομακρύνουν αποδοτικά, και αφήνοντας χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Από τις διάφορες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί στο συγκεκριμένο τομέα, το ενδιαφέρον έχουν μονοπωλήσει οι Π.Ο.Μ.Α., λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν. Ειδικότερα, το χαμηλό κόστος εφαρμογής τους, η υψηλή αποδοτικότητα τους και το γεγονός ότι συνήθως δεν οδηγούν σε δευτερογενή ρύπανση τις καθιστούν διεργασίες που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή και σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους αντιρρύπανσης μπορούν να οδηγήσουν σε πολλές περιπτώσεις στην ανοργανοποίηση τόσο των έμμονων ρύπων όσο και των προϊόντων μετασχηματισμού τους.

Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων που ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των Π.Ο.Μ.Α., η φωτοκατάλυση έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αποδόμηση πλήθους έμμονων ρύπων. Ωστόσο, οι περισσότεροι συμβατικοί φωτοκαταλύτες (π.χ. TiO_2) εμφανίζουν μεγάλο E_g , με αποτέλεσμα να φωτοενεργοποιούνται μόνο υπό UV ακτινοβολία, περιορίζοντας τις εφαρμογές τους υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, δεδομένου ότι η UV ακτινοβολία αποτελεί το 4-6% του ηλιακού φάσματος. Επομένως, κρίνεται αναγκαία η σύνθεση φωτοκαταλυτών με χαμηλή τοξικότητα, χαμηλό κόστος παρασκευής, υψηλή σταθερότητα και κατάλληλο E_g , έτσι ώστε να μπορούν να αξιοποιούν και φωτόνια του ορατού φάσματος για τη φωτοενεργοποίησή τους.

Πέραν της φωτοκατάλυσης, οι Π.Ο.Μ.Α. που βασίζονται στο σχηματισμό θεικών ριζών ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) για την απομάκρυνση έμμονων ρύπων αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λόγω του χαμηλού τους κόστους και των ελκυστικών, χαρακτηριστικών των εν λόγω ριζών που τις καθιστούν ιδανικές για εφαρμογές αντιρρύπανσης. Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων ενεργοποίησης των PS που οδηγούν στην παραγωγή $\text{SO}_4^{\cdot-}$, η ενεργοποίησή τους μέσω ενός στερεού καταλύτη (ετερογενής ενεργοποίηση) που

περιέχει κάποιο στοιχείο μετάπτωσης στη δομή του αποτελεί μια αποτελεσματική τεχνική για την αποδόμηση των οργανικών ρύπων. Συγκεκριμένα, η εύκολη ανάκτηση των καταλυτών αυτών και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους, η χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση σε σύγκριση με άλλες μεθόδους ενεργοποίησης, καθώς και η εφαρμογή τους σε διάφορα υποστρώματα ανεξάρτητα από τα χαρακτηριστικά αυτών (π.χ. pH) καθιστούν αυτή την εν λόγω τεχνική ενεργοποίησης φιλική προς το περιβάλλον και βιώσιμη.

Στην κατηγορία αυτών των καταλυτικών υλικών ανήκουν και οι περοβσκίτες που εμφανίζουν υψηλή (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα. Ωστόσο, η ευρεία εφαρμογή τους περιορίζεται λόγω των διαφυγόντων μετάλλων από τη δομή τους, η οποία οδηγεί σε δευτερογενή ρύπανση. Επομένως, το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας έχει στραφεί στη σύνθεση περοβσκιτικών δομών με υψηλότερη σταθερότητα και υψηλή (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα.

Τα BC αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική στην ενεργοποίηση των PS λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας, του πορώδους, της υψηλής σταθερότητας, της πληθώρας λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά του και του φιλικού προς το περιβάλλον προφίλ του. Επιπλέον, η δυνατότητα συνδυασμού τους με άλλα φωτοκαταλυτικά υλικά για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών τους τα καθιστά ιδανικούς συγκαταλύτες.

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, έλαβε χώρα η παρασκευή σύνθετων υλικών BCO-περοβσκίτη $\text{LaCu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_3$ (x%-BLCNO) χρησιμοποιώντας διαφορετικά ποσοστά του BC ($x = 2.5\%, 5\%, 7.5\%, 10\% \text{ }^{\text{W/W}}$). Η οξείδωση του βιοεξανθρακώματος αποσκοπούσε στην αύξηση της υδροφιλικότητάς του, στην επίτευξη καλύτερης διασποράς του στα υδατικά μέσα και στον σχηματισμό περισσότερων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του (π.χ. καρβονυλικές ομάδες, υδροξυλομάδες), αυξάνοντας έτσι την καταλυτική του δραστηριότητα. Η προσθήκη μικρής ποσότητας βιοεξανθρακώματος στο περοβσκιτικό υλικό συνέβαλλε στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας και στη σταθεροποίηση του οξειδοαναγωγικού κύκλου των μετάλλων μετάπτωσης στη δομή του λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων από το βιοεξανθράκωμα σε αυτά, δεδομένης της υψηλής του αγωγιμότητας. Η μορφολογία, η δομή και οι οπτικές ιδιότητες τόσο των σύνθετων υλικών όσο και των πρόδρομων υλικών διερευνήθηκαν με μια πληθώρα μεθόδων χαρακτηρισμού, ενώ η (φωτο)καταλυτική τους δραστηριότητα για την αποδόμηση του αντιικού Lamivudine (LMV) μελετήθηκε μέσω πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας καταλυτικής ενεργοποίησης PS και υβριδικών πειραμάτων φωτοκαταλυτικής ενεργοποίησης PS.

Έτσι, η συγκεκριμένη διατριβή επικεντρώθηκε:

- στη σύνθεση σύνθετων υλικών BCO-LCNO σε διάφορες αναλογίες
- στη μελέτη των ιδιοτήτων τους με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού
- στη μελέτη της (φωτο)καταλυτικής του δραστηριότητας για την αποδόμηση του LMV και της κινητικής της

- στη μελέτη του βαθμού συνεισφοράς των παραγόμενων δραστικών ειδών στην αποδόμηση του LMV στο υβριδικό σύστημα παρουσία του (φωτο)καταλύτη με τη μεγαλύτερη δραστικότητα
- στην ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού κατά την αποδόμηση του LMV στο υβριδικό σύστημα παρουσία του (φωτο)καταλύτη με τη μεγαλύτερη δραστικότητα με τη χρήση UHPLC -LTQ-ORBITRAP

Η σύνθεση και η μελέτη των χαρακτηριστικών των εν λόγω υλικών πραγματοποιήθηκε πρώτη φορά στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Τέλος, η (φωτο)καταλυτική δραστικότητα τόσο αυτών όσο και των πρόδρομων υλικών για την αποδόμηση του LMV εξετάστηκε για πρώτη φορά στη συγκεκριμένη εργασία, ενώ εντοπίστηκαν ορισμένα προϊόντα μετασχηματισμού που προέκυψαν από την αποδόμηση του σε υβριδικό σύστημα παρουσία του (φωτο)καταλύτη με τη μεγαλύτερη δραστικότητα.

8. Πειραματικό Μέρος

8.1. Αντιδραστήρια-Υλικά-Πρότυπες Ενώσεις-Διαλύτες

8.1.1. Αντιδραστήρια-Υλικά

- Υπερθειικό Νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) καθαρότητας $\geq 98\%$ του οίκου Sigma-Aldrich (Σεντ Λούις, Η.Π.Α.)
- Glycolic acid ethoxylate lauryl ether (καθαρότητα $\geq 99.9\%$, μέσο Mn ~ 360) του οίκου Sigma-Aldrich (Σεντ Λούις, Η.Π.Α.)
- Εξαένυδρο Νιτρικό Νικέλιο(II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) καθαρότητας 98% του οίκου Alfa Aesar (Χάβερχιλ, Η.Π.Α.)
- Εξαένυδρο Νιτρικό Λανθάνιο(III) ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) καθαρότητας 99.9% του οίκου Alfa Aesar (Χάβερχιλ, Η.Π.Α.)
- Ημιπενταένυδρος Νιτρικός Χαλκός(II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 2.5\text{H}_2\text{O}$) καθαρότητας 98% του οίκου Alfa Aesar (Χάβερχιλ, Η.Π.Α.)
- Νιτρικό Οξύ (HNO_3) καθαρότητας 69% του οίκου PanReac AppliChem (Castellar del Vall`es, Ισπανία)
- Πενταένυδρο Θειοθειικό Νάτριο ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2 \times 5\text{H}_2\text{O}$) του οίκου Supelco (Bellefonte, PA, Η.Π.Α.)
- Βιοεξανθράκωμα (Premium Plus Mahlstarke 0-5 mm) (μικρομεσοπορώδες υλικό, 90% wt. σε άνθρακα, μέση ακτίνα πόρων 3.78 nm, πυκνότητα 360 kg m^{-3} , ειδική επιφάνεια $S_{\text{BET}} = 459 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) του οίκου EGoS (Γκελσενκίρτσεν, Γερμανία)
- Tert-Βουτανόλη (TBA) του οίκου Carlo Erba (Βαρκελώνη, Ισπανία)
- Άνυδρη Αιθανόλη (EtOH) καθαρότητας 99,8% του οίκου Merck (Ντάρμστατ, Γερμανία)
- Αζίδιο του Νατρίου (NaN_3) καθαρότητας $\geq 99,5\%$ του οίκου Sigma-Aldrich (Σεντ Λούις, Η.Π.Α.)
- Βακτήριο *Vibrio Fischeri* σε στερεή μορφή (Acute Reagent) για χρήση στη μέτρηση της τοξικότητας, του οίκου Modern Water (Νιούκασλ, Η.Π.Α.)
- Διάλυμα αναζωογόνησης (Reconstitution Solution) που χρησιμοποιήθηκε για την ενεργοποίηση του μικροοργανισμού *Vibrio Fischeri*, του οίκου Modern Water (Νιούκασλ, Η.Π.Α.)
- Φιάλη αερίου Αζώτου (N_2) βιομηχανικής καθαρότητας
- Πλαστικές σύριγγες όγκου 5 και 10 mL του οίκου Rays SPA (Οσίμο, Ιταλία)
- Φίλτρα διήθησης PTFE για σύριγγα, διαμέτρου 13 mm, με διάμετρο πόρων 0,22 μm
- Φίλτρα διήθησης HVLP με διάμετρο πόρων 0,22 μm του οίκου Millipore (Μπέντφορντ, Η.Π.Α.)
- Μικροστήλες εκχύλιση στερεής φάσης Chromatific HLB (60mg/3mL) του οίκου Chromatific (Χάιτνενροντ, Γερμανία)

8.1.2. Πρότυπες Ενώσεις

- Lamivudine σε στερεή μορφή (lot LRAC5118 και καθαρότητα 99.6%) του οίκου Sigma-Aldrich (Σεντ Λούις, Η.Π.Α.)

8.1.3. Διαλύτες

- Νερό χρωματογραφικής καθαρότητας (HPLC-Grade) του οίκου Fisher Chemical (Λάφμπορο, Ηνωμένο Βασίλειο)
- Νερό καθαρότητας LC-MS του οίκου Fisher Chemical (Λάφμπορο, Ηνωμένο Βασίλειο)
- Μεθανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας (HPLC-Grade) του οίκου Fisher Chemical (Λάφμπορο, Ηνωμένο Βασίλειο)
- Μεθανόλη καθαρότητας LC-MS του οίκου Fisher Chemical (Λάφμπορο, Ηνωμένο Βασίλειο)
- Φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) περιεκτικότητας 85% του οίκου Ridel de Haën
- Υπερκάθαρο νερό από συσκευή του οίκου Enoqua (Πίτσμπουργκ, Η.Π.Α.)
- Φορμικό οξύ ($HCOOH$) καθαρότητας LC-MS του οίκου Supelco (Bellefonte, Η.Π.Α.)
- Αστικά λύματα που έχουν υποστεί δευτερογενή επεξεργασία που συλλέχθηκαν από τις εξόδους των Μ.Ε.Υ.Α. στα Ιωάννινα
- Νερό από την λίμνη Παμβώτιδα που συλλέχθηκε σε βάθος 50 cm
- Νερό βρύσης από το σύστημα ύδρευσης των Ιωαννίνων

8.2. Σκεύη-Συσκευές-Όργανα

8.2.1. Σκεύη

- Ποτήρια ζέσεως των 25, 50 και 250 mL
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες πλήρωσεως των 100 mL του οίκου Isolab (Εσσαου, Γερμανία)
- Γυάλινες κωνικές φιάλες των 250 mL
- Γυάλινα φιαλίδια των 2 mL με βιδωτά πλαστικά πώματα με septum
- Γυάλινα φιαλίδια των 10 mL με βιδωτά πλαστικά πώματα
- Γυάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες των 10 mL
- Γυάλινες πιπέτες Pasteur
- Γυάλινος pyrex διπλότοιχος 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)
- Πουάρ τριών βαλβίδων
- Αυτόματη πιπέτα Transferpette των 1000 μ L του οίκου Orange Scientific (Brainel'Alleud, Βέλγιο)
- Αυτόματη πιπέτα Transferpette των 250 μ L του οίκου Brand (Βερτχάιμ, Γερμανία)
- Αυτόματη πιπέτα Transferpette των 500 μ L του οίκου Brand (Βερτχάιμ, Γερμανία)
- Σιφόνια μετρήσεως των 5, 10 και 25 mL
- Κάψα πορσελάνης των 50 ml
- Σκαφίδιο χαλαζία (80 mm $\times$ 35 mm $\times$ 12 mm)

8.2.2. Συσκευές

- Αναλυτικός ζυγός, ακρίβειας πέντε δεκαδικών ψηφίων του οίκου KernSohn (Στουτγάρδη, Γερμανία)
- Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+, του οίκου Atlas (Λινσενγκερίχτ, Γερμανία)
- Μαγνητικός αναδευτήρας του οίκου Velp Scientifica (Ουσμάτε, Ιταλία)
- Εργαστηριακή γεννήτρια αέριου αζώτου του οίκου Peak Scientific (Inchinnan, Ηνωμένο Βασίλειο)
- Φούρνος
- Συσκευή συμπύκνωσης 24 θέσεων του οίκου Techne (Staffordshire, Ηνωμένο Βασίλειο)
- Συσκευή εκχύλισης 12 θέσεων Visiprep DL του οίκου Supelco (Bellefonte, PA, Η.Π.Α.), συνδεδεμένη με αντλία κενού του οίκου Laboport (Οξφορντσαίρ, Ηνωμένο Βασίλειο)
- Λουτρό υπερήχων του οίκου Elma Ultrasonic (Χόενβιλ, Γερμανία)
- Συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού του οίκου Enoqua (Πίτσμπουργκ, Η.Π.Α.)

8.2.3. Όργανα

- Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) αποτελούμενο από αντλία (LC-40D), φούρνο (CTO-40C) και ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (SPD-M40), της εταιρείας Shimadzu (Κιότο, Ιαπωνία) με χρωματογραφική στήλη Discovery HS C18 (25cm μήκος x 4,6mm εσωτερική διάμετρος, 5μm μέγεθος σωματιδίων) του οίκου Supelco (Bellefonte, Η.Π.Α.). Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αντίστοιχων αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό LabSolutions, που είναι εγκατεστημένο σε H/Y, συνδεδεμένο με το σύστημα της HPLC.
- Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης (UHPLC) συζευγμένο με γραμμική παγίδα ιόντων (LTQ) και τροχιακή παγίδα ιόντων (Orbitrap), του οίκου Thermo Fischer Scientific (Waltham, Η.Π.Α.) με χρωματογραφική στήλη C18 Hypersil Gold (10 cm μήκος x 2,1mm εσωτερική διάμετρος, 1,9μm μέγεθος σωματιδίων) του οίκου Thermo Fischer Scientific (Βάλτχαμ, Η.Π.Α.). Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αντίστοιχων αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Xcalibur 2.1, που είναι εγκατεστημένο σε H/Y, συνδεδεμένο με το σύστημα (UHPLC-LTQ ORBITRAP).
- Περιθλασίμετρο Bruker D8 Advance (Μπιλέρικα, Η.Π.Α.)
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Pharos Phenom G2 FEG-SEM του οίκου Thermo Fisher(Βάλτχαμ, Η.Π.Α.)
- Quantum Design Q150T Plus sputter coater (Νταρμστάντ, Γερμανία)
- Φασματόμετρο IR Spirit QATR-S του οίκου Shimadzu (Τόκιο, Ιαπωνία)
- Μικροσκόπιο Raman LabRAM Soleil confocal laser του οίκου Horiba Scientific (Λιόν, Γαλλία)
- Φασματόμετρο UV-2600 ενισχυμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης ISR-2600 plus του οίκου Shimadzu (Τόκιο, Ιαπωνία)
- Σωληνοειδής φούρνος B180 του οίκου Nabertherm (Βερολίνο, Γερμανία)
- Σύστημα υπερήχων UP 100H του οίκου Hielscher Ultrasonics(Τελτόβ, Γερμανία)
- Υδατόλουτρο Corio C-B13 του οίκου Julabo (Πενσυλβάνια, Η.Π.Α.)

8.3. Συνθετική πορεία των υλικών LCNO και x%-BLCNO

8.3.1. Συνθετική πορεία των περοβσκιτικών υλικών LCNO

Για τη σύνθεση του περοβσκίτη LCNO εφαρμόστηκε η μέθοδος διαλύματος-πηκτής (sol-gel), που έχει αποδειχθεί επιτυχής για την παρασκευή του σε προηγούμενες έρευνες (Lykos et al., 2024).

Αρχικά, παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα (συγκέντρωσης 40.5 mol L^{-1}) νιτρικού λανθανίου $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, νιτρικού νικελίου $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ και νιτρικού χαλκού $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ σε υπερκάθαρο νερό, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως πηγή των αντίστοιχων κατιόντων La^{3+} , Ni^{2+} και Cu^{2+} στη μετέπειτα συνθετική πορεία. Έπειτα, σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml προστέθηκαν 100 ml υπερκάθαρο νερό και 1458 μL (0.405 mol) επιφανειοδραστικού, υπό συνεχή ανάδευση. Η προσθήκη του επιφανειοδραστικού αποσκοπούσε στη σταθεροποίηση του διαλύματος (sol) μέσω της δημιουργίας σταθερών συμπλόκων με τα μεταλλικά κατίοντα (δρα ως χηλικός παράγοντας), αποτρέποντας την πρόωρη καθίζηση ή συσσώρευση τους, στη ρύθμιση της ανάπτυξης νανοκρυστάλλων εμποδίζοντας την ανεξέλεγκτη συσσώματωση των σχηματιζόμενων κόκκων κατά τη θέρμανση, και στη δημιουργία ομοιογενούς πηκτής (gel). Επιπλέον, είχε το ρόλο του καυσίμου κατά τη διαδικασία ανάφλεξης της ξηραμένης πηκτής ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή περοβσκιτική δομή (Omari et al., 2017; P. S. Tang et al., 2011). Μετά από 10 min, προστέθηκε στάγδην κατάλληλη ποσότητα νιτρικού οξέος HNO_3 , έτσι ώστε το pH του διαλύματος να ρυθμιστεί περίπου στο 1. Το χαμηλό pH αποτρέπει την πρόωρη υδρόλυση και καθίζηση των μεταλλικών ιόντων, ενώ το HNO_3 βοηθά στη διάλυση όποιων μεταλλικών αλάτων (La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$) μπορεί να έχουν σχηματιστεί αλλά και στη δημιουργία υδατοδιαλυτών νιτρικών συμπλόκων, εξασφαλίζοντας ομοιογένεια στο gel. Επιπλέον, τα NO_3^- ως οξειδωτικά είδη ενισχύουν την αυτανάφλεξη του gel, οδηγώντας σε πληρέστερη καύση των οργανικών υπολειμμάτων και σε καθαρότερη περοβσκιτική δομή (Jadhav & Khetre, 2020; Murthy et al., 2020)

Το προκύπτον διάλυμα αναδεύτηκε για 1 h και μετά προστέθηκαν 10 ml του πρότυπου διαλύματος $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Η ανάδευση συνεχίστηκε για ακόμη 1 h και έπειτα 2.5 ml πρότυπου διαλύματος $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and 7.5 ml πρότυπου διαλύματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ προστέθηκαν στο διάλυμα, το οποίο παρέμεινε υπό συνεχή ανάδευση για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου.

Μετά το πέρας των 24 h, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους $\sim 90^\circ\text{C}$, με σκοπό την εξάτμιση του νερού και τον σχηματισμό ενός gel στον πυθμένα του ποτηριού ζέσεως. Το gel μεταφέρθηκε σε κάψα πορσελάνης και πυρώθηκε υπό ατμοσφαιρικό αέρα στους 600°C για 6 h με ρυθμό θέρμανσης 5°C min^{-1} . Μέσω της θέρμανσης, επιτεύχθηκε η καύση των οργανικών καταλοίπων (π.χ. επιφανειοδραστικό) και η ένταξη των μεταλλικών ιόντων στο περοβσκιτικό πλέγμα. Ο LCNO που προέκυψε ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και αποθηκεύτηκε σε γυάλινο φιαλίδιο καλυμμένο με αλουμινόχαρτο.

8.3.2. Πειραματική διαδικασία οξείδωσης του βιοεξανθρακώματος

Για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του LCNO, επιλέχθηκε ο συνδυασμός του με μικρές ποσότητες βιοεξανθρακώματος. Ωστόσο, το τελευταίο εμφάνισε υδροφοβικότητα, με αποτέλεσμα να μην γίνεται ομοιόμορφη διασπορά του στον LCNO. Προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά και υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα, πραγματοποιήθηκε οξείδωση του βιοεξανθρακώματος. Αυτή οδήγησε στην εισαγωγή περισσότερων λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο στην επιφάνεια του, όπως καρβοξυλομάδες και υδροξυλομάδες, οι οποίες αυξάνουν τον υδρόφιλο χαρακτήρα του καθώς και το αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια του, βελτιώνοντας τη σταθερότητα του σε υδατικά διαλύματα και διευκολύνοντας την ομοιόμορφη διασπορά του (Hamid et al., 2022; Jin et al., 2018; Z. Sun et al., 2022).

Σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml προστέθηκαν 500 mg βιοεξανθρακώματος, υπερκάθαρο νερό και νιτρικό οξύ HNO_3 (69% V/V) στάγδην υπό συνεχή ανάδευση (300 rpm), μέχρι η περιεκτικότητα του νιτρικού οξέος HNO_3 να φτάσει στο 30% V/V στο τελικό αιώρημα. Έπειτα, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 70 °C και η ανάδευση συνεχίστηκε για 1 h. Μετά από 1 h συνεχούς ανάδευσης, το αιώρημα αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθησε φυγοκέντρωση στα 4500 rpm και απόρριψη του υπερκείμενου. Το BCO εκπλύθηκε με υπερκάθαρο νερό. Η διαδικασία επαναλήφθηκε μέχρι το pH του υπερκείμενου να είναι ουδέτερο. Έπειτα, το BCO εκπλύθηκε και με αιθανόλη. Το υπερκείμενο απορρίφθηκε και το καθαρό πλέον BCO ξηράνθηκε στους 70 °C όλο το βράδυ.

8.3.3. Συνθετική πορεία σύνθετων υλικών x%-BLCNO

Αποσκοπώντας στη βελτίωση των ιδιοτήτων του LCNO, πραγματοποιήθηκε ενίσχυσή του με μικρές ποσότητες BCO. Συγκεκριμένα, ποσότητες BCO και LCNO σε συγκεκριμένες αναλογίες (2,5-97,5%, 5-95%, 7,5-92,5%, 10-90% αντίστοιχα) μεταφέρθηκαν σε ποτήρι ζέσεως όπου προστέθηκαν 30 ml υπερκάθαρο νερό. Το αιώρημα αναδεύθηκε συνεχόμενα για 30 min στα 600 rpm και έπειτα υποβλήθηκε σε κατεργασία με υπερήχους για 2h (30 kHz, 25°C). Στη συνέχεια, αφέθηκε στους 70 °C όλο το βράδυ για την εξάτμιση του νερού και το ξηραμένο σύνθετο υλικό πυρώθηκε σε ατμόσφαιρα αζώτου στους 220 °C με ρυθμό 5 °C/min⁻¹ για 4h. Το τελικό σύνθετο υλικό x%-BLCNO (x = 2,5% , 5%, 7,5%, 10%) ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και αποθηκεύτηκε σε γυάλινο φιαλίδιο καλυμμένο με αλουμινόχαρτο.



Εικόνα 20. Σύστημα υπερήχων UP-100H, Hielscher με υδατόλουτρο Julabo.



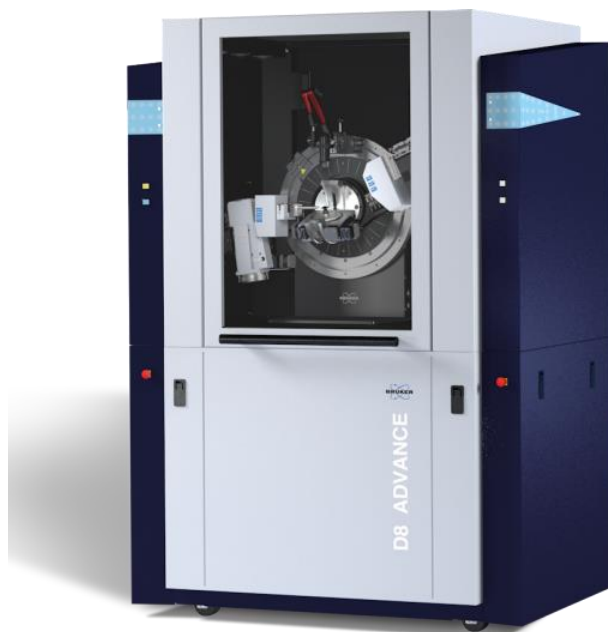
Εικόνα 21. Σωληνοειδής φούρνος B-180, Nabertherm συνδεδεμένος σε παροχή αζώτου.

8.4. Τεχνικές χαρακτηρισμού των πρόδρομων και των σύνθετων υλικών

Για τον χαρακτηρισμό των σύνθετων υλικών $x\%$ -BLCNO και τη σύγκριση τους με τα πρόδρομα υλικά LCNO και BCO εφαρμόστηκαν διάφορες τεχνικές, μέσω των οποίων προσδιορίστηκαν η κρυσταλλικότητα τους, διάφορα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους, τα άτομα που τα απαρτίζουν και η κατανομή τους στην επιφάνεια των υλικών, διάφορες χαρακτηριστικές χημικές ομάδες και οι οπτικές τους ιδιότητες.

8.4.1. Περίθλαση ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD)

Για τον προσδιορισμό της καθαρότητας και των κρυσταλλικών φάσεων των υλικών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD). Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X (Cu-K α) μήκους κύματος λ ίσο με 1.5406 Å. Τα δείγματα κωνιοποιήθηκαν και τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα. Έτσι, συλλέχθηκαν τα δεδομένα και προέκυψαν τα διαγράμματα περίθλασης, στα οποία η γωνία 2θ κυμαίνονταν από 10° μέχρι 90°, ενώ ο ρυθμός σάρωσης ισούταν με 0.01° s⁻¹.



Εικόνα 22. Περιθλασίμετρο D8 Advance, Bruker.

8.4.2. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – Εκπομπής Πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)

Για τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας τόσο των πρόδρομων όσο και των σύνθετων υλικών λήφθηκαν μικρογραφίες FE-SEM. Η λήψη των εικόνων έγινε με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, το οποίο λειτουργούσε υπό κενό (0,1 Pa) με το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων της δέσμης να είναι ρυθμισμένο στα 15 kV. Επίσης, κάθε υλικό επικαλύφθηκε με μια λεπτή επίστρωση χρωμίου (5 nm) για να αυξηθεί η αγωγιμότητά του ώστε να εξασφαλισθεί η λήψη εικόνων υψηλότερης ευκρίνειας.



Εικόνα 23.Μικροσκόπιο Σάρωσης Ηλεκτρονίων Pharos Phenom G2 FEG-SEM, Thermo Fisher

8.4.3. Φασματοσκοπία Ακτινών Χ Διασποράς Ενέργειας (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)

Για τον προσδιορισμό των ατόμων που απαρτίζουν το κάθε υλικό έλαβαν χώρα μετρήσεις EDS χρησιμοποιώντας την ίδια οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε στη λήψη εικόνων SEM υπό τις ίδιες συνθήκες. Μέσω αυτής, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή χαρτογράφηση (elemental mapping) της κατανομής των ατόμων στην επιφάνεια κάθε δείγματος.

8.4.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα – Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης (Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)

Για τον προσδιορισμό των χημικών δομών των υλικών χρησιμοποιήθηκε έλαβαν χώρα μετρήσεις ATR- FTIR. Η λήψη των φασμάτων έγινε σε θερμοκρασία δωματίου στην περιοχή $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ με ανάλυση 2 cm^{-1} .



Εικόνα 24.Φασματόμετρο IR Spirit QATR-S,Shimadzu

8.4.5. Φασματοσκοπία Raman

Τα φάσματα Raman των δύο πρόδρομων υλικών καθώς και του σύνθετου υλικού με τη βέλτιστη (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα (5%-BLCNO) λήφθηκαν στην περιοχή των από 190 cm^{-1} έως 1900 cm^{-1} , χρησιμοποιώντας για τη διέγερση λέιζερ των 532 nm.



Εικόνα 25. Μικροσκόπιο Raman LabRAM Soleil confocal laser, Horiba Scientific

8.4.6. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS)

Η φάσματα DRS των συντεθειμένων υλικών λήφθηκαν στην περιοχή 200–800 nm για τον προσδιορισμό των οπτικών ιδιοτήτων των υλικών. Επίσης, προσδιορίστηκε το E_g των υλικών μετατρέποντας φάσματα DRS σε φάσματα απορρόφησης, εφαρμόζοντας τη συνάρτηση Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) και χρησιμοποιώντας την εξίσωση Tauc σχεδιάστηκαν τα γραφήματα $(F(R_\infty) \times h\nu)^{1/\gamma}$ συναρτήσει της ενέργειας φωτονίων ($h\nu$). Η εφαπτομένη σχεδιάστηκε στο σημείο καμπής της καμπύλης και το E_g προσδιορίστηκε ως το σημείο που η προέκτασή της τέμνει τον άξονα x. Τα περοβσκιτικά υλικά θεωρούνται ημιαγωγοί άμεσου ενεργειακού χάσματος (άμεση επιτρεπόμενη μετάβαση), επομένως το γ θεωρήθηκε ίσο με 2.



Εικόνα 26. Φασματοφωτόμετρο UV-2600 (Shimadzu).

8.5. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης διαλυμένων κατιόντων νικελίου και χαλκού

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των διαλυμένων κατιόντων νικελίου και χαλκού στο περιεχόμενο του αντιδραστήρα ή της φιάλης μετά το πέρας των εφαρμοζόμενων διεργασιών εφαρμόστηκε η αναλυτική τεχνική του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος σε συνδυασμό με φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-OES). Αρχικά, τα αιωρήματα φυγοκεντρήθηκαν στα 4400 rpm για 15 λεπτά και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση των υπερκείμενων διαλυμάτων μέσω φίλτρου σύριγγας PTFE (μέγεθος πόρων = 0,22 μm) για την πλήρη απομάκρυνση των σωματιδίων 5%-BLCNO. Σε κάθε υπερκείμενο διάλυμα προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα HNO_3 , ώστε να έχει συγκέντρωση 0,1 % V/V πριν από την ανάλυση. Επίσης, για την ποσοτικοποίηση των κατιόντων σχεδιάστηκε μια καμπύλη βαθμονόμησης. Για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα πρότυπο διάλυμα πολλαπλών στοιχείων (ICP IV) αραιωμένο σε 0,1% V/V HNO_3 .



Εικόνα 27. ICPE-9800, Shimadzu

8.6. Καταλυτική ενεργοποίηση των PS για την αποδόμηση του LMV

Για τη μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας των σύνθετων υλικών x%-BLCNO στην ενεργοποίηση των PS, διεξήχθησαν πειράματα σε θερμοκρασία δωματίου που στόχευαν στην αποδόμηση του LMV, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως ρύπος αναφοράς σε όλα τα πειράματα.

Αρχικά, σε κωνική φιάλη των 250 ml προστέθηκαν 100 ml υδατικού διαλύματος LMV (5 mg L^{-1}) που παρασκευάστηκε με υπερκάθαρο νερό ως υπόστρωμα και η κωνική φιάλη καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο, διατηρώντας το διάλυμα στο σκοτάδι. Ακολούθησε η προσθήκη του εκάστοτε καταλυτικού υλικού (LCNO ή x%-BLCNO) (250 mg L^{-1}) και το αιώρημα αφέθηκε για 30 min υπό συνεχή ανάδευση πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα, προκειμένου να επιτευχθεί το ισοζύγιο προσρόφησης-εκρόφησης του LMV στην επιφάνεια του καταλύτη. Έπειτα, συλλέχθηκε δείγμα 1 ml από το αιώρημα και ακολούθως προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ που λειτούργησε ως πηγή PS (1.3 mmol L^{-1}). Η ανάδευση συνεχίστηκε για 4 h και κατά τη διάρκεια πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες 1 ml σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 min). Η απομάκρυνση του στερεού καταλύτη πραγματοποιήθηκε με φιλτράρισμα των δειγμάτων με φίλτρο σύριγγας PTFE (μέγεθος πόρων=0.22 μm) και για τον τερματισμό της αντίδρασης προστέθηκαν 25 μl πενταένυδρου θειοθειικού νατρίου $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($[\text{PS}]/[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=1/100$). Τα δείγματα αυτά αποθηκεύτηκαν σε γυάλινα φιαλίδια.

Για τη μελέτη της συμβολής της υδρόλυσης καθώς και των PS στην αποδόμηση του LMV, η παραπάνω μεθοδολογία επαναλήφθηκε απουσία καταλύτη και PS στην πρώτη περίπτωση και απουσία καταλύτη στη δεύτερη περίπτωση. Η επαναληψιμότητα των παραπάνω καταλυτικών διεργασιών επιβεβαιώθηκε επαναλαμβάνοντας την πειραματική διαδικασία τρεις φορές, με σχετική τυπική απόκλιση (RSD) των τιμών C_t/C_0 σε κάθε περίπτωση μικρότερη του 10% (2.64% – 9.98%).

8.7. (Φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση PS για την αποδόμηση του LMV

Για τη μελέτη της (φωτο)καταλυτικής δραστηρότητας των σύνθετων υλικών x%-BLCNO στην ενεργοποίηση των PS, πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά πειράματα εργαστηριακής κλίμακας παρουσία PS σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+, ο οποίος είναι εφοδιασμένος με λάμπα ξένο (Xe), ισχύος 2,2 kW και με ειδικά φίλτρα αποκοπής της υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκη κύματος μικρότερα των 290 nm. Ο θάλαμος ακτινοβολίας του προσομοιωτή ήταν αερόψυκτος και καλυμμένος με ειδικά κάτοπτρα για την ομοιογενοποίηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Στο κέντρο του τοποθετήθηκε διπλότοιχος 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), ο οποίος ψύχονταν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος με συνεχή κυκλοφορία νερού. Στον αντιδραστήρα, ο οποίος βρισκόταν πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα, μεταφέρθηκαν 100 ml διαλύματος LMV (5 mg L^{-1}) παρασκευασμένο με υπερκάθαρο νερό ως υπόστρωμα και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη (250 mg L^{-1}). Το αιώρημα αναδεύτηκε συνεχόμενα για 30 min, για να επιτευχθεί το ισοζύγιο προσρόφησης-εκρόφησης του LMV στην επιφάνεια του καταλύτη. Στη συνέχεια, συλλέχθηκε 1 ml δείγμα από το αιώρημα με πλαστική βαθμονομημένη σύριγγα όγκου 1 ml και ακολούθως προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ που λειτούργησε ως πηγή PS (1.3 mmol L^{-1}) και ξεκίνησε η ακτινοβολία υπό συνεχή ανάδευση για 4 h. Στο χρονικό αυτό διάστημα, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες 1 ml σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 240 min). Η απομάκρυνση του στερεού καταλύτη πραγματοποιήθηκε με φιλτράρισμα των δειγμάτων με φίλτρο σύριγγας PTFE (μέγεθος πόρων=0.22 μm). Για τον τερματισμό της αντίδρασης προστέθηκαν 25 μl $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($[\text{PS}]/[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=1/100$). Τα δείγματα αυτά αποθηκεύτηκαν σε γυάλινα φιαλίδια. Οι συνθήκες ακτινοβολίας ήταν: ένταση της ακτινοβολίας (I) = 500 W/m^2 και αντίστοιχη δόση ακτινοβολίας (dose) = 300 kJ/min m^2 .

Για τη μελέτη της συμβολής της φωτόλυσης και της φωτοενεργοποίησης των PS στην αποδόμηση του LMV, η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε απουσία του καταλύτη και PS στην πρώτη περίπτωση και απουσία καταλύτη στη δεύτερη περίπτωση.

Η επαναληψιμότητα των φωτοκαταλυτικών διεργασιών παρουσία PS επαληθεύτηκε επαναλαμβάνοντας κάθε πείραμα τρεις φορές, με σχετική τυπική απόκλιση(RSD) μεταξύ των τιμών C/C_0 σε κάθε περίπτωση μικρότερη του 10% (1.70% – 9.67%).



Εικόνα 28. Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+

8.8. Επίδραση του pH και του υποστρώματος στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του LMV παρουσία 5%-BLCNO και PS

Για την μελέτη της επίδρασης του pH, εφαρμόστηκε το παραπάνω πειραματικό πρωτόκολλο της Ενότητας 8.7, χρησιμοποιώντας το 5%-BLCNO με την υψηλότερη (φωτο)καταλυτική δραστικότητα ως φωτακαταλύτη και το υβριδικό σύστημα φωτοκαταλυτικής ενεργοποίησης των PS, που εμφάνισε τη μεγαλύτερη απόδοση. Το pH ρυθμίστηκε στο 4 με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος HCl συγκέντρωσης 0.1 M και στο 10 με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου NaOH συγκέντρωσης 0.1 M.

Επίσης, η επίδραση του υποστρώματος εξετάστηκε με την εφαρμογή του παραπάνω πειραματικού πρωτοκόλλου της Ενότητας 8.7, χρησιμοποιώντας το 5%-BLCNO με την υψηλότερη (φωτο)καταλυτική δραστικότητα ως φωτακαταλύτη και το υβριδικό σύστημα φωτοκαταλυτικής ενεργοποίησης των PS, που εμφάνισε τη μεγαλύτερη απόδοση. Ως υπόστρωμα, χρησιμοποιήθηκαν αστικά λύματα, νερό βρύσης και νερό από τη λίμνη, στα οποία έχουν προστεθεί 5 mg/L LMV. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υδατικών υποστρωμάτων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.

Πίνακας 11. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των διαφόρων υδατικών υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα (φωτο)καταλυτικής ενεργοποίησης των PS με το 5%-BLCNO ως (φωτο)καταλύτη

Παράμετροι	Υπόστρωμα		
	Αστικά λύματα	Νερό λίμνης	Νερό βρύσης
pH	6.57	8.31	7.47
Αγωγιμότητα ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	836	313	384

Ολικά διαλυμένα στερεά (mg l⁻¹)	802	301	369
Αλατότητα (%)	0.02	0	0
Ολικός οργανικός άνθρακας (mg l⁻¹)	19.9	38.9	4.4
Ανόργανος άνθρακας (mg l⁻¹)	79.4	29.3	47.3
[Cl⁻] (mg l⁻¹)	45.5	23.4	1.0
[NO₃⁻] (mg l⁻¹)	9.4	3.9	12.3
[NO₂⁻] (mg l⁻¹)	17.1	11.1	2.0
[SO₄⁻²] (mg l⁻¹)	45.3	16.1	11.6

8.9. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση του LMV παρουσία 5%-BLCNO, PS και αποσβεστών (scavengers)

Για την περαιτέρω μελέτη του μηχανισμού αποδόμησης του LMV και της επίδρασης ορισμένων δραστικών ειδών σε αυτή, διεξήχθησαν φωτοκαταλυτικά πειράματα παρουσία PS και ορισμένων ουσιών που δρουν ως παγίδες δραστικών ειδών (scavengers), όπως tert-βουτανόλη (TBA), αιθανόλη (EtOH) και αζίδιο του νατρίου (NaN₃) ([PS]/[scavenger]=1/50), χρησιμοποιώντας το 5%-BLCNO με την υψηλότερη (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα ως φωτοκαταλύτη σε αυτά τα πειράματα. Το πειραματικό πρωτόκολλο ήταν το ίδιο με αυτό που αναφέρθηκε στην Ενότητα 8.7 με τη μόνη διαφορά ότι κατά την παρασκευή του αρχικού διαλύματος LMV, προστέθηκε στην ογκομετρική φιάλη και κατάλληλη ποσότητα του εκάστοτε αποσβέστη ώστε μετά την προσθήκη των PS να ισχύει ο λόγος [PS]/[scavenger]=1/50.

8.10. Επαναχρησιμοποίηση και σταθερότητα του βέλτιστου σύνθετου καταλυτικού υλικού

Η επαναχρησιμοποίηση και η σταθερότητα του σύνθετου υλικού 5%-BLCNO που παρουσίασε τη βέλτιστη (φωτο)καταλυτική απόδοση διερευνήθηκε σε τρεις διαδοχικούς καταλυτικούς κύκλους (KK) χρησιμοποιώντας την ίδια μεθοδολογία με αυτή που αναφέρεται στην ενότητα 8.9. Μετά από κάθε KK, το περιεχόμενο του αντιδραστήρα φυγοκεντρήθηκε στα 4500 rpm για 15 λεπτά με στόχο να διαχωριστεί ο στερεός φωτοκαταλύτης από το αιώρημα. Ακολούθησε έκπλυση του ιζήματος δύο φορές με 20 ml υπερκάθαρου νερού και δύο φορές με 20 ml απόλυτης EtOH για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων LMV και PS από την επιφάνεια του 5%-BLCNO. Το καθαρό, πλέον, 5%-BLCNO ξηράθηκε όλη τη νύχτα στους 70 °C, ζυγίστηκε και επαναχρησιμοποιήθηκε στον επόμενο KK.

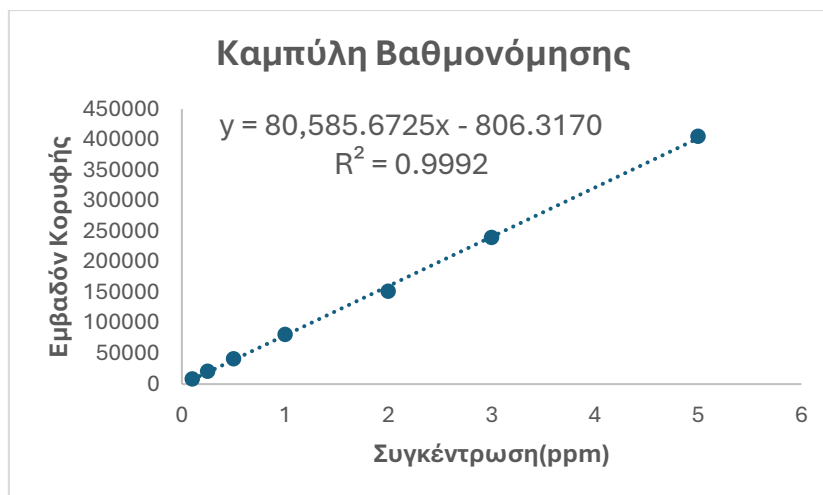
8.11. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του LMV με HPLC

Για τον προσδιορισμό της υπολειμματικής συγκέντρωσης του LMV στα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια των (φωτο)καταλυτικών πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης εξοπλισμένο με ανιχνευτή συστοιχίας φωτοδιόδου. Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός του LMV επιτεύχθηκε ισοκρατικά χρησιμοποιώντας τη στήλη Discovery C18 (15 mm × 4,6 mm εσωτερική διάμετρος, μέγεθος σωματιδίων 5 μm) και ένα μείγμα αποτελούμενο από νερό (HPLC) οξινομένο με H₃PO₄ (pH=3) και μεθανόλη (80:20) το οποίο αποτέλεσε την κινητή φάση. Επίσης, η θερμοκρασία της στήλης και ο ρυθμός ροής διατηρήθηκαν στους 40 °C και 1 ml min⁻¹, αντίστοιχα. Ο όγκος έγχυσης του εκάστοτε δείγματος ήταν 20 μl. Η ανίχνευση του LMV έγινε στα 279 nm, το οποίο είναι το χαρακτηριστικό μήκος κύματος απορρόφησης του. Ο χρόνος ανάλυσης του LMV ήταν τα 3.10 min. Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αντίστοιχων αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό LabSolutions, που είναι εγκατεστημένο σε Η/Υ, συνδεδεμένο με το σύστημα της HPLC.



Εικόνα 29. Σύστημα HPLC της εταιρείας Shimadzu εξοπλισμένο με ανιχνευτή διόδων SPD-M40

Για την ποσοτικοποίηση του LMV χαράχθηκε καμπύλη βαθμονόμησης (Διάγραμμα 6). Ειδικότερα, παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα LMV συγκέντρωσης 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, 3 και 5 mg/L, τα οποία εγχύθηκαν στο σύστημα HPLC υπό την ίδια μέθοδο και το εμβαδόν της κορυφής του κάθε χρωματογραφήματος αντιστοιχίστηκε στην γνωστή του εκάστοτε πρότυπου διαλύματος.



Διάγραμμα 6. Καμπύλη βαθμονόμησης του LMV

8.12. Προσυγκέντρωση δειγμάτων με εκχύλιση στερεάς φάσης(Solid Phase Extraction,SPE)

Για την προσυγκέντρωση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του LMV παρουσία PS χρησιμοποιώντας 5% BLCNO ως φωτοκαταλύτη χρησιμοποιήθηκε μια απλή μεθοδολογία SPE. Η διαδικασία αυτή αποσκοπούσε στην αύξηση της συγκέντρωσης των προϊόντων μετασχηματισμού και στην ανίχνευση ακόμη και εκείνων που ήταν σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση πριν την προσυγκέντρωση.

Έτσι, σε συσκευή εκχύλισης 12 θέσεων, η οποία ήταν συνδεδεμένη με αντλία κενού τοποθετήθηκαν πέντε μικροστήλες SPE (60 mg/3 mL) και 5 γυάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες όγκου 10 ml στο κάτω μέρος. Οι μικροστήλες SPE εγκλιματίστηκαν πρώτα με 3 ml μεθανόλης (καθαρότητας LC-MS) και στη συνέχεια με 3 ml νερού (καθαρότητας LC-MS) με ροή 1 ml min⁻¹. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν 3 ml δείγματος στις μικροστήλες με τον ίδιο ρυθμό ροής και αφέθηκαν υπό κενό για να στεγνώσουν για 30 λεπτά. Ακολούθησε έκλουση των ουσιών με χρήση 2×2 ml μεθανόλης (καθαρότητας LC-MS) με ρυθμό ροής 1 ml min⁻¹ και στη συνέχεια συμπύκνωση μέχρι ξηρού υπό ήπιο ρεύμα N₂ στους 40 °C σε συσκευή συμπύκνωσης 24 θέσεων. Τα ξηραμένα δείγματα επαναδιαλύθηκαν σε 250 μl σε ένα μίγμα αποτελούμενο από νερό καθαρότητας LC-MS οξινισμένο με 0.1% φορμικό οξύ και μεθανόλη καθαρότητας LC-MS οξινισμένη με 0.1%φορμικό οξύ σε αναλογία 75:25.



Εικόνα 30. Σύστημα SPE Visiprep-DL

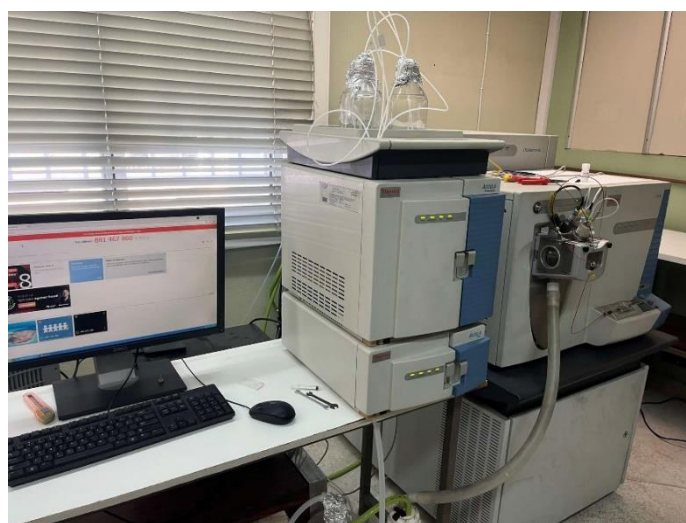


Εικόνα 31. Σύστημα συμπύκνωσης Techne

8.13. Ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού του LMV με UHPLC-LTQ-Orbitrap MS

Για την ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού που σχηματίστηκαν κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του LMV παρουσία PS και 5%-BLCNO (φωτοκαταλύτη) χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης (UHPLC-LTQ-ORBITRAP) συζευγμένο με γραμμική παγίδα ιόντων (LTQ) και τροχιακή παγίδα ιόντων (Orbitrap). Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός του LMV και των προϊόντων μετασχηματισμού του πραγματοποιήθηκε με τη χρήση στήλης C18 (100×2,1 mm, μέγεθος σωματιδίων 1,9 μm). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε θερμοστατούμενο αυτόματο δειγματολήπτη και πραγματοποιήθηκε η έγχυσή τους στο σύστημα. Ο όγκος έγχυσης ήταν 20 μl. Η έκλουση ήταν βαθμωτή χρησιμοποιώντας ένα μείγμα νερού/0,1% φορμικό οξύ (διαλύτης έκλουσης A) και μεθανόλης/0,1% φορμικό οξύ (διαλύτης έκλουσης B) ως κινητή φάση. Το βαθμωτό πρόγραμμα έκλουσης του LMV και των προϊόντων μετασχηματισμού του

παρουσιάζεται στον Πίνακα 12. Ως αέριο αποδιαλύτωσης και εκνέφωσης στον ανιχνευτή συζευγμένης φασματομετρίας μαζών χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο, το οποίο παράχθηκε από γεννήτρια αζώτου. Η ταυτοποίηση των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε λειτουργία θετικού ιονισμού (PI), σε εύρος μαζών στην πλήρη σάρωση (full scan) 90–600 Da, με διακριτική ικανότητα (resolution) 60.000 FWHM. Η θερμοκρασία στήλης και ο ρυθμός ροής ορίστηκαν στους 35 °C και 0,25 mL min⁻¹, αντίστοιχα. Οι παράμετροι λειτουργίας συνοψίζονται στον Πίνακα 13. Η λήψη των χρωματογραφημάτων και των φασμάτων μάζας, καθώς και η επεξεργασία των αντίστοιχων αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Xcalibur 2.1, που είναι εγκατεστημένο σε H/Y, συνδεδεμένο με το σύστημα UHPLC-LTQ-ORBITRAP.



Εικόνα 32. Σύστημα UHPLC-LTQ-ORBITRAP, Thermo Fischer Scientific

Πίνακας 12. Πρόγραμμα έκλουσης του LMV και των προϊόντων μετασχηματισμού τους στο σύστημα UHPLC-LTQ-ORBITRAP

Χρόνος(min)	Νερό+0.1% FA	MeOH+0.1% FA
0	95.0%	5.0%
2	90.0%	10.0%
10	90.0%	10.0%
13	70.0%	30.0%
17	70.0%	30.0%
20	95.0%	5.0%

Πίνακας 13. Παράμετροι λειτουργίας στο σύστημα UHPLC-LTQ-ORBITRAP

Παράμετροι MS	Τιμές
Διακριτική ικανότητα (resolution)	60000 FWHM
Εύρος μαζών στην πλήρη σάρωση (full scan)	90-600 Da
Σχετικό σφάλμα μάζας m/z (mass tolerance)	≤ 5 ppm
Ροή αερίου περιβάλλουσας ροής (sheath gas)	35 a.u.

Ροή αερίου αποδιαλύτωσης (auxiliary gas flow)	10 a.u.
Δυναμικό πηγής (spray voltage)	4,0 kV
Ενέργεια πρόσκρουσης (collision energy)	35 eV
Δυναμικό μεταλλικού τριχοειδούς (capillary voltage)	50 V
Θερμοκρασία μεταλλικού τριχοειδούς (capillary temperature)	320 °C
Δυναμικό δακτυλιοειδούς φακού (tube lens)	90 V

9. Αποτελέσματα-Συζήτηση

9.1. Χαρακτηρισμός των σύνθετων υλικών

Μέσω των διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού που προαναφέρθηκαν, προσδιορίστηκαν η κρυσταλλικότητα τόσο των πρόδρομων όσο και των σύνθετων υλικών, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους, τα άτομα που τα απαρτίζουν και η κατανομή τους στην επιφάνεια των υλικών, οι διάφορες χαρακτηριστικές χημικές ομάδες και οι οπτικές τους ιδιότητες.

9.1.1. Περίθλαση ακτινών X(X-ray Diffraction, XRD)

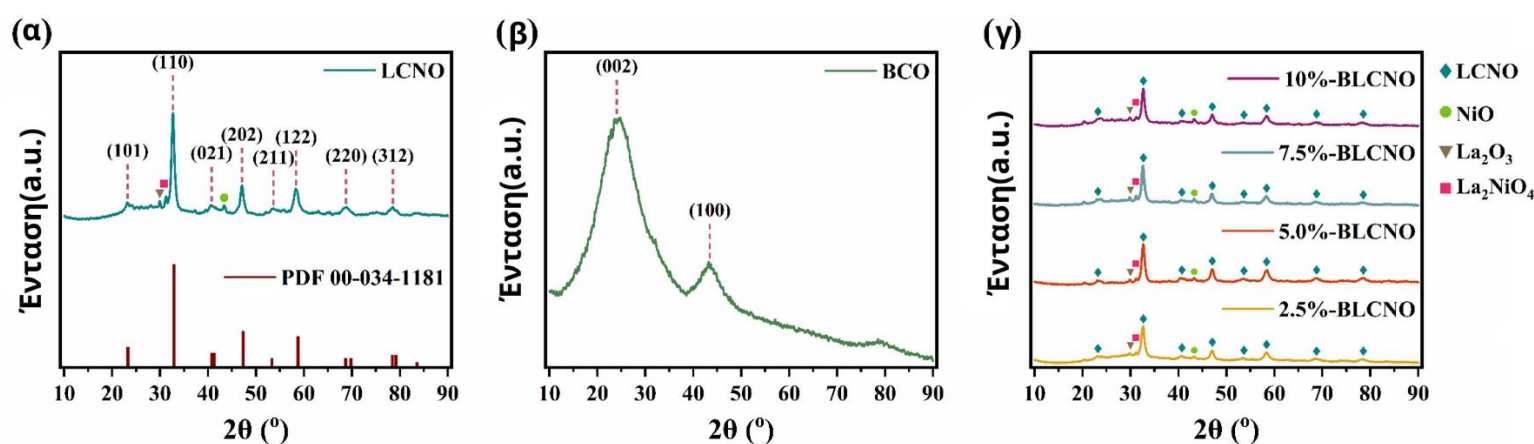
Για τον προσδιορισμό της καθαρότητας και της κρυσταλλικότητας των πρόδρομων και των σύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις XRD. Όπως απεικονίζεται στα φάσματα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7α, οι χαρακτηριστικές κορυφές του LCNO που εμφανίζονται στις γωνιακές θέσεις 23.2° , 32.7° , 40.7° , 47.1° , 53.7° , 58.4° , 68.8° , 78.6° και 83.6° , οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (101), (110), (021), (202), (211), (122), (220), (312) και (223) εμφανίζουν υψηλό βαθμό ταύτισης με το πρότυπο περιθλασίγραμμα (PDF No. 00-034-1181) του LaNiO_3 (Lykos et al., 2024; S. Qi et al., 2023; Yi et al., 2019). Συνεπώς, επιβεβαιώνεται ότι ο περοβσκίτης που συντέθηκε έχει ρομβοεδρική κρυσταλλική δομή ($R\bar{3}c$ (167)). Ωστόσο, παρατηρήθηκε μια μικρή μετατόπιση των κορυφών του LCNO (0.1° - 0.4°) σε μικρότερες τιμές 2θ σε σύγκριση με το PDF No. 00-034-1181, πιθανότατα λόγω της υποκατάστασης ορισμένων κατιόντων Ni^{3+} από μεγαλύτερα κατιόντα Cu^{2+} (ιοντική ακτίνα $0.69 \text{ \AA}$ και $0.73 \text{ \AA}$ αντίστοιχα) (S. Lu et al., 2018; Shannon, 1976; Yi et al., 2019). Η υποκατάσταση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση των κρυσταλλικών επιπέδων και την αύξηση της απόστασης μεταξύ τους. Επομένως, μέσω της παρατηρούμενης μετατόπισης, επιβεβαιώνεται εμμέσως η επιτυχής ένταξη των κατιόντων Cu^{2+} στην περοβσκιτική δομή (H. Ding et al., 2023; Glisenti et al., 2016). Πέρα από τις χαρακτηριστικές κορυφές του ρομβοεδρικού LCNO, σημειώθηκαν και κάποιες κορυφές χαμηλής ένταξης στις $2\theta = 30.0^\circ$, 31.3° και 43.3° , που αποδεικνύουν την ύπαρξη La_2O_3 (PDF No. 01-074-1144), La_2NiO_4 (PDF No. 00-011-0557) και NiO (PDF No. 00-047-1049), αντίστοιχα (C. Chen et al., 2022; K.-Y. A. Lin et al., 2017; Villoria et al., 2011). Ο σχηματισμός αυτών των προσμίξεων οφείλεται πιθανότατα είτε στην ανεπιτυχή ένταξη των κατιόντων Ni^{2+} στο La_2O_3 είτε στον σχηματισμό κάποιας διαφορετικής περοβσκιτικής δομής κατά την πύρωση του (Iqbal, Bibi, Majid, Kamal, Alwadai, et al., 2022; K.-Y. A. Lin et al., 2017). Ωστόσο, η ύπαρξη τους σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις αποδεικνύει ότι η συνθετική πορεία για τον σχηματισμό ενός περοβσκιτικού υλικού ABO_3 υψηλής καθαρότητας ήταν επιτυχής.

Για τον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών εφαρμόστηκε η εξίσωση Debye-Scherrer στην κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση (32.7°), αφού πραγματοποιήθηκε αφαίρεση της baseline και προσαρμογή της κορυφής σε ένα μοντέλο Voigt (Georgiadis et al., 2024; Iqbal, Bibi, Majid, Jilani, et al., 2022; Margellou et al., 2022). Προέκυψε, επομένως, ότι το LCNO έχει ένα D_{110} ίσο με 12.3 nm , που είναι αρκετά κοντά στις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τα περοβσκιτικά υλικά LaNiO_3 στα οποία

έχει πραγματοποιηθεί υποκατάσταση των Β-μετάλλων και ακολουθούν παρόμοια συνθετική πορεία (sol-gel) (Latsiou et al., 2022; Shah et al., 2020).

Στο γράφημα περίθλασης του BCO παρατηρούνται δυο ευρείες κορυφές σε γωνιακές θέσεις $2\theta = 24.3^\circ$ και 43.4° , που οφείλονται στα κρυσταλλικά επίπεδα (002) και (100) αντίστοιχα (Kar et al., 2022; L.-L. Wang et al., 2022; S. Zhu et al., 2018). Το κρυσταλλικό επίπεδο με δείκτες Miller (002) εμφανίζεται σε υλικά που αποτελούνται από άμορφες γραφιτικές δομές, ενώ το κρυσταλλικό επίπεδο (100) οφείλεται σε sp^2 υβριδισμένα άτομα C που σχηματίζουν εξαγωνικές κρυσταλλικές δομές (Avramiotis et al., 2021; W. Yang et al., 2023; Y. Zhang et al., 2022). Συγκρίνοντας το ύψος και το πλάτος των δυο κορυφών, αποδεικνύεται ότι το BCO είναι ένα άμορφο υλικό. Εφαρμόζοντας τον νόμο του Bragg στο (002) κρυσταλλικό επίπεδο για τον υπολογισμό της απόστασης των γραφιτικών φύλλων, προκύπτει ότι αυτή είναι 0.366 nm (J. Huang et al., 2022).

Στην περίπτωση των σύνθετων υλικών, εντοπίστηκαν όλες οι κορυφές του LCNO, καθώς και κάποιες κορυφές χαμηλής έντασης που αντιστοιχούν πιθανότατα σε προσμίξεις (La_2O_3 , NiO και La_2NiO_4). Στο 2.5%-BLCNO δεν εμφανίστηκε καμία κορυφή που να αντιστοιχεί στο BCO, πιθανότατα λόγω της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης του, ενώ στα υλικά 5.0%-BLCNO, 7.5%-BLCNO και 10.0%-BLCNO, που η συγκέντρωση του BCO είναι μεγαλύτερη, εμφανίστηκε μια ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης που εκτείνεται από τις 22.2° μέχρι 24.6° , που πιθανότατα προκύπτει από την επικάλυψη της κορυφής του LCNO που εντοπίζεται στις 23.2° και της κορυφής του BCO που εντοπίζεται στις 24.3° . Συνεπώς, αποδεικνύεται ότι η συνθετική πορεία που εφαρμόστηκε για την ανάμιξη του BCO με το LCNO ήταν επιτυχής, χωρίς να επιφέρεται κάποια αλλοίωση στην περοβσκιτική δομή.



Διάγραμμα 7. Φάσματα XRD (α) LCNO (β) BCO (γ) x%-BLCNO (x = 2.5, 5.0, 7.5, 10) που καταγράφηκαν σε εύρος 2θ από $10-90^\circ$

9.1.2. Φασματοσκοπία Raman

Τα φάσματα Raman των BCO, LCNO και 5%-BLCNO παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 8(α) και 8(β). Το LCNO όπως προαναφέρθηκε εμφανίζει ρομβοεδρική κρυσταλλική δομή με ομάδα συμμετρίας χώρου $R\bar{3}c$ και σύμφωνα με τη θεωρία των ομάδων αναμένεται να έχει πέντε τρόπους δόνησης ($\Gamma_{\text{Raman}} = 4E_g + A_{1g}$), αντίστοιχα με το ρομβοεδρικό LaNiO_3 (Ghafoor, Bibi, Majid, et al., 2021; Iqbal et al., 2020, 2021). Από αυτές, οι δύο βρίσκονται κάτω από τα 190 cm^{-1} και για αυτό δεν εντοπίζονται στο φάσμα, ενώ οι άλλες τρεις βρίσκονται στα $\sim 219 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 432 \text{ cm}^{-1}$ και 513 cm^{-1} (Ghafoor, Bibi, Majid, et al., 2021; Iqbal, Bibi, Majid, Jilani, et al., 2022). Πιο συγκεκριμένα, η ζώνη στα $\sim 219 \text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστική του περιστροφικού τρόπου δόνησης A_{1g} των οκτάεδρων Cu/NiO_6 και σχετίζεται με τον αντισιδηροπαραμορφωτικό χαρακτήρα των κρυστάλλων με συμμετρία $R\bar{3}c$ (Ghafoor, Bibi, Ata, et al., 2021; Ghafoor, Bibi, Majid, et al., 2021; Iqbal, Bibi, Majid, Kamal, Iqbal, et al., 2022). Επιπλέον, οι ζώνες στα $\sim 432 \text{ cm}^{-1}$ ($E_g(1)$) και στα 513 cm^{-1} ($E_g(2)$) αφορούν την αντισυμμετρική δόνηση τάσης και τη δόνηση κάμψης των οκτάεδρων Cu/NiO_6 (Cheraparambil et al., 2024; Ghafoor, Bibi, Ata, et al., 2021). Όλες οι ζώνες στο φάσμα Raman του LCNO είναι μετατοπισμένες σε υψηλότερα μήκη κύματος (blue shift) σε σχέση με το LaNiO_3 , πιθανότατα λόγω της μερικής υποκατάστασης του νικελίου Ni^{2+} από χαλκό Cu^{2+} στο οκτάεδρο (Ghafoor, Bibi, Majid, et al., 2021).

Στο φάσμα Raman του BCO εντοπίζονται δυο ευρείες κορυφές μεγάλης έντασης στα $\sim 1341 \text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1592 \text{ cm}^{-1}$, οι οποίες αλληλεπικαλύπτονται μερικώς. Η πρώτη (D-band) σχετίζεται με την παρουσία ανομοιομορφιών στη γραφιτική δομή του BCO, λόγω της ύπαρξης ετεροατόμων (π.χ. οξυγόνο) (Geng et al., 2021; Lai et al., 2023; Pap et al., 2025). Η δεύτερη (G-Band) είναι χαρακτηριστική των δονήσεων τάσης των sp^2 ατόμων άνθρακα και είναι ενδεικτική των ατόμων γραφιτικού άνθρακα στη δομή του BCO (Lai et al., 2023; Liang et al., 2024; Sathasivam et al., 2025). Η αναλογία των εντάσεων των ζωνών στο φάσμα Raman μπορούν να παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τον βαθμό γραφιτοποίησης της ανθρακικής δομής του BCO (Geng et al., 2021; Pap et al., 2025). Μετά την προσαρμογή των ζωνών σε ένα μοντέλο κατανομής Gauss, η αναλογία I_D/I_G βρέθηκε 0.88, που είναι συμβατή με τις τιμές που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για τα βιοεξανθρακώματα φυτικής προέλευσης που έχουν υποστεί επεξεργασία με κάποιο οξύ και υποδηλώνει την ύπαρξη ανομοιομορφιών σε μεγαλύτερο βαθμό λόγω της κατεργασίας του με HNO_3 (Anstey et al., 2016; Hawryluk-Sidoruk et al., 2024).

Τέλος, το φάσμα Raman του 5%-BLCNO παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτό του LCNO, καθώς όλες οι ζώνες που είναι χαρακτηριστικές για τους τρόπους δόνησης του LCNO εμφανίζονται και στο φάσμα Raman του 5%-BLCNO με μικρές διαφορές στην ένταση των ζωνών και στη μετατόπιση Raman ($2\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$). Πέρα από αυτές τις ζώνες, εμφανίζονται δυο ζώνες χαμηλής έντασης στα $\sim 1341 \text{ cm}^{-1}$ και στα $\sim 1592 \text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχούν πιθανότατα στις D- και G-ζώνες του BCO, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη του στο σύνθετο υλικό. Εν κατακλείδι, το φάσμα Raman του 5%-BLCNO αποδεικνύει

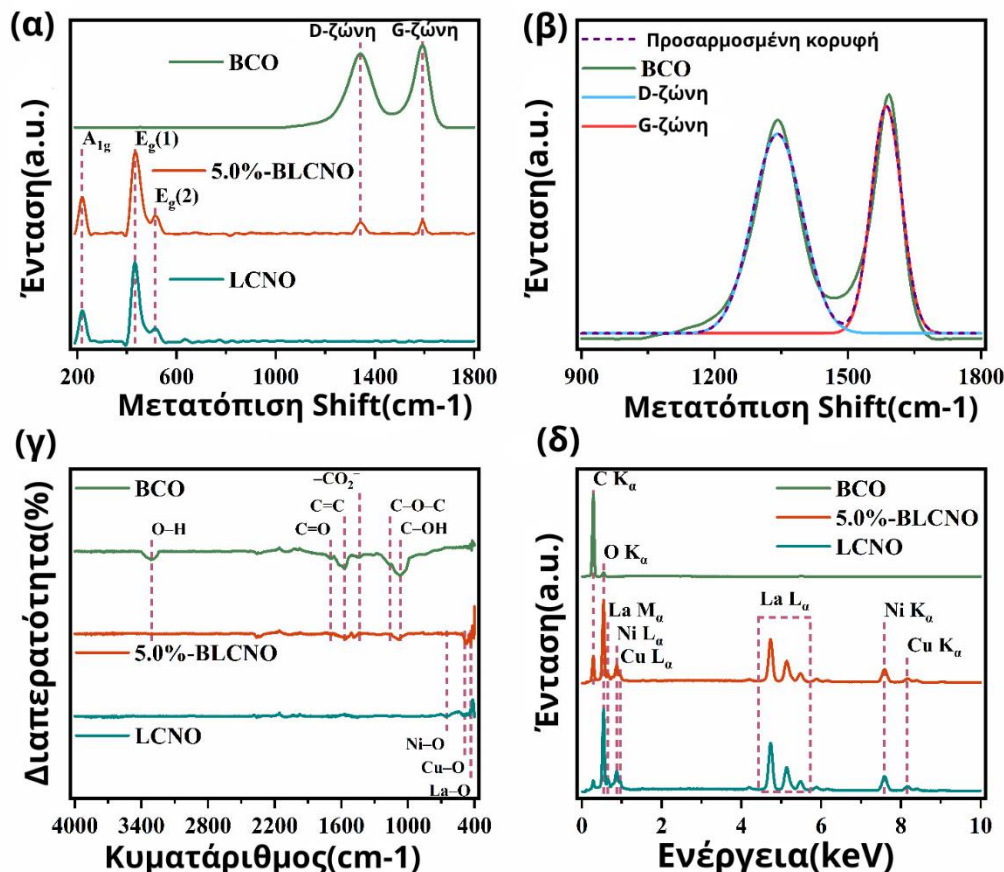
ότι η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης του υλικού ήταν επιτυχημένη, χωρίς να επιφέρει δομικές αλλαγές στα πρόδρομα υλικά.

9.1.3. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR- FTIR)

Στο φάσμα ATR- FTIR του LCNO εμφανίζονται τρεις κορυφές χαμηλής έντασης στα $\sim 434\text{ cm}^{-1}$, $\sim 487\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 652\text{ cm}^{-1}$, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη των δεσμών La–O (Yadav et al., 2015), Cu–O (Özarabacı et al., 2022) και Ni–O (Iqbal et al., 2020) στον περοβσκίτη, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, η κορυφή στα $\sim 487\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του δεσμού Cu–O (Palas et al., 2017), ενώ η ευρεία κορυφή στα $\sim 652\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού Ni–O, καθώς και στην παραμόρφωση της γέφυρας O–Ni–O στην περοβσκιτική κρυσταλλική δομή (Maridevaru et al., 2020; Thinley et al., 2023).

Στο φάσμα ATR- FTIR του BCO εντοπίζονται αρκετές χαρακτηριστικές κορυφές στα $\sim 1069\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1436\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1570\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1697\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 3310\text{ cm}^{-1}$. Η πιο έντονη κορυφή στα $\sim 1069\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C–OH, ενώ η κορυφή με τη χαμηλότερη ένταση στα $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις τάσης της χαρακτηριστικής ομάδας C–O–C, που απαντάται συχνά στα βιοεξανθρακώματα φυτικής προέλευσης (Long et al., 2019; Oliveira et al., 2021; Subramanian et al., 2025a). Ακόμη, οι δύο κορυφές στα $\sim 1570\text{ cm}^{-1}$ και στα $\sim 1697\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C=C και C=O (Daffalla, 2023; Hung et al., 2021). Πέρα από αυτές, η κορυφή στα $\sim 1436\text{ cm}^{-1}$ είναι ενδεικτική της ύπαρξης καρβονυλομάδας ($-\text{CO}_2^-$) στην επιφάνεια του BCO, ενώ η κορυφή που κυμαίνεται από τα 3230 έως τα 3400 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των δονήσεων τάσης των δεσμών O–H (Tsiantouka et al., 2024). Μέσω του φάσματος ATR-FTIR του BCO αποδεικνύεται ότι η επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος εμπλουτίστηκε με χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο λόγω της κατεργασίας του με HNO_3 (Anstey et al., 2016; Hawryluk-Sidoruk et al., 2024).

Στο φάσμα ATR- FTIR του 5.0%-BLCNO εντοπίζονται όλες οι κορυφές που εμφανίζονται και στο φάσμα του περοβσκίτη, ενώ παρατηρούνται και οι τρεις χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος του BCO. Επιβεβαιώνεται με αυτόν τον τρόπο η συνύπαρξη των δυο πρόδρομων υλικών στο σύνθετο υλικό, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σύνθεσή του.



Διάγραμμα 8. (α) Φάσματα Raman του BCO, 5%-BLCNO και LCNO (β) οι D- και G- ζώνες του φάσματος Raman του BCO μετά την αφαίρεση του θορύβου (γ) Φάσματα ATR-FTIR (δ) Φάσματα EDS των LCNO, BCO και 5.0%-BLCNO

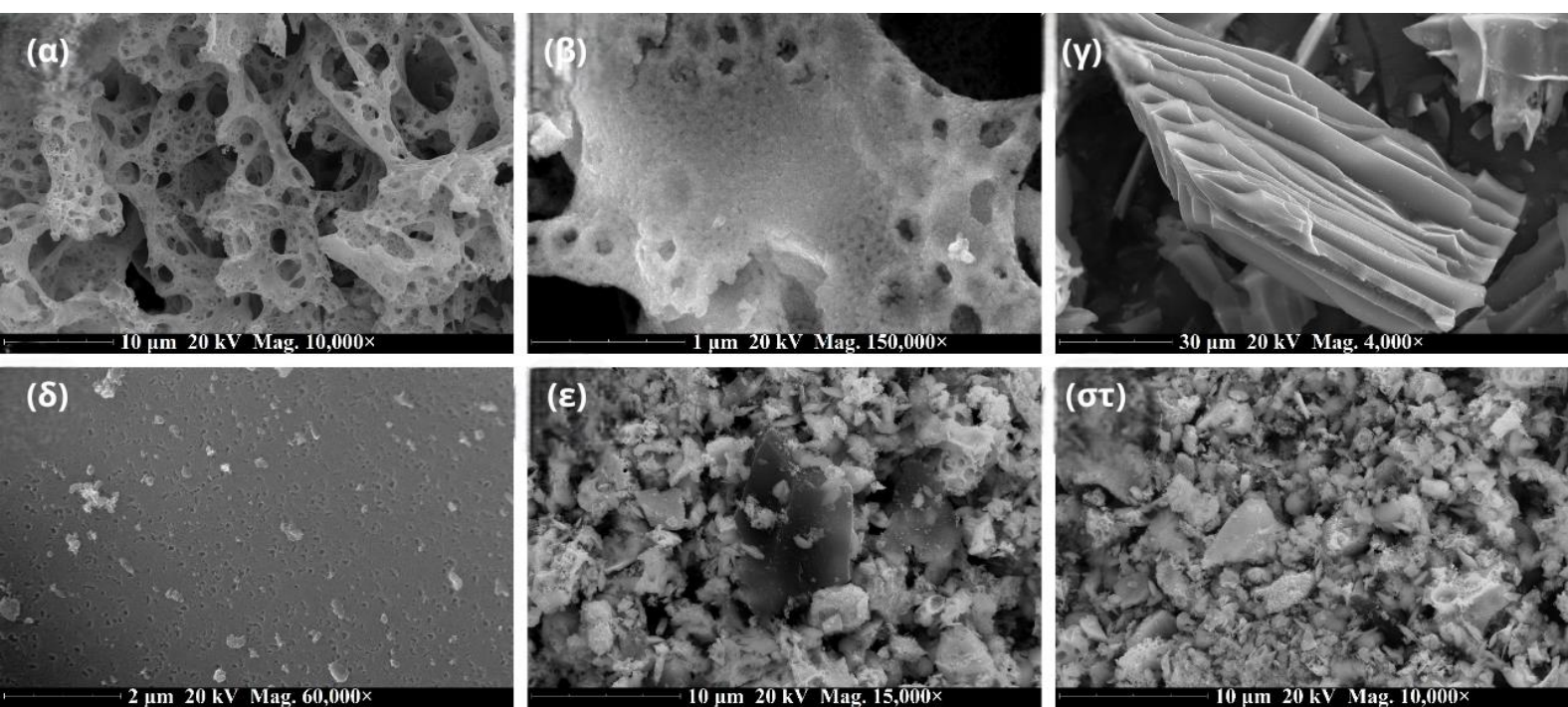
9.1.4. Μικροσκοπία Σάρωσης Ηλεκτρονίων(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)

Για τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας τόσο των πρόδρομων όσο και των σύνθετων υλικών λήφθηκαν εικόνες μέσω SEM.

Στη χαμηλής μεγέθυνσης Εικόνα 2(α) του LCNO, παρατηρείται η σπογγώδης μορφή του, με μακροπόρους διαφορετικών διαμέτρων στην επιφάνεια του. Στην υψηλής μεγέθυνσης Εικόνα 25(β) , αποδεικνύεται ότι η σπογγώδης αυτή μορφή οφείλεται σε συσσωματωμένα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης από 100 nm, κάτι που επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά (S. Lu et al., 2018; Margellou et al., 2022).

Όσον αφορά στο BCO (Εικόνα 26(α)), η επιφάνεια του φαίνεται να αποτελείται από λείες αυλωτές δομές που είναι παράλληλες μεταξύ τους. Η εικόνα υψηλής μεγέθυνσης (Εικόνα 26(β)) παρέχει επιπλέον πληροφορίες για την επιφάνεια του, η οποία διαθέτει μακροπόρους απροσδιορίστου σχήματος με διάμετρο που δεν ξεπερνά τα 150 nm. Τα χαρακτηριστικά αυτά απαντώνται και σε άλλα βιεξανθρακώματα φυτικής προέλευσης (Liatsou et al., 2017; Subramanian et al., 2025b).

Από την εικόνα FE-SEM του 5.0%-BLCNO προκύπτει ότι το σύνθετο υλικό απαρτίζεται από σωματίδια BCO (σκουρόχρωμα) μικρού μεγέθους ($< 10 \mu\text{m}$) ενσωματωμένα ανάμεσα σε συσσωματώματα LCNO (ανοιχτό γκρι χρώμα). Επομένως εξάγεται, το συμπέρασμα ότι η συνθετική πορεία με την επίδραση υπερήχων οδήγησε στη διάσπαση των μεγάλων σπογγωδών δομών του LCNO και των σωματιδίων BCO σε ακόμη μικρότερα.



Εικόνα 33. Εικόνες SEM των (α-β) LCNO, (γ-δ) BCO και (ε-στ) 5.0%-BLCNO που λήφθηκαν χρησιμοποιώντας τάση επιτάχυνσης ηλεκτρονίων 20 kV, υπό υψηλό κενό (0,1 Pa).

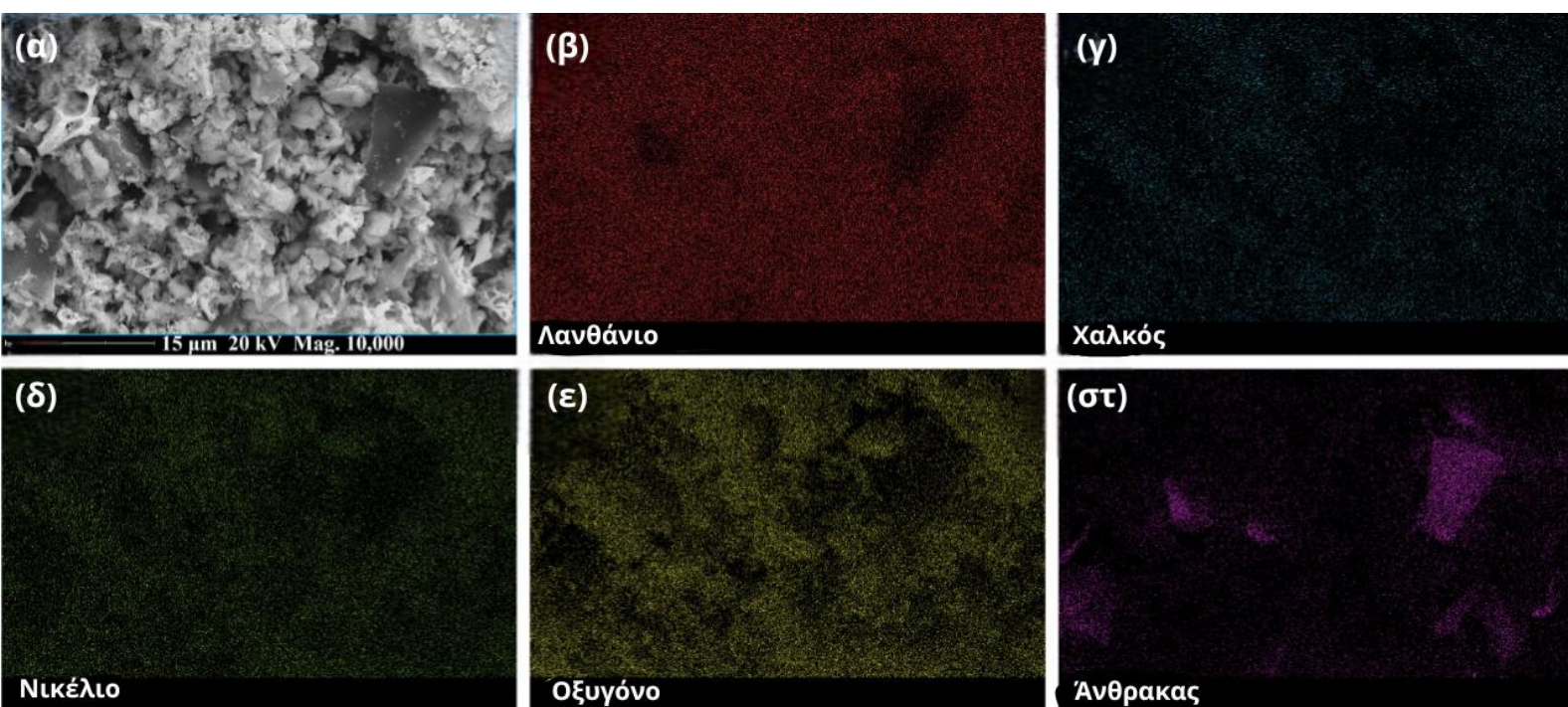
9.1.5. Φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτινών X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)

Για τον προσδιορισμό των ατόμων και την κατανομή τους στην επιφάνεια των υλικών εφαρμόστηκε η φασματοσκοπία EDS.

Οι δομές του LCNO αποτελούνται από λανθάνιο ($\text{La M}_\alpha \sim 0.68 \text{ keV}$ and $\text{La L}_\alpha \sim 4.73 \text{ keV}$), χαλκό ($\text{Cu L}_\alpha \sim 0.96 \text{ keV}$ and $\text{Cu K}_\alpha \sim 8.16 \text{ keV}$), νικέλιο ($\text{Ni L}_\alpha \sim 0.87 \text{ keV}$ and $\text{Ni K}_\alpha \sim 7.58 \text{ keV}$) και οξυγόνο ($\text{O K}_\alpha \sim 0.54 \text{ keV}$), ενώ δεν εντοπίστηκαν προσμίξεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κορυφή χαμηλής έντασης στα $\sim 0.28 \text{ keV}$ οφείλεται στην ταινία άνθρακα πάνω στην οποία εναποτέθηκε το δείγμα.

Τα σωματίδια του BCO αποτελούνται μόνο από άτομα άνθρακα ($\text{C K}_\alpha \sim 0.28 \text{ keV}$) και οξυγόνου ($\text{O K}_\alpha \sim 0.54 \text{ keV}$). Παρόλα αυτά, δεν εντοπίστηκε καμία κορυφή που να αντιστοιχεί στο άζωτο (π.χ. $\text{N K}_\alpha \sim 0.40 \text{ keV}$) στο φάσμα EDS, αποδεικνύοντας ότι η τροποποίηση του βιοεξανθρακώματος με HNO_3 δεν εισήγαγε κάποια χαρακτηριστική ομάδα που να περιέχει άζωτο στην επιφάνεια του. Αυτό αντιτίθεται στα αποτελέσματα άλλων ερευνών που χρησιμοποίησαν το HNO_3 για την οξείδωση του βιοεξανθρακώματος και εντοπίστηκαν νιτρο-ομάδες ($-\text{NO}_2$) (Hawryluk-Sidoruk et al., 2024; Subramanian et al., 2025b).

Το φάσμα EDS του σύνθετου υλικού 5%-BLCNO παρουσιάζει όλες τις προαναφερθείσες κορυφές που οφείλονται στο λανθάνιο, στο χαλκό, στο νικέλιο, στο οξυγόνο και στον άνθρακα. Συγκριτικά με το φάσμα του LCNO, η κορυφή που αντιστοιχεί στον άνθρακα έχει πολύ μεγαλύτερη ένταση, υποδεικνύοντας ότι η κορυφή αυτή δεν είναι σήμα του υποβάθρου αλλά σήμα από τα σωματίδια BCO που βρίσκονται πάνω στον LCNO.



Εικόνα 34. (α)Εικόνα SEM του 5%-BLCNO και η αντίστοιχη χαρτογράφηση EDS για (β)το λανθάνιο (γ)τον χαλκό (δ)το νικέλιο (ε)το οξυγόνο (στ)τον άνθρακα

9.1.6. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

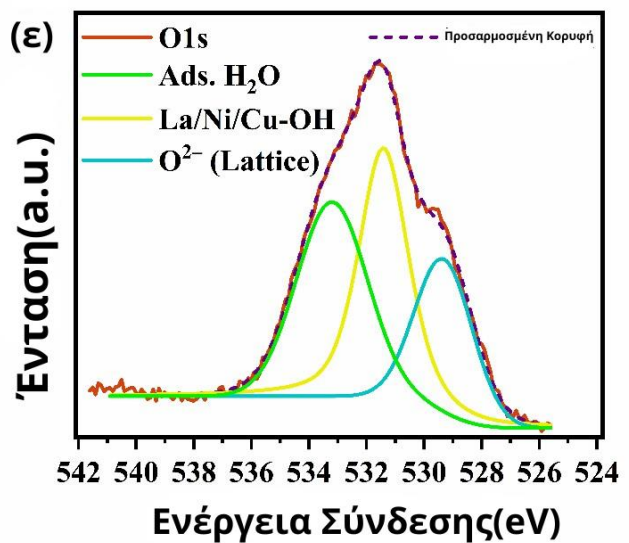
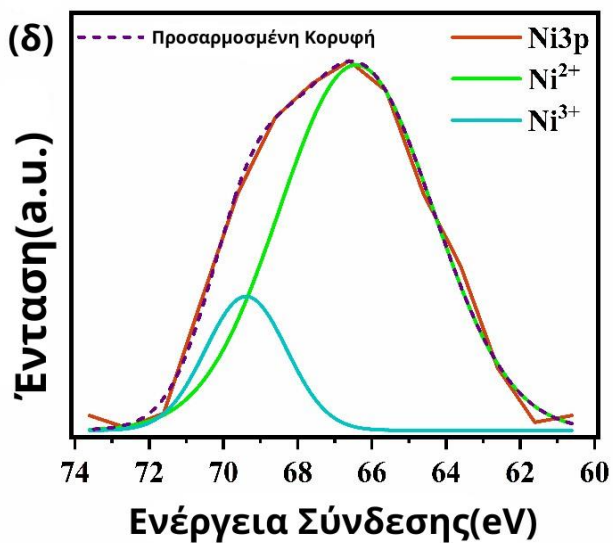
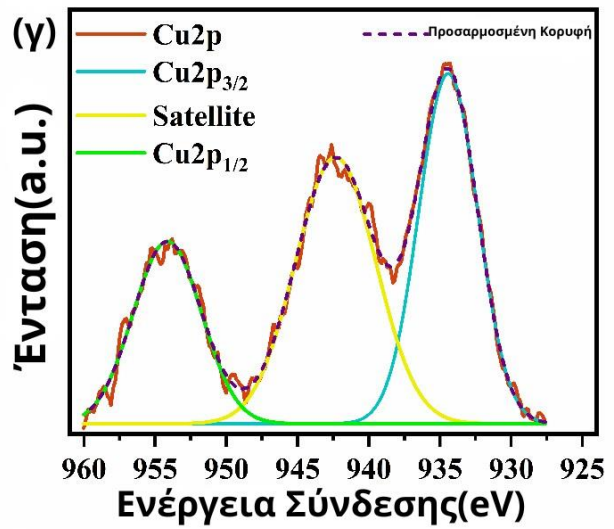
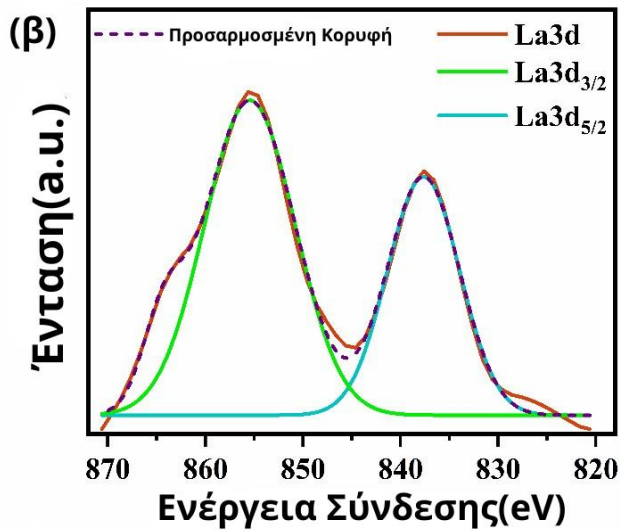
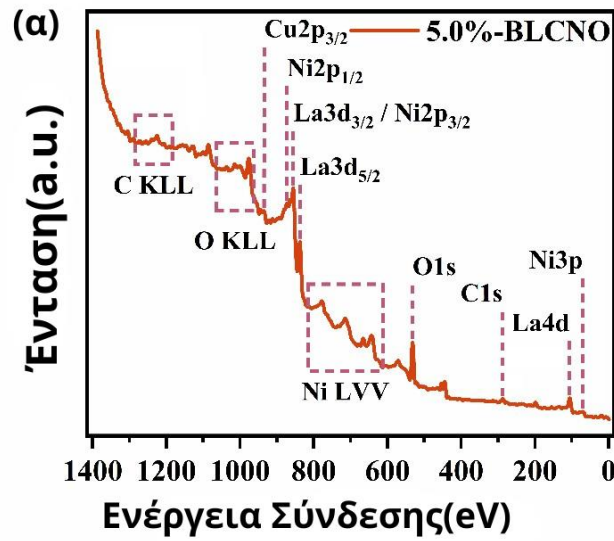
Στο φάσμα XPS του 5%-BLCNO εντοπίζονται διάφορες χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στο λανθάνιο (La3d & La4d), στο νικέλιο (Ni2p & Ni3p), στο χαλκό (Cu2p), στο οξυγόνο (O1s) και στον άνθρακα (C1s).

Πιο συγκεκριμένα, το φάσμα της περιοχής La3d παρουσιάζει δύο κορυφές στα 837.6 eV και στα 855.4 eV, που αντιστοιχούν στο La3d_{5/2} και στο La3d_{3/2}, και στην οξειδωτική κατάσταση La³⁺ (X. Chen et al., 2022; Maridevaru et al., 2020).

Στο φάσμα XPS του Cu2p εντοπίστηκαν τρεις κορυφές στα 934.4 eV, 942.3 eV και 954.1 eV, εκ των οποίων αυτή στα 942.3 eV είναι δορυφορική κορυφή (satellite peak), ενώ οι άλλες δυο στα 934.4 eV και στα 954.1 eV αντιστοιχούν στα Cu2p_{3/2} και Cu2p_{1/2}, και σχετίζονται με την παρουσία του Cu²⁺ (L. Huang et al., 2024; Özarabacı et al., 2022).

Η οξειδωτική κατάσταση του νικελίου μπορεί να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια από το φάσμα της περιοχής Ni3p, καθώς οι περιοχές Ni2p και La3d αλληλεπικαλύπτονται (Gil-Muñoz & Alcañiz-Monge, 2025). Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 9, μπορούν να εντοπισθούν δυο κορυφές στα 66.4 eV και 69.4 eV, που οφείλονται στην παρουσία Ni²⁺ και Ni³⁺, αντίστοιχα (Pamu et al., 2024). Η αναλογία των εντάσεων των δυο κορυφών (I_{Ni2+}/I_{Ni3+}) είναι περίπου 5.2. Από αυτό προκύπτει ότι η επικρατούσα οξειδωτική βαθμίδα του νικελίου στην περοβσκιτική δομή είναι η Ni²⁺ (Latsiou et al., 2022).

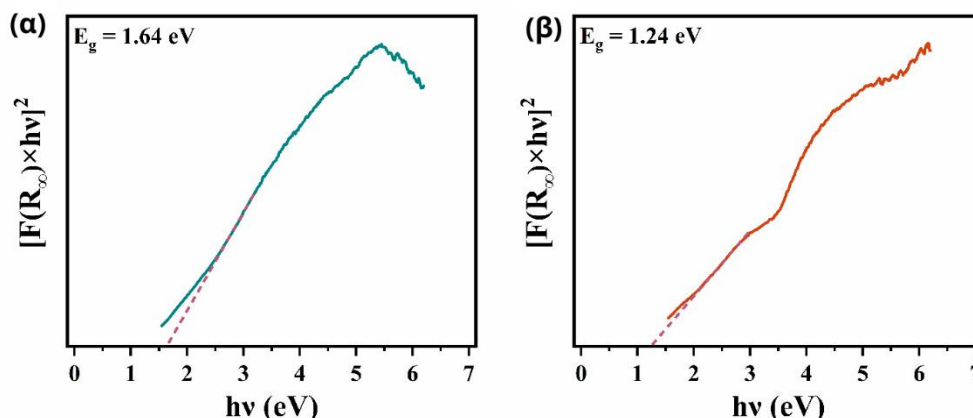
Τέλος, η περιοχή O1s αποτελείται από τρεις κορυφές στα 529.4 eV, 531.4 eV και 533.2 eV. Η πρώτη αντιστοιχεί στο οξυγόνο των μορίων του νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του 5%-BLCNO, ενώ οι άλλες δυο αντιστοιχούν στα υδροξείδια μετάλλων (La/Ni/Cu-OH) και στο οξυγόνο που είναι δεσμευμένο στην περοβσκιτική δομή (O_2^-), αντίστοιχα (C. Chen et al., 2022; Shahnazi & Firoozi, 2021).



Διάγραμμα 9. Φάσμα XPS πλήρους σάρωσης του 5%-BLCNO και τα φάσματα XPS των περιοχών (β) La3d, (γ) Cu2p, (δ) Ni3p, and (ε) O1s

9.1.7. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης(Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS)

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 10, το LCNO έχει ένα σχετικά μικρό ενεργειακό χάσμα (1,64 eV), το οποίο επιτρέπει τη φωτοενεργοποίησή του σε ένα ευρύ φάσμα του ορατού φάσματος. Μετά την ενσωμάτωση των σωματιδίων BCO στο LCNO, το 5.0%- BLCNO εμφανίζει σημαντικά χαμηλότερο E_g (1,24 eV), κάτι που επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά (Hu et al., 2019) από άλλες έρευνες που συνδύασαν LCNO και BC και παρατήρησαν μείωση του ενεργειακού χάσματος.



Διάγραμμα 10. Διαγράμματα $[F(R_{\infty}) \times hv]^2$ και hv και τα E_g που προσδιορίστηκαν από αυτά των (α) LCNO και (β) 5%-BLCNO

9.2. (Φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση των PS παρουσία x%-LCNO για την αποδόμηση του LMV

Οι διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού των σύνθετων υλικών x%-BLCNO απέδειξαν τον επιτυχημένο συνδυασμό του LCNO με μικρές ποσότητες BCO, καθώς και τις βελτιστοποιημένες ιδιότητες τους σε σχέση με τα πρόδρομα υλικά. Πέρα από τα δομικά, μορφολογικά και οπτικά χαρακτηριστικά τους, ελέγχθηκε η (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα τους για την ενεργοποίηση των PS.

Η σύγκριση της δραστηριότητας των διαφόρων (φωτο)καταλυτών για τη (φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση των PS επιτεύχθηκε πραγματοποιώντας καταλυτικά και φωτοκαταλυτικά πειράματα εργαστηριακής κλίμακας με σκοπό την αποδόμηση του LMV. Η συγκέντρωση του αντιικού φαρμάκου σε αυτά τα πειράματα ήταν 5 mg/L. Αυτή ξεπερνά κατά πολύ τη συγκέντρωση του φαρμάκου, με την οποία ανιχνεύεται στα υδάτινα υποστρώματα και στις εισόδους και εξόδους των Μ.Ε.Υ.Α.. Επιλέχθηκε, ωστόσο, για την καλύτερη ανίχνευση τόσο αυτού όσο και των προϊόντων μετασχηματισμού. Στα παραπάνω πειράματα, η συγκέντρωση του (φωτο)καταλύτη ήταν 250 mg/L, ενώ η συγκέντρωση των PS ήταν 1.3 mM. Η συγκεκριμένη συγκέντρωση οξειδωτικού επιλέχθηκε με βάση τα επιτρεπόμενα όρια ανίχνευσης αυτού στο περιβάλλον.

Η αποδόμηση του LMV ακολούθησε κινητική μείωσης ψευδοπρώτης τάξης με αρκετά ικανοποιητικό συντελεστή συσχέτισης σε όλες τις περιπτώσεις (>0.99). Η εξίσωση η οποία ερμηνεύει την κινητική μείωσης ψευδοπρώτης τάξης είναι:

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

όπου C_t : η συγκέντρωση του φαρμάκου σε χρόνο (φωτο)κατάλυσης t

C_0 : η αρχική συγκέντρωση του φαρμάκου πριν την έναρξη της αποδόμησης

t : η χρονική στιγμή (φωτο)κατάλυσης

k : η σταθερά μείωσης

9.2.1. Καταλυτική ενεργοποίηση PS παρουσία x%-LCNO

Οι κινητικές μείωσης της συγκέντρωσης του LMV που προέκυψαν από την καταλυτική ενεργοποίηση των PS παρουσία του LCNO, του BCO και των σύνθετων υλικών x%-BLCNO, καθώς και από την υδρόλυση του LMV και την οξείδωση του από τα PS παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 12(α), ενώ στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά η σταθερά μείωσης k , ο συντελεστής συσχέτισης R^2 και ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ του LMV.

Όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 12(α), το LMV υδρολύεται σε πολύ χαμηλό ποσοστό σε 4 h (1.6%) με σταθερά μείωσης 0.0001 min^{-1} . Η οξείδωση του LMV από τα PS (Διάγραμμα 12(α)) οδήγησε σε απομάκρυνση κατά 36.1% σε 4h, με σταθερά μείωσης του LMV ίση με 0.0023 min^{-1} , οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι τα PS μπορούν να αποδομήσουν απευθείας το LMV, αν και πιο αργά από ότι παρουσία καταλύτη, πιθανότατα λόγω της αντίδρασης της θειοαιθερικής ομάδας του μορίου του LMV, η οποία είναι πλούσια σε ηλεκτρόνια, με τον υπεροξειδικό δεσμό των PS.

Παρουσία του BCO, σημειώθηκε απομάκρυνση του LMV κατά 72.3% σε 4 h κατάλυσης, με σταθερά μείωσης του LMV 0.0056 min^{-1} , αποδεικνύοντας, έτσι, τη συμβολή του στην ενεργοποίηση των PS και, συνεπώς, την αύξηση του ρυθμού αποδόμησης του LMV κατά 58% σε σχέση με τον ρυθμό αποδόμησης του παρουσία μόνο των PS.

Παρουσία του περοβσκήτη LCNO, σημειώθηκε απομάκρυνση του LMV κατά 95.6% σε 4 h κατάλυσης, με σταθερά μείωσης του LMV 0.0126 min^{-1} . Αποδείχθηκε, συνεπώς, πιο δραστικός καταλύτης στην ενεργοποίηση των PS από το BCO, σημειώνοντας 55.6% αύξηση στον ρυθμό αποδόμησης του LMV. Συγκρίνοντας τον με τα σύνθετα υλικά, αυτά κρίνονται πιο αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του φαρμάκου και συνεπώς εμφανίζουν μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα για την ενεργοποίηση των PS από τον LCNO, καθιστώντας τον συνδυασμό των BCO και LCNO ωφέλιμο. Η αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας οφείλεται πιθανότατα στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας και των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια των υλικών με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων BCO στον LCNO, καθώς και στη σταθεροποίηση του αναγωγικού κύκλου του $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων που πραγματοποιούνται στην

επιφάνεια από το BCO στον LCNO, λόγω της γραφιτικής δομής του BCO, η οποία συμβάλλει στην αύξηση της ενεργοποίησης των PS.

Από τα σύνθετα υλικά, το πιο δραστικό ήταν το 5%-BLCNO, παρουσία του οποίου και των PS παρατηρήθηκε απομάκρυνση του LMV κατά 98.1% μετά από 4 h καταλυτικής οξείδωσης. Η σταθερά κινητικής μείωσης του LMV παρουσία αυτού ήταν 0.0158 min^{-1} και σημείωσε 25% αύξηση συγκριτικά με αυτή παρουσία του LCNO (0.0126 min^{-1}). Η διαφορά αυτή στη δραστικότητα μεταξύ του 5%-BLCNO και του LCNO είναι αρκετά ικανοποιητική και αποδεικνύει την ουσιαστική συμβολή του BCO στην αύξηση της δραστικότητας του LCNO.

Το σύνθετο υλικό με τη μικρότερη καταλυτική δραστικότητα ήταν το 10%-BLCNO, η οποία παρόλα αυτά ήταν και πάλι υψηλότερη από αυτή του LCNO. Η συγκέντρωση του LMV μειώθηκε κατά 96.6% παρουσία αυτού και των PS μετά από 4 h καταλυτικής οξείδωσης, ενώ η σταθερά κινητικής μείωσης του LMV που σημειώθηκε ήταν 0.0134 min^{-1} , μόλις 6% υψηλότερη από αυτή παρουσία του LCNO (0.0126 min^{-1}).

Πίνακας 14. Σταθερά κινητικής μείωσης k , συντελεστής συσχέτισης R^2 , χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ και ποσοστό απομάκρυνσης του LMV

	$k \text{ (min}^{-1} \text{)}$	R^2	$t_{1/2} \text{ (min)}$	Απομάκρυνση%
Υδρόλυση	0.0001	6931	0.6966	1.6
μόνο PS	0.0023	301	0.9517	36.4
BCO	0.0056	124	0.9958	72.3
LCNO	0.0126	0.9909	55.0	95.6
2.5%-BLCNO	0.0145	0.9903	47.8	97.7
5%-BLCNO	0.0158	0.9926	43.9	98.1
7.5%-BLCNO	0.0152	0.9914	45.6	97.9
10%-BLCNO	0.0134	0.9914	51.7	96.6

Με βάση τις κινητικές μείωσης του LMV και τα κινητικά δεδομένα που εξήχθησαν από αυτές, προέκυψε η παρακάτω κατάταξη των υλικών κατά σειρά αύξουσας καταλυτικής δραστικότητας:

BCO($k=0.0056 \text{ min}^{-1}$) < **LCNO**($k=0.0126 \text{ min}^{-1}$) < **10%-BLCNO**($k=0.0134 \text{ min}^{-1}$) < **2.5%-BLCNO**($k=0.0145 \text{ min}^{-1}$) < **7.5%-BLCNO**($k=0.0152 \text{ min}^{-1}$) < **5%-BLCNO**($k=0.0158 \text{ min}^{-1}$)

Συγκρίνοντας τα υλικά μεταξύ τους, προκύπτει ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του BCO στον LCNO, τόσο αυξάνεται η καταλυτική δραστικότητά του. Η αύξηση αυτή πιθανότατα οφείλεται στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας και των ενεργών θέσεων του LCNO με την προσθήκη του BCO σε αυτόν, με αποτέλεσμα να τον καθιστά πιο δραστικό. Ωστόσο, από μια συγκεκριμένη ποσότητα του BCO στον LCNO και μετά, μειώνεται η καταλυτική δραστικότητά του υλικού, που μπορεί να οφείλεται στην κάλυψη ορισμένων ενεργών θέσεων του LCNO από τη μεγαλύτερη ποσότητα BCO (Lu et al., 2025). Ακόμη, δεδομένου ότι ο LCNO εμφανίζει μεγαλύτερη καταλυτική δραστικότητα για την ενεργοποίηση του PS από το BCO, φαίνεται ότι τα οφέλη της

συνέργειας μεταξύ των δύο υλικών δεν αντισταθμίζουν τη μειωμένη ποσότητα του LCNO, με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστηριότητας των σύνθετων υλικών με μείωση της ποσότητας του LCNO κάτω από 95%. Συνεπώς, η προσθήκη BCO στον LCNO είναι εποικοδομητική, μέχρι μιας συγκεκριμένης ποσότητας, ωστόσο, η οποία αν ξεπεραστεί οδηγεί σε σύνθετα υλικά με μειωμένη δραστηριότητα.

9.2.2. Φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση PS παρουσία x%-LCNO για την αποδόμηση του LMV

Πέρα από τη συμβολή των καταλυτών στην ενεργοποίηση των PS, εξετάστηκε και η φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση των PS. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά πειράματα ενεργοποίησης των PS για τη μελέτη της (φωτο)καταλυτικής δραστηριότητας των σύνθετων υλικών x%-BLCNO και συγκρίθηκε με αυτή του BCO και του LCNO. Ακόμη, μελετήθηκε η συμβολή της φωτόλυσης και της φωτοενεργοποίησης των PS στην αποδόμηση του LMV. Οι κινητικές μείωσης της συγκέντρωσης του LMV παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 12(β).

Αρχικά, η φωτόλυση του LMV(Διάγραμμα 12(β)) οδήγησε σε απομάκρυνση του κατά 24% σε 1 h ακτινοβολίας με σταθερά μείωσης 0.0013 min^{-1} , αποδεικνύοντας ότι η UV-vis ακτινοβολία ($>290 \text{ nm}$) έχει ελάχιστη επίδραση στην αποδόμηση του LMV. Κατά τη φωτοενεργοποίηση των PS απουσία (φωτο)καταλύτη, παρατηρήθηκε 100% απομάκρυνση του LMV στα 60 min με σταθερά κινητικής μείωσης του ίση με 0.0554 min^{-1} . Αποδείχθηκε, έτσι, ότι η φωτοενεργοποίηση είναι το κύριο φαινόμενο σε αυτή την υβριδική διεργασία. Παρουσία (φωτο)καταλύτη, σημειώθηκε πλήρης αποδόμηση του LMV στα 45 min, συμβάλλοντας έτσι στην ενεργοποίηση αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με την ηλιακή ακτινοβολία. Αποδεικνύεται, έτσι, ότι στα υβριδικά αυτά πειράματα ο κύριος μηχανισμός παραγωγής θεικών ριζών ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ήταν μέσω της φωτοεπαγόμενης σχάσης του υπεροξειδικού δεσμού(O-O), ενώ η μεταφορά ηλεκτρονίων από το Ni και τον Cu σε συνδυασμό με τα φωτοπαραγόμενα eCB^- συμβάλλουν σε μικρότερο βαθμό, λόγω της ετερογενούς φύσης των διαδικασιών αυτών(J. Yang et al., 2021).

Παρουσία του BCO, σημειώθηκε πλήρης αποδόμηση του LMV στα 45 min ακτινοβολίας με σταθερά κινητικής μείωσης ίση με 0.0601 min^{-1} , η οποία είναι 7.8% υψηλότερη από αυτή απουσία (φωτο)καταλύτη (0.0554 min^{-1}), συμβάλλοντας σε μικρό ποσοστό στην ενεργοποίηση των PS.

Παρουσία του LCNO, σημειώθηκε πλήρης αποδόμηση του LMV στα 45 min ακτινοβολίας με σταθερά κινητικής μείωσης ίση με 0.0665 min^{-1} , η οποία είναι 20% υψηλότερη από αυτή απουσία (φωτο)καταλύτη (0.0554 min^{-1}) και 9.6% μεγαλύτερη από αυτή του BCO(0.0601 min^{-1}). Προκύπτει, συνεπώς, ότι συμβάλλει και αυτό στην ενεργοποίηση των PS, πέρα από την ηλιακή ακτινοβολία, και, συνεπώς, στην ταχύτερη αποδόμηση του LMV. Συγκρίνοντας, ωστόσο, τη δραστηριότητα του με αυτή των σύνθετων υλικών, αυτή παρουσιάστηκε μικρότερη από ότι των τελευταίων, αποδεικνύοντας για ακόμη μια φορά την αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης του LCNO με μικρές ποσότητες BCO.

Το σύνθετο υλικό με την υψηλότερη (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα για την ενεργοποίηση των PS ήταν το 5%-BLCNO. Παρουσία του σημειώθηκε πλήρης αποδόμηση του LMV στα 45 min με σταθερά κινητικής μείωσης του LMV ίση με 0.0811 min^{-1} , η οποία είναι 22% υψηλότερη από αυτή στην περίπτωση του LCNO (0.0665 min^{-1}) και 46% υψηλότερη από αυτή απουσία (φωτο)καταλύτη(0.0554 min^{-1}).

Αντίθετα, το λιγότερο δραστικό σύνθετο υλικό στην (φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση των PS ήταν το 10%-BLCNO. Παρουσία του, πραγματοποιήθηκε πλήρης αποδόμηση του LMV στα 45 min, με σταθερά κινητικής μείωσης του LMV ίση με 0.0686 min^{-1} , μόλις 3% υψηλότερη από αυτή παρουσία του LCNO (0.0665 min^{-1}) και 24% υψηλότερη από αυτή απουσία (φωτο)καταλύτη(0.0554 min^{-1}).

Γενικά, η (φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση των PS παρουσίασε παρόμοια αποτελέσματα με την καταλυτική ενεργοποίηση των PS για την αποδόμηση του LMV, απλά πολύ ταχύτερα(πλήρης αποδόμηση στα 45 min έναντι των 240 min αντίστοιχα), αποδεικνύοντας τη μεγάλη συμβολή της ηλιακής ακτινοβολίας στην ενεργοποίηση τους.

Το Διάγραμμα 12(β) παρουσιάζει τις κινητικές αποδόμησης του LMV παρουσία των διαφόρων (φωτο)καταλυτών (LCNO, 2.5%-BLCNO, 5%-BLCNO, 7.5%-BLCNO, 10%-BLCNO) και PS μετά από 30 min ακτινοβόλησης, καθώς στις 4h έχει αποδομηθεί πλήρως το LMV σε όλες τις περιπτώσεις, ενώ στον Πίνακα 15 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα κινητικά δεδομένα όπως η σταθερά μείωσης k, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 και ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ του LMV.

Πίνακας 15. Σταθερά κινητικής μείωσης k, συντελεστής συσχέτισης R^2 , χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ και ποσοστό απομάκρυνσης του LMV

	k (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Απομάκρυνση%
Φωτόλυση	0.0013	533	0.9717	24.0
Φωτοενεργοποίηση PS	0.0554	0.9978	12.5	100
BCO	0.0601	11.5	0.9943	100
LCNO	0.0665	0.9936	10.4	100
2.5%-BLCNO	0.0718	0.9963	9.7	100
5%-BLCNO	0.0811	0.9963	8.5	100
7.5%-BLCNO	0.0771	0.9957	9.0	100
10%-BLCNO	0.0686	0.9950	10.1	100

Με βάση τις κινητικές μείωσης του LMV και τα κινητικά δεδομένα που εξήχθησαν από αυτές, προέκυψε η παρακάτω κατάταξη των υλικών κατά σειρά αύξουσας (φωτο)καταλυτικής δραστηριότητας:

BCO($k=0.0601 \text{ min}^{-1}$) < **LCNO**($k=0.0665 \text{ min}^{-1}$) < **10%-BLCNO**($k=0.0686 \text{ min}^{-1}$) < **2.5%-BLCNO**($k=0.0718 \text{ min}^{-1}$) < **7.5%-BLCNO**($k=0.0771 \text{ min}^{-1}$) < **5%-BLCNO**($k=0.0811 \text{ min}^{-1}$)

Η παραπάνω σειρά αποδεικνύει ότι η (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα των υλικών αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του BCO στον LCNO, καθώς αυξάνεται η ειδική επιφάνεια και οι ενεργές θέσεις του. Μετά από μια συγκεκριμένη ποσότητα BCO, ωστόσο, μειώνεται η δραστηριότητα του υλικού, πιθανότατα λόγω της κάλυψης ορισμένων ενεργών θέσεων του LCNO από το BCO.

9.3. Διαφυγή ιόντων Ni^{3+} και Cu^{2+} στο διάλυμα μετά τη (φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση των PS παρουσία 5%-BLCNO

Ένα από τα ζητήματα που στόχευε να επιλύσει ο συνδυασμός του LCNO με μικρές ποσότητες BCO ήταν η μείωση των ιόντων που περνάνε στο διάλυμα μετά από καθεμία από τις παραπάνω διεργασίες, καθώς αυτά μπορεί να εμφανίσουν επιπλέον τοξικότητα. Έτσι, μετά από την καταλυτική και τη (φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση των PS παρουσία του 5%-BLCNO, το οποίο εμφάνισε τη μεγαλύτερη δραστηριότητα, υπολογίστηκε η συγκέντρωση των κατιόντων νικελίου και χαλκού με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα - Φασματοσκοπία Οπτικής Εκπομπής (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) και συγκρίθηκε με αυτή παρουσία LCNO.

Από αυτά, προέκυψε ότι η συγκέντρωση τόσο του νικελίου όσο και του χαλκού είναι υψηλότερη παρουσία LCNO από ότι 5%-BLCNO για την ίδια διεργασία, αποδεικνύοντας ότι ο συνδυασμός του LCNO με μικρές ποσότητες BCO σταθεροποίησε τον οξειδοαναγωγικό κύκλο των Β-μετάλλων που οφείλεται πιθανότατα στην ικανότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων του BCO, μείωσε τη συγκέντρωση των ιόντων νικελίου και χαλκού στο διάλυμα και συνεπώς τη διαφυγή αυτών στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του χαλκού και του νικελίου κατά την καταλυτική ενεργοποίηση των PS παρουσία LCNO (3.86 mg/L και 8.54 mg/L αντίστοιχα) είναι κατά 0.21 και 1.72 mg/L μεγαλύτερη από ότι αυτή παρουσία 5%-BLCNO (3.65 mg/L και 6.82 mg/L αντίστοιχα), ενώ η συγκέντρωση του χαλκού και του νικελίου κατά τη (φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση των PS παρουσία LCNO (3.90 mg/L και 8.64 mg/L αντίστοιχα) είναι κατά 0.06 και 1.38 mg/L μεγαλύτερη από ότι αυτή παρουσία 5%-BLCNO (3.84 mg/L και 7.26 mg/L αντίστοιχα).

Πίνακας 16. Metal leaching των κατιόντων Cu and Ni μετά από 4 h καταλυτικής και (φωτο)καταλυτικής ενεργοποίησης των PS για την αποδόμηση του LMV παρουσία LCNO και 5%-BLCNO ως (φωτο)καταλύτες

Κατιόντα	Καταλυτική ενεργοποίηση PS		(Φωτο)καταλυτική ενεργοποίηση PS	
	LCNO	5%-BLCNO	LCNO	5%-BLCNO
Cu (mg l^{-1})	3.86	3.65	3.90	3.84
Ni (mg l^{-1})	8.54	6.82	8.64	7.26

9.4. Επίδραση του pH και του υποστρώματος στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του LMV παρουσία 5%-BLCNO και PS

Όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 12(ε), το 5%-BLCNO παρουσιάζει σταθερότητα σε όξινο και ουδέτερο pH, ενώ σε αλκαλικό pH παρατηρείται μείωση της δραστηριότητας του κατά 19% (Πίνακας 17). Η μείωση αυτή πιθανότατα οφείλεται στη μειωμένη μεταφορά μάζας στην επιφάνεια του 5.0% BLCNO λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης. Πιο συγκεκριμένα, στις αλκαλικές συνθήκες αυξάνεται η προσρόφηση των ανιόντων υδροξυλίου OH^- στην επιφάνεια του 5.0% BLCNO, φορτίζοντας την αρνητικά και απωθώντας τόσο τα PS όσο και τα αποπρωτονιωμένα μόρια του LMV ($\text{pKa} = 4.08$). Έτσι, μειώνεται η παραγωγή των δραστικών ειδών. Επίσης, το βασικό pH επηρεάζει τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση, καθώς οι $\text{SO}_4^{\bullet-}$ αντιδρούν με τα $\text{HO}^\bullet$ που βρίσκονται σε αφθονία στο διάλυμα προς την παραγωγή $\text{HO}_2^\bullet$, οι οποίες έχουν μικρότερο χρόνο ημιζωής.

Εξετάζοντας την αποδόμηση του LMV στα αστικά λύματα, στο νερό της βρύσης και στο νερό από τη λίμνη, παρατηρήθηκε αναστολή της απομάκρυνσης του LMV (Διάγραμμα 12(ε)). Η μεγαλύτερη αναστολή σημειώθηκε στα αστικά λύματα με σταθερά μείωσης του LMV ίση με 0.0376 min^{-1} , ακολούθησε το νερό της λίμνης με σταθερά μείωσης του LMV ίση με 0.0570 min^{-1} και τέλος το νερό της βρύσης με σταθερά μείωσης του LMV ίση με 0.0623 min^{-1} (Πίνακας 17).

Η αναστολή αυτή οφείλεται σε διάφορες ουσίες που περιέχονται σε αυτά τα υποστρώματα, όπως διαλυμένα ανιόντα και διαλυμένη οργανική ύλη, οι οποίες τείνουν να αντιδρούν με τα παραγόμενα δραστικά είδη, περιορίζοντας τη διαθεσιμότητά τους. Συγκεκριμένα, τα αστικά λύματα παρουσίασαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} και ανόργανου άνθρακα, ο οποίος υποδηλώνει την παρουσία $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (Πίνακας 17). Τα ανιόντα αυτά αντιδρούν ταχύτατα με τις παραγόμενες $\text{SO}_4^{\bullet-}$ και τις $\text{HO}^\bullet$ σχηματίζοντας ρίζες που έχουν χαμηλότερο οξειδωτικό δυναμικό. Συγκεκριμένα, το Cl^- κατά την αντίδραση του με τις $\text{SO}_4^{\bullet-}$ παράγει ρίζες χλωρίου ($\text{Cl}^\bullet$) (+2,5 V), οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν περαιτέρω με το Cl^- , δημιουργώντας ρίζες διμερούς χλωρίου ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$) (+2,1 V) (Miserli et al., 2022). Παρά το σχετικά υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής τους, και τα δύο αυτά είδη είναι πιο εκλεκτικά από τις $\text{SO}_4^{\bullet-}$ και τις $\text{HO}^\bullet$, οδηγώντας σε μειωμένη απομάκρυνση του LMV (Lee et al., 2020). Ακόμη, τα $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ οξειδώνονται γρήγορα από τις $\text{SO}_4^{\bullet-}$ και τις $\text{HO}^\bullet$, σχηματίζοντας ανθρακικές ρίζες ($\text{HCO}_3^\bullet/\text{CO}_3^\bullet$) που έχουν χαμηλότερο δυναμικό οξείδωσης, αναστέλλοντας έτσι το ρυθμό αποδόμησης του LMV (Miserli et al., 2022). Πέρα από την αντίδραση τους με τα δραστικά είδη, τα προαναφερθέντα ανιόντα μπορούν επίσης να αναστείλουν την προσρόφηση των PS στην επιφάνεια του 5.0%-BLCNO, καταλαμβάνοντας και τις ενεργές θέσεις, όπου μπορεί να λάβει χώρα η ενεργοποίηση (Song et al., 2018).

Ένας άλλος παράγοντας που μπορεί να μειωθεί η δραστηριότητα είναι η περιεκτικότητα σε ολικό οργανικό άνθρακα, η οποία αντιπροσωπεύει τη διαλυμένη οργανική ύλη (DOM) σε ένα υδατικό υπόστρωμα (Lykos et al., 2023). Γενικά, η

DOM μπορεί να λειτουργήσει ως φίλτρο υπεριώδους ακτινοβολίας, περιορίζοντας τα διαθέσιμα φωτόνια που μπορούν να οδηγήσουν σε διάφορες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, οδηγώντας σε μειωμένη παραγωγή δραστικών ειδών. Επιπλέον, μπορεί να αντιδράσει με τα δραστικά είδη, εμποδίζοντας την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων (S. Li et al., 2024).

Πίνακας 17. Σταθερά κινητικής μείωσης k , το ποσοστό μείωσης της k , ο συντελεστής συσχέτισης R^2 , ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ και το ποσοστό απομάκρυνσης του LMV σε διάφορα υδατικά υποστρώματα

	k (min ⁻¹)	$\Delta k\%$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Απομάκρυνση%
Υπερκάθαρο νερό	0.0811	-	8.5	0.9963	100
Υπερκάθαρο νερό(pH=4)	0.0809	-0.2	8.6	0.9956	100
Υπερκάθαρο νερό(pH=10)	0.0655	-19.2	10.6	0.9972	100
Αστικά λύματα	0.0376	-53.6	18.4	0.9896	85.9
Νερό λίμνης	0.0570	-29.7	12.2	0.9936	94.8
Νερό βρύσης	0.0623	-23.1	11.1	0.9958	97.6

9.5. Μελέτη των δραστικών ειδών που συνεισφέρουν στην αποδόμηση του LMV στα υβριδικά πειράματα με 5%-BLCNO ως (φωτο)καταλύτη

Η συμβολή των παραγόμενων δραστικών ειδών στην αποδόμηση του LMV κατά τα υβριδικά πειράματα φωτοκαταλυτικής ενεργοποίησης των PS με (φωτο)καταλύτη το 5%-BLCNO που είχε τη μεγαλύτερη δραστικότητα μελετήθηκε με την προσθήκη κατάλληλων ουσιών-παρεμποδιστών(scavengers), οι οποίες αναστέλλουν σε ένα βαθμό την αποδόμηση, λόγω της αντίδρασης τους με συγκεκριμένα δραστικά είδη.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η συμβολή των ριζών υδροξυλίου $\text{HO}^\bullet$, των θεικών ριζών $\text{SO}_4^{\bullet-}$ και του οξυγόνου απλής κατάστασης $^1\text{O}_2$ στην αποδόμηση του LMV, χρησιμοποιώντας ως παγίδες δραστικών ειδών(scavengers) τις ουσίες: tert-βουτανόλη (TBA) για την αντίδραση, κυρίως, με τις $\text{HO}^\bullet$, αιθανόλη(EtOH) για την αντίδραση τόσο με τις $\text{HO}^\bullet$ όσο και με τις $\text{SO}_4^{\bullet-}$ και ανιόντα αζιδίου(N_3^-) που αντιδρά ταχύτατα και με τα τρία δραστικά είδη που μελετήθηκαν.

Στον Πίνακα 18 παρουσιάζονται οι σταθερές αντίδρασης της tert-βουτανόλης, της αιθανόλης και των ανιόντων αζιδίου με τις ρίζες υδροξυλίου $\text{HO}^\bullet$, τις θεικές ρίζες $\text{SO}_4^{\bullet-}$ και το οξυγόνο απλής κατάστασης $^1\text{O}_2$.

Πίνακας 18. Σταθερές αντίδρασης των παγίδων TBA, EtOH και N_3^- με τα δραστικά είδη $\text{HO}^\bullet$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $^1\text{O}_2$

Παγίδα δραστικών ειδών	Σταθερά Αντίδρασης($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)		
	$\text{HO}^\bullet$	$\text{SO}_4^{\bullet-}$	$^1\text{O}_2$
TBA	5.9×10^8	8×10^5	1.8×10^3
EtOH	1.9×10^9	4.3×10^7	1.7×10^3
N_3^-	1.2×10^{10}	2.4×10^9	4.5×10^8

Τα κινητικά αποτελέσματα της αποδόμησης του LMV μέσω της (φωτο)ενεργοποίησης των PS παρουσία του 5%-BLCNO και των παγίδων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 12(γ).

Παρουσία tert-βουτανόλης(TBA), παρατηρήθηκε πλήρης αποδόμηση του LMV στα 60 min ακτινοβολήσης, παρουσιάζοντας μια σταθερά κινητικής μείωσης ίση με $k_{HY} = 0.0619 \text{ min}^{-1}$. Απουσία της το LMV απομακρύνθηκε πλήρως στα 45 min, με σταθερά κινητικής μείωσης του LMV ίση με $k_{HY} = 0.0811 \text{ min}^{-1}$. Συγκρίνοντας τις δυο περιπτώσεις, σημειώθηκε μείωση του ρυθμού αποδόμησης του LMV κατά 24% παρουσία tert-βουτανόλης, αποδεικνύοντας, έτσι, τη συμμετοχή των ριζών υδροξυλίου $\text{HO}^\bullet$, οι οποίες δεσμεύονται από τη tert-βουτανόλη σε έναν βαθμό στον μηχανισμό αποδόμησης του.

Παρουσία αιθανόλης(EtOH), σημειώθηκε μείωση της συγκέντρωσης του LMV κατά 85.9% στα 60 min ακτινοβολήσης, παρουσιάζοντας μια σταθερά κινητικής μείωσης του LMV ίση με $k_{HY} = 0.0411 \text{ min}^{-1}$, ενώ απουσία της το LMV απομακρύνθηκε πλήρως στα 45 min, με σταθερά κινητικής μείωσης του LMV ίση με $k_{HY} = 0.0811 \text{ min}^{-1}$. Προέκυψε, παρουσία αιθανόλης, μια μείωση στον ρυθμό αποδόμησης του LMV κατά 49%, επιβεβαιώνοντας τη συμμετοχή τόσο των ριζών υδροξυλίου $\text{HO}^\bullet$ όσο και των θεικών ριζών $\text{SO}_4^{\bullet-}$, που δεσμεύονται από την αιθανόλη στον μηχανισμό αποδόμησης του LMV. Συγκρίνοντας τον ρυθμό αποδόμησης του LMV παρουσία TBA και EtOH, αυτός είναι μικρότερος παρουσία EtOH, με αποτέλεσμα η EtOH να εμφανίζει μεγαλύτερη αναστολή από τη TBA. Προκύπτει ότι η συνεισφορά των θεικών ριζών $\text{SO}_4^{\bullet-}$ είναι μεγαλύτερη από αυτή των ριζών υδροξυλίου $\text{HO}^\bullet$ στον μηχανισμό αποδόμησης του LMV.

Τέλος, η προσθήκη του ανιόντος αζιδίου N_3^- οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσης του LMV κατά 69.6% στα 60 min ακτινοβολήσης, με σταθερά κινητικής μείωσης του LMV ίση με $k_{HY} = 0.0155 \text{ min}^{-1}$. Προέκυψε ότι παρουσία ανιόντος αζιδίου N_3^- , μια μείωση στον ρυθμό αποδόμησης του LMV κατά 81%, επιβεβαιώνοντας τη συμμετοχή στον μηχανισμό αποδόμησης του LMV των ριζών υδροξυλίου $\text{HO}^\bullet$, των θεικών ριζών $\text{SO}_4^{\bullet-}$ αλλά και του οξυγόνου απλής κατάστασης $^1\text{O}_2$, που δεσμεύονται από τα ανιόντα αζιδίου N_3^- . Η αξιοσημείωτη αυτή μείωση στον ρυθμό αποδόμησης του LMV παρουσία ανιόντος αζιδίου N_3^- , σε σύγκριση με τις άλλες παγίδες που μελετήθηκαν, αποδεικνύει ότι το δραστικό είδος που επικρατεί στη συγκεκριμένη υβριδική διεργασία είναι το οξυγόνο απλής κατάστασης $^1\text{O}_2$. Βιβλιογραφικά επιβεβαιώνεται ότι αυτή η επικράτηση είναι ένα αρκετά σύνηθες φαινόμενο στις Προηγμένες Οξειδωτικές Διεργασίες που βασίζουν τον μηχανισμό τους στις θεικές ρίζες(Jiang et al., 2024; Lykos et al., 2024).

Στον Πίνακα 19 παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι(Σταθερά κινητικής μείωσης k , συντελεστής συσχέτισης R^2) καθώς και ο βαθμός μείωσης της σταθεράς αποδόμησης του LMV για κάθε παγίδα δραστικών ειδών.

Πίνακας 19. Σταθερά κινητικής μείωσης k , συντελεστής συσχέτισης R^2 και βαθμός μείωσης της σταθεράς αποδόμησης του LMV (% Δk) ανά περίπτωση παγίδας δραστικών ειδών

Παγίδα δραστικών ειδών	Δραστικά είδη	$k(\text{min}^{-1})$	% Δk	R^2
Χωρίς	-	0.0811	-	0.9963
TBA	HO•	0.0619	24	0.9960
EtOH	HO•, SO ₄ ^{•-}	0.0411	49	0.9908
N ₃ ⁻	HO•, SO ₄ ^{•-} , ¹ O ₂	0.0155	81	0.9906

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα (φωτο)καταλυτικής ενεργοποίησης των PS χρησιμοποιώντας το 5%-BLCNO ως (φωτο)καταλύτη παρουσία ουσιών-παγίδων, μπορούν να προταθούν οι μηχανισμοί σχηματισμού των δραστικών ειδών τόσο μέσω ριζικών μονοπατιών όσο και μέσω μη ριζικών μονοπατιών κατά την διάρκεια της συγκεκριμένης διεργασίας.

Αρχικά, η αλληλεπίδραση των PS με τα φωτόνια της ακτινοβολίας UV πυροδοτεί μια σειρά αντιδράσεων στην ομογενή φάση, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των επιθυμητών δραστικών ειδών (HO•, SO₄^{•-}, και ¹O₂), καθώς και ανιονικών ριζών υπεροξειδίου (O₂^{•-}).

Ειδικότερα, οι SO₄^{•-} μπορούν να παραχθούν από την ομολυτική σχάση του υπεροξειδικού δεσμού των PS και να οξειδώσουν τα μόρια του νερού προς τον σχηματισμό HO• (J. Yang et al., 2021b). Ακόμη, μέρος των μορίων των PS μπορούν να αντιδράσουν απευθείας με τα μόρια του νερού, παράγοντας HSO₅⁻ (C. Wang et al., 2021), των οποίων ο υπεροξειδικός δεσμός μπορεί να υποστεί ομολυτική σχάση, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό HO• και SO₄^{•-} (Lee et al., 2020; J. Yang et al., 2021b).

Οι HO• που παράγονται μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους, παράγοντας H₂O₂, το οποίο είναι από τα πιο κοινά οξειδωτικά, μαζί με τα PS και PMS (Wen et al., 2022). Παρόλα αυτά, σημειώνεται φωτοεπαγόμενη σχάση του υπεροξειδικού δεσμού από τα φωτόνια της UV ακτινοβολίας (Khan et al., 2014), με αποτέλεσμα μια συγκεκριμένη ποσότητα του παραγόμενου H₂O₂ να οξειδώνεται είτε από τα PS (+2.1 V) είτε από τις HO• (+1.8-2.7 V), λόγω του χαμηλότερου δυναμικού αναγωγής, παράγοντας O₂^{•-} (Wen et al., 2022). Οι O₂^{•-} μπορούν να αντιδράσουν με το H₂O₂ και τις HO•, προς τον σχηματισμό ¹O₂ (Wen et al., 2022), καθώς και με τα PS, παράγοντας SO₄^{•-} (Fang et al., 2013).

Πέρα από τα δραστικά είδη που σχηματίζονται στην ομογενή φάση, αυτά μπορούν να παραχθούν και στην επιφάνεια του 5%-BLCNO μέσω διαφόρων αναγωγικών και φωτοεπαγόμενων αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, τα σωματίδια του LCNO στο σύνθετο 5%-BLCNO μπορούν να απορροφήσουν φωτόνια συγκεκριμένης ενέργειας ($h\nu > E_g$), με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των $e^-_{CB}-h^+_{VB}$ (S. He et al., 2022). Τα e^-_{CB} μεταφέρονται στην επιφάνεια του (φωτο)καταλύτη, όπου μπορούν να αντιδράσουν με τα προσροφημένα PS και O₂, προς την παραγωγή SO₄^{•-} και O₂^{•-} αντίστοιχα (L. Li et

al., 2022). Επιπλέον, οι $O_2^{\bullet-}$ μπορούν να δράσουν σαν αναγωγικά, ενεργοποιώντας τα PS στην επιφάνεια του 5%-BLCNO.

Πέρα από τους μηχανισμούς που απαιτούν ακτινοβολία, στην επιφάνεια του 5%-BLCNO μπορούν να λάβουν χώρα μηχανισμοί οι οποίοι βασίζονται στην μεταφορά ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, τα ιόντα Ni^{2+} στην επιφάνεια των σωματιδίων LCNO μπορούν να ανάξουν τα προσροφημένα PS προς τον σχηματισμό $SO_4^{\bullet-}$ (C. Wang et al., 2021). Τα ιόντα Ni^{3+} που προκύπτουν μπορούν να οξειδώσουν τα PS, από τα οποία θα προκύψουν οι υπερθεϊκές ρίζες $S_2O_8^{\bullet-}$ (Latsiou et al., 2022). Με αυτόν τον τρόπο, σταθεροποιείται ο αναγωγικός κύκλος των Ni^{2+}/Ni^{3+} ως έναν βαθμό. Ακόμη, τα υδροξείδια των μετάλλων στην επιφάνεια του σύνθετου υλικού μπορούν να συμβάλλουν στην παραγωγή ριζών μέσω του σχηματισμού συμπλόκων με τα προσροφημένα HSO_5^- , τα οποία διασπώνται τελικά παράγοντας $SO_4^{\bullet-}$ (G. Wang et al., 2019). Η ύπαρξη κενών οξυγόνου στην επιφάνεια των σωματιδίων LCNO μπορεί να σταθεροποιήσει περαιτέρω την μετατροπή των κατιόντων Ni^{3+} σε Ni^{2+} και αντίστροφα μέσω της μεταφοράς φορτίου μεταξύ των κατιόντων Ni και των HSO_5^- . Επιπλέον, η μετατροπή των κενών οξυγόνου σε ενεργό οξυγόνο μπορεί να οδηγήσει τελικά στην παραγωγή υπεροξυμονοθεϊκών ριζών ($SO_5^{\bullet-}$) και 1O_2 (C. Wang et al., 2021; G. Wang et al., 2019). Τέλος, η αντίδραση ριζών $SO_5^{\bullet-}$ μεταξύ τους αποτελεί άλλον ένα τρόπο παραγωγής 1O_2 στο υβριδικό αυτό σύστημα (Liu et al., 2018).

Πέρα από τον πρωταρχικό ρόλο του BCO στο 5%-BLCNO να σταθεροποιεί τον αναγωγικό κύκλο του Ni^{2+}/Ni^{3+} , αυτό συμβάλλει στην ενεργοποίηση των προσροφημένων PS μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων από τις λειτουργικές του ομάδες που περιέχουν οξυγόνο προς αυτά (Pi et al., 2019).

9.6. Επαναχρησιμοποίηση και σταθερότητα του (φωτο)καταλύτη 5%-BLCNO

Η μελέτη της σταθερότητας και της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης του (φωτο)καταλύτη 5%-BLCNO που εμφάνιζε τη μεγαλύτερη δραστικότητα μετά από τα υβριδικά πειράματα φωτοκαταλυτικής ενεργοποίησης των PS για την αποδόμηση του LMV έγινε μέσω τριών καταλυτικών κύκλων διάρκειας 2h.

Ο πρώτος καταλυτικός κύκλος οδήγησε σε πλήρη αποδόμηση του LMV σε 45 min ακτινοβολήσης, παρουσιάζοντας μια σταθερά κινητικής μείωσης ίση με 0.0811 min^{-1} . Τα κινητικά δεδομένα του πρώτου καταλυτικού κύκλου ταυτίστηκαν με τα κινητικά δεδομένα των υβριδικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της δραστικότητας του 5%-BLCNO, επιβεβαιώνοντας έτσι την ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

Στον δεύτερο καταλυτικό κύκλο, το LMV απομακρύνθηκε πλήρως στα 45 min ακτινοβολήσης, παρουσιάζοντας μια σταθερά κινητικής μείωσης ίση με 0.0705 min^{-1} . Συγκρίνοντας τα κινητικά δεδομένα του πρώτου με του δεύτερου καταλυτικού κύκλου, παρατηρείται μια μείωση στον ρυθμό αποδόμησης του LMV κατά 13.1%. Η μείωση αυτή υποδηλώνει και μικρή μείωση της (φωτο)καταλυτικής δραστικότητας του 5%-

BLCNO, όχι τόσο σημαντική, ωστόσο, ώστε να περιορίσει την επαναχρησιμοποίηση του, με αποτέλεσμα να είναι αρκετά αποδοτικός σε επόμενες διεργασίες. Μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη προσμίξεων(π.χ. LMV, PS κ.ά) στην επιφάνεια του καταλύτη που δεν απομακρύνθηκαν μετά από τις συνεχόμενες εκπλύσεις του ή σε μικρές μεταβολές του, οι οποίες είναι σχεδόν αμελητέες, ωστόσο, καθώς η (φωτο)καταλυτική του δραστηριότητα εξακολουθεί να είναι αρκετά υψηλή, παρά τη μικρή μείωση που παρουσίασε.

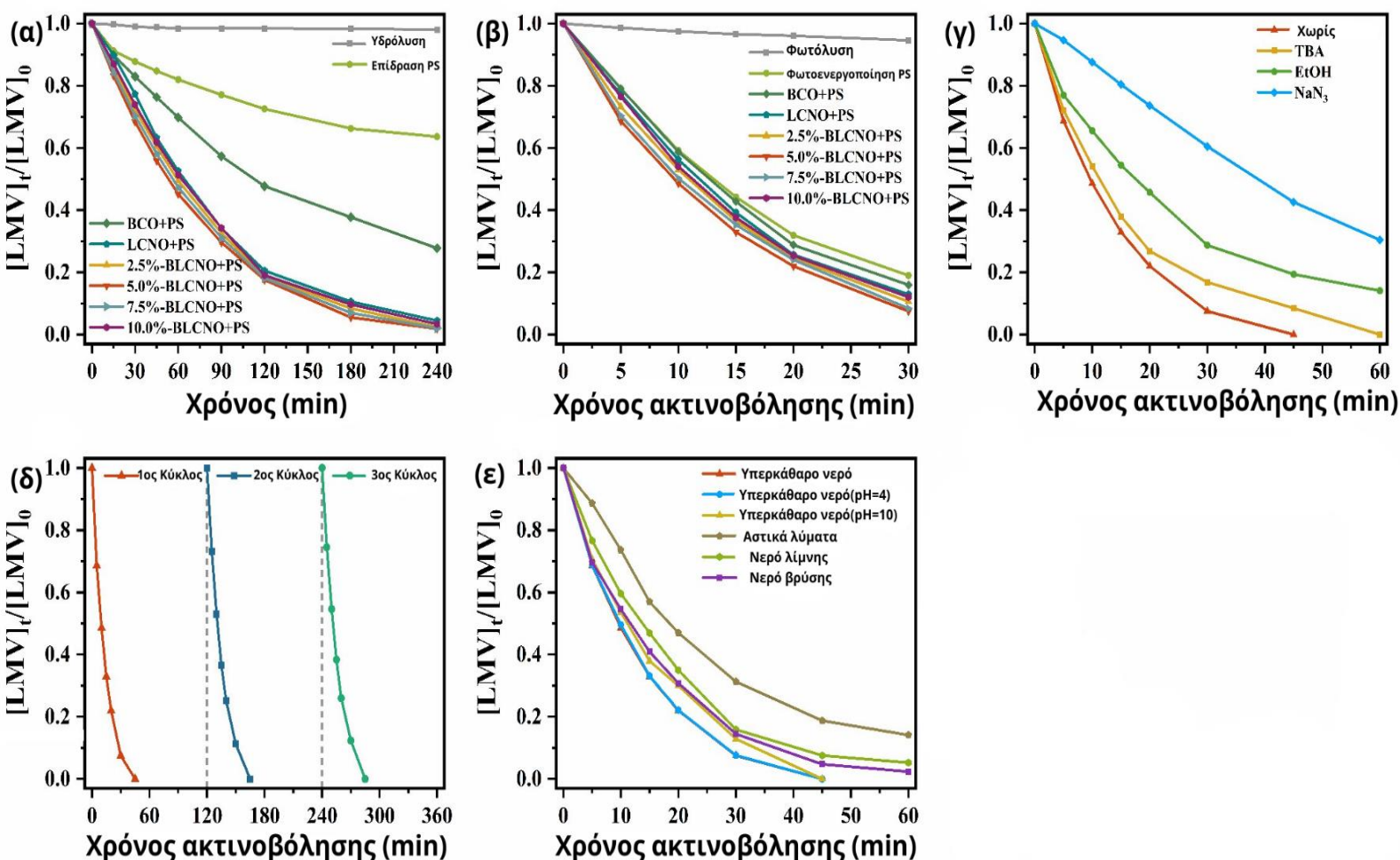
Στον τρίτο καταλυτικό κύκλο, σημειώθηκε πλήρης αποδόμηση του LMV στα 45 min ακτινοβολήσης, με σταθερά κινητικής μείωσης ίση με 0.0676 min^{-1} . Μεταξύ του δεύτερου(0.0705 min^{-1}) και του τρίτου καταλυτικού κύκλου(0.0676 min^{-1}), παρατηρήθηκε μια πολύ μικρή μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης του LMV, μόλις 4.3%, ενώ από τον πρώτο στον τρίτο καταλυτικό κύκλο αυτός μειώθηκε κατά 16.6%.

Συνεπώς, μέσω των τριών αυτών καταλυτικών κύκλων, αποδείχθηκε ότι ο 5%-BLCNO εμφανίζει υψηλή σταθερότητα ως υλικό, ενώ οποιεσδήποτε μεταβολές που μπορεί να προκλήθηκαν σε αυτό, κατά τη διάρκεια των κύκλων, θεωρούνται αμελητέες. Έτσι, καθίσταται δυνατή η επαναχρησιμοποίηση του σε τρεις τουλάχιστον καταλυτικούς κύκλους, παρουσιάζοντας σχεδόν σταθερά υψηλή (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα. Επιτεύχθηκε, συνεπώς, η σύνθεση «πράσινων» και οικονομικών υλικών με υψηλή δραστηριότητα που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, συμβάλλοντας έτσι στη διαχείριση των αποβλήτων και στην κυκλική οικονομία.

Στο Διάγραμμα 12(δ) παρουσιάζονται οι κινητικές μείωσης της συγκέντρωσης του LMV σε κάθε καταλυτικό κύκλο, ενώ στον Πίνακα 20 παρουσιάζονται η σταθερά κινητικής μείωσης k , το ποσοστό μείωσης της k , ο συντελεστής συσχέτισης R^2 , ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ και το ποσοστό απομάκρυνσης του LMV.

Πίνακας 20. Σταθερά κινητικής μείωσης k , το ποσοστό μείωσης της k , ο συντελεστής συσχέτισης R^2 , ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ και το ποσοστό απομάκρυνσης του LMV για τρεις καταλυτικούς κύκλους

Καταλυτικός κύκλος	$k_{\text{H}_2\text{Y}}$ (min^{-1})	% $\Delta k_{\text{H}_2\text{Y}}$	$t_{1/2}$ (min)	R^2	Απομάκρυνση(%)
1 ^{ος}	0.0811	-	8.5	0.9963	100
2 ^{ος}	0.0705	-13.1	9.8	0.9974	100
3 ^{ος}	0.0676	-16.6	10.3	0.9968	100



Διάγραμμα 11. Αποδόμηση του LMV (5 mg/L) μέσω της ενεργοποίησης των PS (1.3 mM): (α) απουσία ηλιακής ακτινοβολίας και παρουσία BCO, LCNO, x%-BLCNO (β) παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία BCO, LCNO, x%-BLCNO (γ) παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, ουσιών-αποσβεστών (65 mM) και 5%-BLCNO (δ) παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας και 5%-BLCNO μετά από τρεις καταλυτικούς κύκλους (ε) παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας και 5%-BLCNO σε διαφορετικά υποστρώματα

9.7. Ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του LMV

Για την ανίχνευση και την ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού που προέκυψαν από τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του LMV παρουσία PS και 5%-BLCNO ως (φωτο)καταλύτη, χρησιμοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία υπερυψηλής πίεσης, συζευγμένη με φασματομετρία μάζας υψηλής ακρίβειας και διακριτικής ικανότητας (UHPLC-LTQ-ORBITRAP). Μέσω των αναλυτικών τους παραμέτρων, προσδιορίστηκε η χημική δομή των προϊόντων μετασχηματισμού και με βάση αυτή και τα εξελικτικά προφίλ τους, προτάθηκε τα πιθανά μονοπάτια αποδόμησης του LMV.

Τα δεδομένα των τριών αντιπροσωπευτικών προϊόντων μετασχηματισμού [χρόνοι κατακράτησης (t_R), ψευδομοριακά ιόντα $[M+H]^+$, μοριακοί τύποι, σχετικά σφάλματα μάζας ($\Delta(\text{ppm})$), ισοδύναμα αρωματικού διπλού δεσμού στο δακτύλιο (RDB), ιόντα

θραυσματοποίησης MS²] που εντοπίστηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 21.

Πίνακας 21. Δεδομένα από την ανάλυση των φασμάτων μάζας του LMV και των προϊόντων μετασχηματισμού του [Χρόνοι κατακράτησης (tr), ψευδομοριακά ιόντα [M+H]⁺, μοριακοί τύποι, σχετικά σφάλματα μάζας (Δ(ppm)), ισοδύναμα αρωματικού διπλού δεσμού στο δακτύλιο (RDB), ιόντα θραυσματοποίησης MS²]

Ένωση	tr(min)	[M+H] ⁺	[M+H] ⁺ Μοριακός Τύπος	Δ(ppm)	RDB
LMV	2.86	230.0600	C ₈ H ₁₂ O ₃ N ₃ S	-2.571	4.5
TP1	1.34	112.0511	C ₄ H ₆ ON ₃	-1.731	3.5
TP2	1.21	119.0167	C ₄ H ₇ O ₂ S	-4.817	3.5
TP3	1.55	246.0549	C ₈ H ₁₂ O ₄ N ₃ S	-2.589	4.5

Ένωση	MS ² [M+H] ⁺	MS ² [M+H] ⁺ Μοριακός Τύπος	Δ(ppm)	RDB
LMV	112.0504	C ₄ H ₆ ON ₃	-0.789	3.5
TP1	-	-	-	-
TP2	-	-	-	-
TP3	112.0505	C ₄ H ₆ ON ₃	-0.343	4.5

Η χημική δομή αυτών των προϊόντων μετασχηματισμού προσδιορίστηκε μέσω διαφόρων αναλυτικών παραμέτρων, όπως η χρωματογραφική συμπεριφορά, η ακριβής μάζα των ψευδομοριακών ιόντων [M+H]⁺, τα ιόντα θραυσματοποίησης MS² (όπου ανιχνεύθηκαν) καθώς και από βιβλιογραφικά δεδομένα.

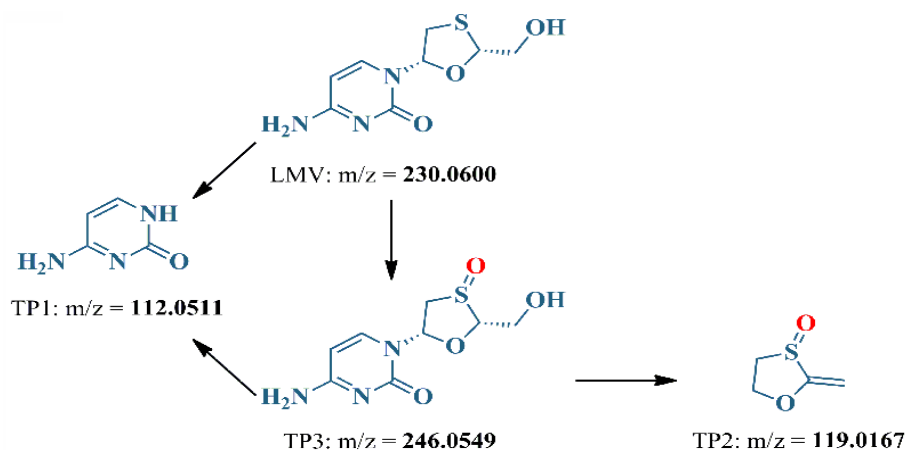
Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα για το TP3, προέκυψε ότι η ακριβής μάζα των ψευδομοριακού ιόντος [M+H]⁺ του TP3([M+H]⁺ =246.0549) διαφέρει από το LMV([M+H]⁺ =230.0600) κατά 15.9949 Da. Η διαφορά αυτή υποδηλώνει την προσθήκη ενός ατόμου οξυγόνου στη δομή του LMV. Η θέση στην οποία έγινε η προσθήκη αυτή στο μόριο του LMV προσδιορίστηκε μέσω του ιόντος θραυσματοποίησης MS². Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε η ύπαρξη του ιόντος θραυσματοποίησης MS² με ακριβής μάζα του ψευδομοριακού ιόντος [M+H]⁺ = 112.0505 Da τόσο στο TP3 όσο και στο LMV, αποδεικνύοντας ότι η 4-αμινοπυριμιδιν-2(1H)-ονη παραμένει αναλλοίωτη και δεν υφίσταται προσθήκη του οξυγόνου. Άρα, η προσθήκη οξυγόνου έλαβε χώρα στο οξαθειολανικό τμήμα του LMV. Η πιο πιθανή θέση για αυτή την προσθήκη είναι το θείο, με αποτέλεσμα ένα σουλφοξείδιο, παράγωγο του LMV, που συναντάται πολύ συχνά στις Π.Ο.Μ.Α.. Συγκρίνοντας το TP3 με το ιόν θραυσματοποίησης MS² παρατηρείται η απώλεια της 1,1-διοξο-2,3-δωδροθειοφεν-5-ολης. Συμπερασματικά, ως TP3 προτείνεται το 4-αμινο-1-((2R,5S)-2-(υδροξυμεθυλ)-3-οξιδιο-1,3-οξαθειολαν-5-υλ)-πυριμιδιν-2(1H)-ονη.

Το TP2 δεν παρουσίασε κάποιο ιόν θραυσματοποίησης, στο οποίο μπορεί να βασιστεί η ταυτοποίηση του, όπως πραγματοποιήθηκε στο TP3. Για αυτό ο προσδιορισμός της

χημικής δομής του βασίστηκε στην ακριβή μάζα του του ψευδομοριακού ιόντος ($[M+H]^+ = 119.0167$), στον σχετικά χαμηλό χρόνο κατακράτησης ($t_R = 1.21$ min) και σε βιβλιογραφικά δεδομένα (An et al., 2022). Έτσι, ως TP2 προτείνεται το 2-μεθυλενο-1,3-οξαθειολαν 3-οξύδιο και πιθανότατα προέρχεται από το TP3, μετά από απομάκρυνση της 4-αμινοπυριμιδιν-2(1H)-ονης και αφυδάτωσης του 2-υδροξυμεθυλ-1,3-οξαθειολαν 3-οξείδιου τμήματος.

Το ψευδομοριακό ιόν του TP1 εμφάνισε την ίδια μάζα με το ιόν θραυσματοποίησης MS^2 του LMV και του TP3 ($[M+H]^+ = 112.0511$), οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι πιθανότατα είναι η 4-αμινοπυριμιδιν-2(1H)-ονη, ένα από τα προϊόντα μετασχηματισμού του LMV που συναντώνται πιο συχνά.

Τα τρία αντιπροσωπευτικά προϊόντα μετασχηματισμού που ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν με την UHPLC-LTQ-ORBITRAP συνέβαλλαν στην πρόταση δυο πιθανών μονοπατιών μετασχηματισμού του LMV. Αυτοί απεικονίζονται στο Σχήμα 1.

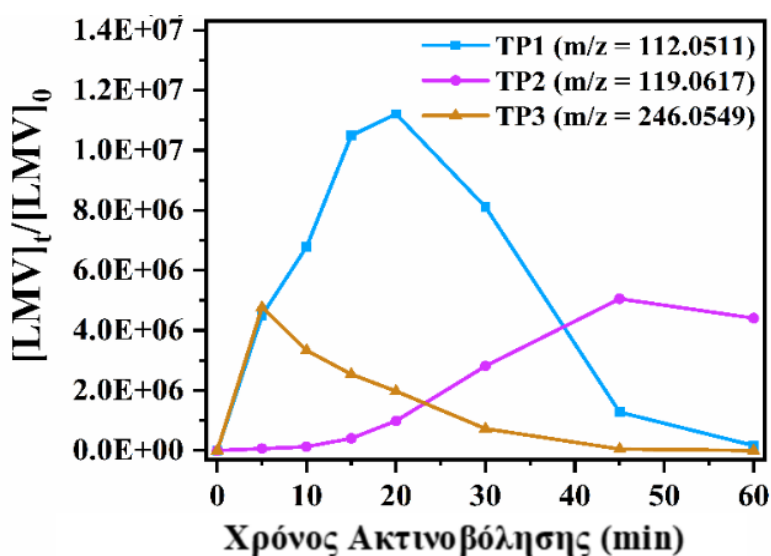


Σχήμα 1. Πιθανοί μηχανισμοί μετασχηματισμού του LMV

Στον πρώτο μηχανισμό, το LMV οξειδώνεται στο άτομο του θείου του οξαθειολανικού τμήματος προς τον σχηματισμό του TP3. Στη συνέχεια, στο TP3 προκαλείται σχάση του δεσμού C-N μεταξύ των δύο δακτυλίων του TP3, σχηματίζοντας το TP1, ενώ μετά από αφυδάτωση του 2-υδροξυμεθυλ-1,3-οξαθειολαν 3-οξείδιου τμήματος προκύπτει το TP2.

Στον δεύτερο μηχανισμό, προκαλείται σχάση του δεσμού C-N μεταξύ των τμημάτων οξαθειολανίου και 4-αμινοπυριμιδιν-2(1H)-ονης στο LMV, προς τον σχηματισμό του TP1.

Πέρα από τα παραπάνω συμπεράσματα για τη χημική δομή των προϊόντων μετασχηματισμού του LMV και τα προτεινόμενα μονοπάτια μετασχηματισμού τους, μέσω του ημιποσοτικού προσδιορισμού των μοριακών ιόντων αυτών, προκύπτουν τα εξελικτικά προφίλ των προϊόντων μετασχηματισμού που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 13.



Διάγραμμα 12. Εξελικτικά προφίλ των προϊόντων μετασχηματισμού του LMV

Με βάση τα εξελικτικά προφίλ των προϊόντων μετασχηματισμού, παρατηρείται ότι τα TP1 και TP3 μετά τα 60 min έχουν πάψει να υφίστανται, σε αντίθεση με το TP2. Επίσης, το TP1 εμφανίζεται σε πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σύγκριση με τα άλλα δυο προϊόντα μετασχηματισμού, το οποίο μπορεί να ερμηνευτεί από την κατάληξη και των δύο προτεινόμενων μονοπατιών στο TP1. Τέλος, παρατηρείται ταχύς σχηματισμός των TP1 και του TP3, με το τελευταίο να σημειώνει μείωση της συγκέντρωσης του πιο νωρίς από το TP1, γεγονός που αποδεικνύει τη μετατροπή του TP3 σε TP1. Η μείωση της συγκέντρωσης του συνεχίζεται και με την αύξηση της συγκέντρωσης του TP2, πιθανότατα λόγω της μετατροπής του TP3 και σε TP2.

10. Συμπεράσματα

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή στόχευε στην αύξηση της (φωτο)καταλυτικής δραστηριότητας του LCNO για την ενεργοποίηση των PS, συνδυάζοντας τον με μικρές ποσότητες (2.5, 5.0, 7.5 και 10%) BCO, προς τον σχηματισμό σύνθετων υλικών x%-BLCNO, με μεγαλύτερη (πιθανώς) ειδική επιφάνεια, χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα και σταθερότερο οξειδαναγωγικό κύκλο των B μετάλλων. Οι δομικές, μορφολογικές και οπτικές ιδιότητες τους εξετάστηκαν με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού. Για τη μελέτη της (φωτο)καταλυτικής δραστηριότητας των σύνθετων υλικών στην ενεργοποίηση των PS πραγματοποιήθηκαν (φωτο)καταλυτικά πειράματα εργαστηριακής κλίμακας. Η σταθερότητα και η επαναχρησιμοποίηση των σύνθετων (φωτο)καταλυτών με τη μεγαλύτερη (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα μελετήθηκε μέσω τριών καταλυτικών κύκλων. Ως ρύπος αναφοράς, χρησιμοποιήθηκε το αντιικό φάρμακο Lamivudine (LMV) ($C_8H_{11}N_3O_3S$), καθώς αποτελεί ένας από τους αναδυόμενους ρύπους που ανιχνεύεται με μεγαλύτερη συχνότητα στις Μ.Ε.Υ.Α. (ιδίως μετά την έξαρση της πανδημίας COVID-19) και εμφανίζει υψηλή τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς, καθιστώντας την απομάκρυνση του υψίστης σημασίας. Τα τρία πιο αντιπροσωπευτικά προϊόντα μετασχηματισμού του LMV ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν μέσω υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης συζευγμένη με ανιχνευτή μάζας (UHPLC-LTQ-Orbitrap MS/MS).

Από τα παραπάνω προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα για τις ιδιότητες και τη δραστηριότητα των σύνθετων υλικών:

- Οι διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού επιβεβαίωσαν την επιτυχημένη, αρχικά, σύνθεση των σύνθετων υλικών και επιπλέον τις βελτιστοποιημένες ιδιότητες τους. Πιο συγκεκριμένα:
- ❖ Το φάσμα XRD του LCNO είναι σχεδόν πανομοιότυπα με αυτά του $LaNiO_3$, αποδεικνύοντας τη ρομβοεδρική δομή του LCNO, με μια μικρή μετατόπιση ωστόσο προς μικρότερες 2θ , λόγω της υποκατάστασης ορισμένων κατιόντων Ni^{3+} από μεγαλύτερα κατιόντα Cu^{2+} , αποδεικνύοντας την ένταξη των κατιόντων Cu^{2+} στην περοβσκιτική δομή. Από το φάσμα XRD του BCO αποδείχθηκε ότι είναι ένα άμορφο υλικό. Στην περίπτωση των σύνθετων υλικών, εντοπίστηκαν όλες οι κορυφές του LCNO και μια ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης (εκτός από την περίπτωση του 2.5%-BLCNO λόγω χαμηλής συγκέντρωσης BCO) που εντοπίστηκε και στο BCO, αποδεικνύοντας την επιτυχία της συνθετικής πορείας που εφαρμόστηκε για την ανάμιξη του BCO με το LCNO, χωρίς να επιφέρεται κάποια αλλοίωση στην περοβσκιτική δομή.
- ❖ Το φάσμα Raman του LCNO είναι πανομοιότυπο με αυτό του $LaNiO_3$ (βιβλιογραφικά), επιβεβαιώνοντας τη ρομβοεδρική δομή του περοβσκίτη, ενώ μετατοπίσεις των ζωνών σε υψηλότερα μήκη κύματος (blue shift) σε σχέση με το $LaNiO_3$ αποδεικνύουν τη μερική υποκατάσταση του νικελίου Ni^{2+} από χαλκό Cu^{2+} στο οκτάεδρο. Στο φάσμα Raman του BCO εντοπίζονται δυο ευρείες κορυφές υψηλής έντασης που αποδεικνύουν την ύπαρξη ανομοιομορφιών στη γραφιτική δομή του BCO, λόγω της ύπαρξης ετεροατόμων (π.χ. οξυγόνο) και

των ατόμων άνθρακα που έχουν πάρει τη μορφή γραφίτη στη δομή του BCO, ενώ η αναλογία εντάσεων των δυο κορυφών επιβεβαιώνεται από τη βιβλιογραφία, είναι χαρακτηριστική για τα βιοεξανθρακώματα φυτικής προέλευσης που έχουν υποστεί επεξεργασία με κάποιο οξύ και υποδηλώνει την ύπαρξη ανομοιομορφιών σε μεγαλύτερο βαθμό λόγω της τροποποίησης του με HNO_3 . Το φάσμα Raman του 5%-BLCNO αποδεικνύει ότι η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης του υλικού ήταν επιτυχημένη, χωρίς να προκαλέσει αλλαγές στα πρόδρομα υλικά, καθώς εντοπίζονται οι κορυφές που υπάρχουν στα φάσματα τόσο του LCNO όσο και του BCO.

- ❖ Στο φάσμα ATR- FTIR του LCNO εμφανίζονται τρεις κορυφές χαμηλής έντασης που επιβεβαιώνουν την ύπαρξη των δεσμών La–O, Cu–O και Ni–O στον LCNO. Στο φάσμα ATR- FTIR του BCO εντοπίστηκαν αρκετές χαρακτηριστικές κορυφές που απαντώνται συχνά στα βιοεξανθρακώματα φυτικής προέλευσης, καθώς και άλλες που προήλθαν από χαρακτηριστικές ομάδες στην επιφάνεια του, αποδεικνύοντας ότι, μέσω της τροποποίησης με οξύ, η επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος εμπλουτίστηκε με χαρακτηριστικές ομάδες που περιλαμβάνουν οξυγόνο. Στο φάσμα ATR- FTIR του 5.0%-BLCNO εντοπίζονται όλες οι κορυφές που εμφανίζονται και στο φάσμα του LCNO, ενώ παρατηρούνται και οι τρεις χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος του BCO. Επιβεβαιώνεται με αυτόν τον τρόπο η συνύπαρξη των δυο πρόδρομων υλικών στο σύνθετο υλικό, χωρίς να υποστούν καμία αλλοίωση.
- ❖ Στις εικόνες του SEM παρατηρήθηκε η σπογγώδης μορφή του LCNO με μακροπόρους διαφορετικών διαμέτρων στην επιφάνεια του που οφείλονται σε συσσωματωμένα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης από 100 nm. Επίσης, προέκυψε ότι το BCO αποτελείται από αυλωτές παράλληλες δομές που είναι παράλληλες μεταξύ τους με λεία σχετικά επιφάνεια η οποία διαθέτει μακροπόρους απροσδιορίστου σχήματος με διάμετρο που δεν ξεπερνά τα 150 nm. Το 5.0%-BLCNO φαίνεται να αποτελείται από σωματίδια BCO μικρού μεγέθους (< 10 μm) ενσωματωμένα ανάμεσα σε σωματίδια LCNO.
- ❖ Με το EDS, έγινε χαρτογράφηση των στοιχείων στο LCNO, όπου εντοπίστηκαν το λανθάνιο, ο χαλκός, το νικέλιο και το οξυγόνο, του BCO, όπου εντοπίστηκαν ο άνθρακας και οξυγόνο και του 5%-BLCNO που εντοπίστηκαν όλα τα παραπάνω στοιχεία, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη BCO στο LCNO. Παρόλα αυτά, δεν εντοπίστηκε καμία κορυφή που να αντιστοιχεί στο άζωτο, αποδεικνύοντας ότι η τροποποίηση του βιοεξανθρακώματος με HNO_3 δεν εισήγαγε κάποια χαρακτηριστική ομάδα που να περιέχει άζωτο στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος.
- ❖ Στο φάσμα XPS του 5%-BLCNO εντοπίζονται διάφορες χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στο λανθάνιο (La3d & La4d), στο νικέλιο (Ni2p & Ni3p), στον χαλκό (Cu2p), στο οξυγόνο (O1s) και στον άνθρακα (C1s). Προέκυψε, συνεπώς, ότι το λανθάνιο βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση La^{3+} , ο χαλκός στην οξειδωτική κατάσταση Cu^{2+} και το νικέλιο στην οξειδωτική κατάσταση Ni^{2+} .

- ❖ Από το DRS προσδιορίστηκε το ενεργειακό χάσμα των LCNO και 5%-BLCNO. Το LCNO έχει ένα σχετικά μικρό ενεργειακό χάσμα (1,64 eV), το οποίο επιτρέπει τη φωτοενεργοποίησή του σε ένα ευρύ φάσμα του ορατού, ενώ το 5,0%- BLCNO εμφανίζει σημαντικά χαμηλότερο E_g (1,24 eV), καθιστώντας το ικανό να αξιοποιήσει ακόμη μεγαλύτερο ποσοστό του ορατού φάσματος και συνεπώς της ηλιακής ακτινοβολίας.
- Όσον αφορά τη (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα των σύνθετων υλικών για την ενεργοποίηση των PS, η αποδόμηση του LMV σε κάθε περίπτωση ακολούθησε κινητική ψευδοπρώτης τάξης, ενώ τόσο στην καταλυτική όσο και στη φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση των PS όλα τα σύνθετα υλικά οδήγησαν σε ταχύτερη αποδόμηση του LMV από τον LCNO και το BCO, υποδεικνύοντας έτσι τον ωφέλιμο συνδυασμό του BCO και του LCNO. Το πιο δραστικό υλικό σε όλες τις περιπτώσεις ήταν το 5%-BLCNO, ενώ η σειρά αύξουσας δραστηριότητας των υλικών ήταν η εξής:

BCO < LCNO < 10%-BLCNO < 2.5%-BLCNO < 7.5%-BLCNO < 5%-BLCNO

- Η φωτοκαταλυτική ενεργοποίηση των PS ήταν πολύ πιο αποδοτική σε σχέση με την καταλυτική ενεργοποίηση, λόγω της συμβολής της ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς παρατηρήθηκαν τα ίδια αποτελέσματα, απλά πολύ ταχύτερα από την πρώτη.
- Η ποσότητα των κατιόντων Ni και Cu που εντοπίστηκαν στο διάλυμα μετά από την παραπάνω διαδικασία ήταν μεγαλύτερη παρουσία του LCNO σαν καταλύτη από ότι παρουσία του 5%-BLCNO, επιτυγχάνοντας έτσι τον περιορισμό του του φαινομένου της διαφυγής μετάλλων σε έναν βαθμό.
- Κατά τη μελέτη των δραστικών ειδών που συνεισφέρουν στην αποδόμηση του LMV στα υβριδικά πειράματα με 5%-BLCNO ως (φωτο)καταλύτη, αποδείχθηκε ότι το οξυγόνο απλής κατάστασης 1O_2 επικρατεί στον μηχανισμό αποδόμησης, καθώς με την προσθήκη του ανιόντος αζιδίου N_3^- αναστάλθηκε σε μεγάλο βαθμό η αποδόμηση του LMV, ενώ με την προσθήκη tert-βουτανόλης και αιθανόλης η αποδόμηση του LMV μειώθηκε σε μικρότερο βαθμό. Συνεπώς στον μηχανισμό αποδόμησης του LMV, συμμετέχουν τόσο οι ρίζες υδροξυλίου $HO\bullet$ όσο και οι θεικές ρίζες $SO_4^{\bullet-}$, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με το οξυγόνο απλής κατάστασης 1O_2 .
- Μελετώντας την επίδραση του pH στην παραπάνω διεργασία, παρατηρήθηκε ότι το εν λόγω σύστημα εμφάνισε σταθερότητα σε όξινο (pH=4) ή ουδέτερο pH, ενώ σε αλκαλικό pH (pH=10) σημειώθηκε μια μείωση της δραστηριότητας του υλικού. Για την μελέτη της επίδρασης του υποστρώματος στην συγκεκριμένη διεργασία, εξετάστηκαν τρία διαφορετικά υποστρώματα στα οποία προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα του ρύπου (αστικά λύματα, νερό λίμνης, νερό βρύσης). Παρουσιάστηκε μείωση της αποδόμησης του ρύπου και στα τρία υποστρώματα σε σύγκριση με το υπερκάρθαρο νερό, με την μεγαλύτερη

μείωση του ρυθμού αποδόμησης στα αστικά λύματα, ενώ την χαμηλότερη μείωση του ρυθμού αποδόμησης παρουσίασε το νερό βρύσης.

- Κατά την εξέταση της σταθερότητας και επαναχρησιμοποίησης του σύνθετου υλικού με τη μεγαλύτερη (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα, παρατηρήθηκε ότι αυτή εμφάνισε πολύ μικρή μείωση μεταξύ των καταλυτικών κύκλων, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το σύνθετο υλικό παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για τουλάχιστον τρεις καταλυτικούς κύκλους, με αμελητέες αλλαγές στη δραστηριότητα του.
- Με βάση τη χημική δομή των προϊόντων μετασχηματισμού και τα εξελικτικά προφίλ τους, προτάθηκαν οι πιθανοί μηχανισμοί αποδόμησης του LMV. Ο πρώτος μηχανισμός περιλαμβάνει την οξείδωση του LMV στο άτομο του θείου, σχάση του δεσμού C-N μεταξύ των δύο δακτυλίων και αφυδάτωση, ενώ ο δεύτερος μηχανισμός περιλαμβάνει σχάση του δεσμού C-N.

Συνοπτικά, με την παρούσα διατριβή επιτεύχθηκε η σύνθεση υλικών, συνδυάζοντας μικρές ποσότητες BCO με LCNO, τα οποία εμφανίζουν αυξημένη (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα για την ενεργοποίηση των PS σε σχέση με το LCNO. Τα σύνθετα αυτά υλικά εμφάνισαν αυξημένη ειδική επιφάνεια (πιθανώς) και χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα E_g , ενώ τα Β-μέταλλα τους παρουσιάζουν πιο σταθερό οξειδοαναγωγικό κύκλο, περιορίζοντας έτσι την διαφυγή μετάλλων στο διάλυμα σε σχέση με το LCNO. Το σύνθετο υλικό με τη βέλτιστη (φωτο)καταλυτική δραστηριότητα είναι το 5%-BLCNO, το οποίο εμφανίζει υψηλή σταθερότητα και δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης, χαρακτηριστικά που το καθιστούν μια οικονομική και «πράσινη» επιλογή για (φωτο)καταλυτικές εφαρμογές μεγαλύτερης κλίμακας και για την ταχεία απομάκρυνση αναδυόμενων ρύπων και των προϊόντων μετασχηματισμού τους.

Εν κατακλείδι, ο συνδυασμός του βιοεξανθρακώματος με περοβσκιτικά υλικά αποτελεί μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση που συμβάλλει στην κυκλική οικονομία. Περαιτέρω έρευνα (π.χ. μέθοδος προετοιμασίας, έλεγχος δομής κτλ) θα οδηγήσει στη σύνθεση υλικών με πολλαπλές, οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον εφαρμογές (π.χ. αποδόμηση ρύπων, παραγωγή ενέργειας κτλ)

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abdelhaleem, A., & Chu, W. (2020). Prediction of carbofuran degradation based on the hydroxyl radical's generation using the FeIII impregnated N doped-TiO₂/H₂O₂/visible LED photo-Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122930. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122930>
- Ahmadi, S., Igwegbe, C. A., & Rahdar, S. (2019). The application of thermally activated persulfate for degradation of Acid Blue 92 in aqueous solution. *International Journal of Industrial Chemistry*, 10(3), 249–260. <https://doi.org/10.1007/s40090-019-0188-1>
- Ahmed, Rawaz. A., Rashid, S., & Huddersman, K. (2023). Esterification of stearic acid using novel protonated and crosslinked amidoximated polyacrylonitrile ion exchange fibres. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 119, 550–573. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.12.001>
- Ahn, Y.-Y., Bae, H., Kim, H.-I., Kim, S.-H., Kim, J.-H., Lee, S.-G., & Lee, J. (2019). Surface-loaded metal nanoparticles for peroxymonosulfate activation: Efficiency and mechanism reconnaissance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 241, 561–569. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.056>
- Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.039>
- Ali, N., Khan, A. A., Wakeel, M., Khan, I. A., Din, S. U., Qaisrani, S. A., Khan, A. M., & Hameed, M. U. (2022). Activation of Peroxymonosulfate by UV-254 nm Radiation for the Degradation of Crystal Violet. *Water*, 14(21), 3440. <https://doi.org/10.3390/w14213440>
- Ali, S. M., El Mansop, M. A., Galal, A., Abd El Wahab, S. M., El-Etr, W. M. T., & Zein El-Abdeen, H. A. (2023). A correlation of the adsorption capacity of perovskite/biochar composite with the metal ion characteristics. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-36592-5>
- Altowayti, W. A. H., Shahir, S., Othman, N., Eisa, T. A. E., Yafooz, W. M. S., Al-Dhaqm, A., Soon, C. Y., Yahya, I. B., Che Rahim, N. A. N. binti, Abaker, M., & Ali, A. (2022). The Role of Conventional Methods and Artificial Intelligence in the Wastewater Treatment: A Comprehensive Review. In *Processes* (Vol. 10, Issue 9). MDPI. <https://doi.org/10.3390/pr10091832>

- Ameen, S., Murtaza, M., Arshad, M., Alhodaib, A., & Waseem, A. (2022). Perovskite LaNiO₃/Ag₃PO₄ heterojunction photocatalyst for the degradation of dyes. *Frontiers in Chemistry*, 10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.969698>
- Aminot, Y., Litrico, X., Chambolle, M., Arnaud, C., Pardon, P., & Budzinski, H. (2015). Development and application of a multi-residue method for the determination of 53 pharmaceuticals in water, sediment, and suspended solids using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(28), 8585–8604. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9017-3>
- An, J., Feng, Y., Wang, N., Zhao, Q., Wang, X., & Li, N. (2022). Amplifying anti-flooding electrode to fabricate modular electro-fenton system for degradation of antiviral drug lamivudine in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 428, 128185. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128185>
- Anstey, A., Vivekanandhan, S., Rodriguez-Urbe, A., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2016). Oxidative acid treatment and characterization of new biocarbon from sustainable Miscanthus biomass. *Science of The Total Environment*, 550, 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.015>
- Antonopoulou, M., Kosma, C., Albanis, T., & Konstantinou, I. (2021). An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. *Science of The Total Environment*, 765, 144163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>
- Aslam, M., Mahmood, T., & Naeem, A. (n.d.). *Organic Inorganic Perovskites: A Low-Cost-Efficient Photovoltaic Material*. www.intechopen.com
- Assirey, E. A. R. (2019). Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 27(6), 817–829. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.05.003>
- Augugliaro, V., Baiocchi, C., Bianco Prevot, A., García-López, E., Loddo, V., Malato, S., Marcí, G., Palmisano, L., Pazzi, M., & Pramauro, E. (2002). Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation. *Chemosphere*, 49(10), 1223–1230. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00489-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00489-7)
- Avramiotis, E., Frontistis, Z., Manariotis, I. D., Vakros, J., & Mantzavinos, D. (2021). Oxidation of Sulfamethoxazole by Rice Husk Biochar-Activated Persulfate. *Catalysts*, 11(7), 850. <https://doi.org/10.3390/catal11070850>

- Ayorinde, T., & Sayes, C. M. (2023). An updated review of industrially relevant titanium dioxide and its environmental health effects. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 4, 100085. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2023.100085>
- Azuma, T., Ishiuchi, H., Inoyama, T., Teranishi, Y., Yamaoka, M., Sato, T., Yamashita, N., Tanaka, H., & Mino, Y. (2015). Detection of peramivir and laninamivir, new anti-influenza drugs, in sewage effluent and river waters in Japan. *PLoS ONE*, 10(6). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0131412>
- Azuma, T., Nakada, N., Yamashita, N., & Tanaka, H. (2015). Prediction, risk and control of anti-influenza drugs in the Yodo River Basin, Japan during seasonal and pandemic influenza using the transmission model for infectious disease. *Science of the Total Environment*, 521–522, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.069>
- Babuji, P., Thirumalaisamy, S., Duraisamy, K., & Periyasamy, G. (2023). Human Health Risks due to Exposure to Water Pollution: A Review. *Water*, 15(14), 2532. <https://doi.org/10.3390/w15142532>
- Bahnemann, D. (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, 77(5), 445–459. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.031>
- Bamba, D., Atheba, P., Robert, D., Trokourey, A., & Dongui, B. (2008). Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. *Environmental Chemistry Letters*, 6(3), 163–167. <https://doi.org/10.1007/s10311-007-0118-x>
- Beigel, J. H., Tomashek, K. M., Dodd, L. E., Mehta, A. K., Zingman, B. S., Kalil, A. C., Hohmann, E., Chu, H. Y., Luetkemeyer, A., Kline, S., Lopez de Castilla, D., Finberg, R. W., Dierberg, K., Tapson, V., Hsieh, L., Patterson, T. F., Paredes, R., Sweeney, D. A., Short, W. R., ... ACTT-1 Study Group Members. (2020). Remdesivir for the Treatment of Covid-19 - Final Report. *The New England Journal of Medicine*, 383(19), 1813–1826. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa2007764>
- Bethi, B., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., & Gumfekar, S. P. (2016). Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 109, 178–189. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2016.08.016>
- Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., & Beenackers, A. A. C. M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(1), 102–116. <https://doi.org/10.1002/jctb.532>

- Bianco Prevot, A., Baiocchi, C., Brussino, M. C., Pramauro, E., Savarino, P., Augugliaro, V., Marcì, G., & Palmisano, L. (2001). Photocatalytic Degradation of Acid Blue 80 in Aqueous Solutions Containing TiO₂ Suspensions. *Environmental Science & Technology*, 35(5), 971–976.
<https://doi.org/10.1021/es000162v>
- Bilal, M., Adeel, M., Rasheed, T., Zhao, Y., & Iqbal, H. M. N. (2019). Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – A review. In *Environment International* (Vol. 124, pp. 336–353). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.011>
- Boczkaj, G., & Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608–633.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.03.084>
- Bora, L. V., & Mewada, R. K. (2017a). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1393–1421.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.130>
- Bora, L. V., & Mewada, R. K. (2017b). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1393–1421.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.130>
- Brocca, L., Barbetta, S., Camici, S., Ciabatta, L., Dari, J., Filippucci, P., Massari, C., Modanesi, S., Tarpanelli, A., Bonaccorsi, B., Mosaffa, H., Wagner, W., Vreugdenhil, M., Quast, R., Alfieri, L., Gabellani, S., Avanzi, F., Rains, D., Miralles, D. G., ... Fernandez, D. (2024). A Digital Twin of the terrestrial water cycle: a glimpse into the future through high-resolution Earth observations. *Frontiers in Science*, 1. <https://doi.org/10.3389/fsci.2023.1190191>
- Byranvand, M. M., Zuo, W., Imani, R., Pazoki, M., & Saliba, M. (2022). Tin-based halide perovskite materials: properties and applications. *Chemical Science*, 13(23), 6766–6781. <https://doi.org/10.1039/D2SC01914K>
- Byrne, C., Subramanian, G., & Pillai, S. C. (2018). Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3531–3555.
<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2017.07.080>
- Cahill, J. D., Furlong, E. T., Burkhardt, M. R., Kolpin, D., & Anderson, L. G. (2004). Determination of pharmaceutical compounds in surface- and ground-water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid

chromatography–electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1041(1–2), 171–180.

<https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2004.04.005>

Cai, Q., Yang, M., Liu, D., Chen, J., Shu, D., Xia, J., Liao, X., Gu, Y., Cai, Q., Yang, Y., Shen, C., Li, X., Peng, L., Huang, D., Zhang, J., Zhang, S., Wang, F., Liu, J., Chen, L., ... Liu, L. (2020). Experimental Treatment with Favipiravir for COVID-19: An Open-Label Control Study. *Engineering (Beijing, China)*, 6(10), 1192–1198. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.03.007>

Cardoso, I. M. F., Cardoso, R. M. F., & Esteves da Silva, J. C. G. (2021). Advanced oxidation processes coupled with nanomaterials for water treatment. In *Nanomaterials* (Vol. 11, Issue 8). MDPI AG.

<https://doi.org/10.3390/nano11082045>

Castañeda-Juárez, M., Linares-Hernández, I., Martínez-Miranda, V., Teutli-Sequeira, E. A., Castillo-Suárez, L. A., & Sierra-Sánchez, A. G. (2022). SARS-CoV-2 pharmaceutical drugs: a critical review on the environmental impacts, chemical characteristics, and behavior of advanced oxidation processes in water. In *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 29, Issue 45, pp. 67604–67640). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22234-2>

Chaplin, M. F. (2001). Water: its importance to life. *Biochemistry and Molecular Biology Education*, 29(2), 54–59. <https://doi.org/10.1111/j.1539-3429.2001.tb00070.x>

Chen, C., Bao, R., Yang, L., Tai, S., Zhao, Y., Wang, W., Xia, J., & Li, H. (2022). Application of inorganic perovskite LaNiO₃ partial substituted by Ce and Cu in absorbance and photocatalytic degradation of antibiotics. *Applied Surface Science*, 579, 152026.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152026>

Chen, C., Feng, H., & Deng, Y. (2019). Re-evaluation of sulfate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for treatment of raw municipal landfill leachate. *Water Research*, 153, 100–107.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.013>

Chen, J., Qian, Y., Liu, H., & Huang, T. (2016). Oxidative degradation of diclofenac by thermally activated persulfate: implication for ISCO. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(4), 3824–3833.

<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5630-0>

Chen, X., Zhang, M., Qin, H., Zhou, J., Shen, Q., Wang, K., Chen, W., Liu, M., & Li, N. (2022). Synergy effect between adsorption and heterogeneous photo-

Fenton-like catalysis on LaFeO₃/lignin-biochar composites for high efficiency degradation of ofloxacin under visible light. *Separation and Purification Technology*, 280, 119751.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119751>

Chen, Z., Wei, W., Chen, H., & Ni, B. J. (2022). Recent advances in waste-derived functional materials for wastewater remediation. *Eco-Environment & Health*, 1(2), 86–104. <https://doi.org/10.1016/J.EEHL.2022.05.001>

Chen, Z., Yun, S., Wu, L., Zhang, J., Shi, X., Wei, W., Liu, Y., Zheng, R., Han, N., & Ni, B.-J. (2023). Waste-Derived Catalysts for Water Electrolysis: Circular Economy-Driven Sustainable Green Hydrogen Energy. *Nano-Micro Letters*, 15(1), 4. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00974-7>

Cheraparambil, H., Vega-Paredes, M., Scheu, C., & Weidenthaler, C. (2024). Unraveling the Evolution of Dynamic Active Sites of LaNi_xFe_{1-x}O₃ Catalysts During OER. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(17), 21997–22006. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c02502>

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010a). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.02.039>

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010b). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.02.039>

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010c). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010d). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.02.039>

Cihlar, T., & Ray, A. S. (2010). Nucleoside and nucleotide HIV reverse transcriptase inhibitors: 25 years after zidovudine. *Antiviral Research*, 85(1), 39–58. <https://doi.org/10.1016/J.ANTIVIRAL.2009.09.014>

Clara, M., Strenn, B., & Kreuzinger, N. (2004). Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research*, 38(4), 947–954. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2003.10.058>

- Crapart, C., Andersen, T., Hessen, D. O., Valiente, N., & Vogt, R. D. (2021). Factors Governing Biodegradability of Dissolved Natural Organic Matter in Lake Water. *Water*, 13(16), 2210. <https://doi.org/10.3390/w13162210>
- da Costa Filho, B. M., & Vilar, V. J. P. (2020). Strategies for the intensification of photocatalytic oxidation processes towards air streams decontamination: A review. *Chemical Engineering Journal*, 391, 123531. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.123531>
- Daffalla, S. (2023). Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solution Using Palm Leaf-Derived Biochar: Kinetic and Isothermal Studies. *Separations*, 10(4), 260. <https://doi.org/10.3390/separations10040260>
- Dalrymple, O. K., Yeh, D. H., & Trotz, M. A. (2007). Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(2), 121–134. <https://doi.org/10.1002/jctb.1657>
- Dandia, A., Saini, P., Sharma, R., & Parewa, V. (2020). Visible light driven perovskite-based photocatalysts: A new candidate for green organic synthesis by photochemical protocol. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 3. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100031>
- Das, S., Parida, V. K., Tiwary, C. S., Gupta, A. K., & Chowdhury, S. (2024). *Emerging Contaminants in the Aquatic Environment: Fate, Occurrence, Impacts, and Toxicity* (pp. 1–32). <https://doi.org/10.1021/bk-2024-1475.ch001>
- Ding, H., Zhang, G., Wang, J., & Xiao, P. (2023). Efficient degradation of chloroquine phosphate by peroxymonosulfate activated using reusable lanthanide cobalt-copper perovskite-cerium dioxide composite catalyst: Performance, mechanism and degradation pathway. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110599. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110599>
- Ding, J., Shen, L., Yan, R., Lu, S., Zhang, Y., Zhang, X., & Zhang, H. (2020). Heterogeneously activation of H₂O₂ and persulfate with goethite for bisphenol A degradation: A mechanistic study. *Chemosphere*, 261, 127715. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127715>
- Dong, M., He, L., Jiang, M., Zhu, Y., Wang, J., Gustave, W., Wang, S., Deng, Y., Zhang, X., & Wang, Z. (2023). Biochar for the Removal of Emerging Pollutants from Aquatic Systems: A Review. In *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 20, Issue 3). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ijerph20031679>

- Duan, X., Sun, H., Wang, Y., Kang, J., & Wang, S. (2015). N-Doping-Induced Nonradical Reaction on Single-Walled Carbon Nanotubes for Catalytic Phenol Oxidation. *ACS Catalysis*, 5(2), 553–559. <https://doi.org/10.1021/cs5017613>
- Duan, X., Yang, S., Waclawek, S., Fang, G., Xiao, R., & Dionysiou, D. D. (2020). Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103849. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103849>
- Duan, Y., Gao, B., Liu, J., & Sillanpää, M. (2023). The activation of peroxymonosulfate by biochar derived from anaerobic and aerobic iron-containing excess sludge. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(20), 59027–59047. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26622-0>
- Elangovan, N. K., Kannadasan, R., Beenarani, B. B., Alsharif, M. H., Kim, M.-K., & Hasan Inamul, Z. (2024). Recent developments in perovskite materials, fabrication techniques, band gap engineering, and the stability of perovskite solar cells. *Energy Reports*, 11, 1171–1190. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.12.068>
- EL-Mekkawi, D. M., Abdelwahab, N. A., Mohamed, W. A. A., Taha, N. A., & Abdel-Mottaleb, M. S. A. (2020). Solar photocatalytic treatment of industrial wastewater utilizing recycled polymeric disposals as TiO₂ supports. *Journal of Cleaner Production*, 249, 119430. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.119430>
- Evgenidou, E., Fytianos, K., & Poullos, I. (2005). Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59(1–2), 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.01.005>
- Fang, G.-D., Dionysiou, D. D., Al-Abed, S. R., & Zhou, D.-M. (2013). Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.042>
- Fu, H., Wu, Y., Guo, Y., Sakurai, T., Zhang, Q., Liu, Y., Zheng, Z., Cheng, H., Wang, Z., Huang, B., Wang, Q., Domen, K., & Wang, P. (2025). A scalable solar-driven photocatalytic system for separated H₂ and O₂ production from water. *Nature Communications*, 16(1), 990. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-56314-x>

- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
- Galani, A., Alygizakis, N., Aalizadeh, R., Kastiris, E., Dimopoulos, M. A., & Thomaidis, N. S. (2021). Patterns of pharmaceuticals use during the first wave of COVID-19 pandemic in Athens, Greece as revealed by wastewater-based epidemiology. *Science of The Total Environment*, 798, 149014. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.149014>
- Gao, P., Tian, X., Nie, Y., Yang, C., Zhou, Z., & Wang, Y. (2019). Promoted peroxymonosulfate activation into singlet oxygen over perovskite for ofloxacin degradation by controlling the oxygen defect concentration. *Chemical Engineering Journal*, 359, 828–839. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.184>
- Gao, Y., Zhang, J., Zhou, J., Li, C., Gao, N., & Yin, D. (2020). Persulfate activation by nano zero-valent iron for the degradation of metoprolol in water: influencing factors, degradation pathways and toxicity analysis. *RSC Advances*, 10(35), 20991–20999. <https://doi.org/10.1039/D0RA01273D>
- Garcia-Muñoz, P., Lefevre, C., Robert, D., & Keller, N. (2019). Ti-substituted LaFeO_3 perovskite as photoassisted CWPO catalyst for water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 248, 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.030>
- Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2017a). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 31, 1–35. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2017.01.005>
- Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2017b). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 31, 1–35. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2017.01.005>
- Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2017c). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 31, 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C:*

Photochemistry Reviews, 9(1), 1–12.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>

- Geng, X., Lv, S., Yang, J., Cui, S., & Zhao, Z. (2021). Carboxyl-functionalized biochar derived from walnut shells with enhanced aqueous adsorption of sulfonamide antibiotics. *Journal of Environmental Management*, 280, 111749. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111749>
- Georgiadis, A. G., Tsiotsias, A. I., Siakavelas, G. I., Charisiou, N. D., Ehrhardt, B., Wang, W., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M. A., Mascotto, S., & Goula, M. A. (2024). An experimental and theoretical approach for the biogas dry reforming reaction using perovskite-derived $\text{La}_{0.8}\text{X}_{0.2}\text{NiO}_{3-\delta}$ catalysts (X = Sm, Pr, Ce). *Renewable Energy*, 227, 120511. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120511>
- Ghafoor, A., Bibi, I., Ata, S., Majid, F., Kamal, S., Iqbal, M., Iqbal, S., Noureen, S., Basha, B., & Alwadai, N. (2021). Energy band gap tuning of LaNiO_3 by Gd, Fe and Co ions doping to enhance solar light absorption for efficient photocatalytic degradation of RhB dye: A mechanistic approach. *Journal of Molecular Liquids*, 343, 117581. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117581>
- Ghafoor, A., Bibi, I., Majid, F., Kamal, S., Ata, S., Nazar, N., Iqbal, M., Raza, M. A. S., & Almoneef, M. M. (2021). Ce and Fe doped LaNiO_3 synthesized by micro-emulsion route: Effect of doping on visible light absorption for photocatalytic application. *Materials Research Express*, 8(8), 085009. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac1aea>
- Ghime, D., & Ghosh, P. (2020). Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds. In *Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90192>
- Gil-Muñoz, G., & Alcañiz-Monge, J. (2025). Unusual redox dynamics of Nb in the perovskite $\text{LaNb}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ and its impact on the dry catalytic reforming of methane. *Fuel*, 390, 134720. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134720>
- Glisenti, A., Pacella, M., Guiotto, M., Natile, M. M., & Canu, P. (2016). Largely Cu-doped $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites for TWC: Toward new PGM-free catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 94–105. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.017>
- Gogniat, G., Thyssen, M., Denis, M., Pulgarin, C., & Dukan, S. (2006). The bactericidal effect of TiO_2 photocatalysis involves adsorption onto catalyst

- and the loss of membrane integrity. *FEMS Microbiology Letters*, 258(1), 18–24. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2006.00190.x>
- Gu, S., Cui, J., Liu, F., & Chen, J. (2023). Biochar loaded with cobalt ferrate activated persulfate to degrade naphthalene. *RSC Advances*, 13(8), 5283–5292. <https://doi.org/10.1039/D2RA08120B>
- Guerra-Rodríguez, S., Ribeiro, A. R. L., Ribeiro, R. S., Rodríguez, E., Silva, A. M. T., & Rodríguez-Chueca, J. (2021). UV-A activation of peroxymonosulfate for the removal of micropollutants from secondary treated wastewater. *Science of The Total Environment*, 770, 145299. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145299>
- Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Singh, D., & Rodríguez-Chueca, J. (2018a). Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review. *Water*, 10(12), 1828. <https://doi.org/10.3390/w10121828>
- Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Singh, D., & Rodríguez-Chueca, J. (2018b). Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review. *Water*, 10(12), 1828. <https://doi.org/10.3390/w10121828>
- Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Singh, D., & Rodríguez-Chueca, J. (2018c). Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review. *Water*, 10(12), 1828. <https://doi.org/10.3390/w10121828>
- Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Singh, D., & Rodríguez-Chueca, J. (2018d). Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review. *Water*, 10(12), 1828. <https://doi.org/10.3390/w10121828>
- Guo, L., Liu, D., Han, R., Yin, A., Gong, G., Li, S., Chen, R., Yang, J., Liu, Z., & Zhi, K. (2025). Advances in Activation of Persulfate by Novel Carbon-Based Materials: Degradation of Emerging Contaminants, Mechanisms, and Perspectives. *Crystals*, 15(5), 432. <https://doi.org/10.3390/cryst15050432>
- Guo, P.-C., Qiu, H.-B., Yang, C.-W., Zhang, X., Shao, X.-Y., Lai, Y.-L., & Sheng, G.-P. (2021). Highly efficient removal and detoxification of phenolic compounds using persulfate activated by MnOx@OMC: Synergistic mechanism and kinetic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123846. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123846>
- Habibi, M. H., Hassanzadeh, A., & Mahdavi, S. (2005). The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in

- aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172(1), 89–96.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.11.009>
- Haddad, F., Dokmak, G., & Karaman, R. (2022). A Comprehensive Review on the Efficacy of Several Pharmacologic Agents for the Treatment of COVID-19. *Life*, 12(11), 1758. <https://doi.org/10.3390/life12111758>
- Hamid, Y., Liu, L., Usman, M., Naidu, R., Haris, M., Lin, Q., Ulhassan, Z., Hussain, M. I., & Yang, X. (2022). Functionalized biochars: Synthesis, characterization, and applications for removing trace elements from water. *Journal of Hazardous Materials*, 437, 129337.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129337>
- Hammond, J., Leister-Tebbe, H., Gardner, A., Abreu, P., Bao, W., Wisemandle, W., Baniecki, M., Hendrick, V. M., Damle, B., Simón-Campos, A., Pypstra, R., Rusnak, J. M., & EPIC-HR Investigators. (2022). Oral Nirmatrelvir for High-Risk, Nonhospitalized Adults with Covid-19. *The New England Journal of Medicine*, 386(15), 1397–1408. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa2118542>
- Hassaan, M. A., El-Nemr, M. A., Elkatory, M. R., Ragab, S., Niculescu, V.-C., & El Nemr, A. (2023). Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. *Topics in Current Chemistry*, 381(6), 31.
<https://doi.org/10.1007/s41061-023-00444-7>
- Hawryluk-Sidoruk, M., Raczkiewicz, M., Krasucka, P., Duan, W., Mašek, O., Zarzycki, R., Kobyłcki, R., Pan, B., & Oleszczuk, P. (2024). Effect of biochar chemical modification (acid, base and hydrogen peroxide) on contaminants content depending on feedstock and pyrolysis conditions. *Chemical Engineering Journal*, 481, 148329. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148329>
- He, S., Chen, Y., Li, X., Zeng, L., & Zhu, M. (2022). Heterogeneous Photocatalytic Activation of Persulfate for the Removal of Organic Contaminants in Water: A Critical Review. *ACS ES&T Engineering*, 2(4), 527–546.
<https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00330>
- He, Z., Sun, X.-Y., & Gu, X. (2017). SrTiO₃ nanoparticles and nanofibers: synthesis and comparison of photocatalytic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(18), 13950–13955.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7244-4>
- Henshaw, P. C., Charlson, R. J., & Burges, S. J. (2000). Water and the Hydrosphere. *International Geophysics*, 72(C), 109–131.
[https://doi.org/10.1016/S0074-6142\(00\)80112-6](https://doi.org/10.1016/S0074-6142(00)80112-6)

- Hu, J., Zhang, L., Lu, B., Wang, X., & Huang, H. (2019). LaMnO₃ nanoparticles supported on N doped porous carbon as efficient photocatalyst. *Vacuum*, 159, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.021>
- Huang, J., Jian, Y., & Li, H. (2022). A New Lamellar Biocarbon Catalyst with Enhanced Acidity and Contact Sites for Efficient Biodiesel Production. *Waste and Biomass Valorization*, 13(10), 4223–4238. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01783-0>
- Huang, L., Di, X., Wang, G., Hou, Y., Wang, H., Wang, D., & Wang, D. (2024). Fe element B-site doped lanthanum-copper perovskite type material for cellulosic ethanol wastewater treatment. *Materials Chemistry and Physics*, 313, 128751. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128751>
- Huang, W., Xiao, S., Zhong, H., Yan, M., & Yang, X. (2021). Activation of persulfates by carbonaceous materials: A review. *Chemical Engineering Journal*, 418, 129297. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129297>
- Hübner, U., Spahr, S., Lutze, H., Wieland, A., Rüting, S., Gernjak, W., & Wenk, J. (2024). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – Guidance for systematic future research. *Heliyon*, 10(9), e30402. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30402>
- Hung, C.-M., Huang, C.-P., Chen, C.-W., & Dong, C.-D. (2021). Degradation of organic contaminants in marine sediments by peroxymonosulfate over LaFeO₃ nanoparticles supported on water caltrop shell-derived biochar and the associated microbial community responses. *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126553. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126553>
- Huo, X., Yang, Y., Niu, Q., Zhu, Y., Zeng, G., Lai, C., Yi, H., Li, M., An, Z., Huang, D., Fu, Y., Li, B., Li, L., & Zhang, M. (2021). A direct Z-scheme oxygen vacant BWO/oxygen-enriched graphitic carbon nitride polymer heterojunction with enhanced photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 403, 126363. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126363>
- Igor Shiklamonov. (1993). *Water in Crisis: A Guide to the World's Freshwater Resources*.
- Ioannidi, A. A., Logginou, O., Kouvelis, K., Petala, A., Antonopoulou, M., Mantzavinos, D., & Frontistis, Z. (2024). Peroxydisulfate Activation by Biochar from Banana Peel Promoted with Copper Phosphide for Bisphenol S Degradation in Aqueous Media. *Catalysts*, 14(11), 789. <https://doi.org/10.3390/catal14110789>
- Iqbal, S., Bibi, I., Ata, S., Kamal, S., Ibrahim, S. M., & Iqbal, M. (2020). Gd and Co-substituted LaNiO₃ and their nanocomposites with r-GO for photocatalytic

applications. *Diamond and Related Materials*, 110, 108119.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108119>

Iqbal, S., Bibi, I., & Iqbal, M. (2021). Visible-light-driven photocatalytic efficiency of Co- and Gd-doped LaNiO_3 and effect of doping on photochemical, electrochemical, and ferroelectric properties. *International Journal of Energy Research*, 45(6), 8971–8991.
<https://doi.org/10.1002/er.6429>

Iqbal, S., Bibi, I., Majid, F., Jilani, K., Kamal, S., Iqbal, M., Ata, S., Nazar, N., Albalawi, H., & Alwadai, N. (2022). The electrochemical, dielectric, and ferroelectric properties of Gd and Fe doped LaNiO_3 with an efficient solar-light driven catalytic activity to oxidize malachite green dye. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, 568–583.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.209>

Iqbal, S., Bibi, I., Majid, F., Kamal, S., Alwadai, N., & Iqbal, M. (2022). Band gap tuning by Gd and Fe doping of LaNiO_3 to boost solar light harvesting for photocatalytic application: A mechanistic approach. *Optical Materials*, 124, 111962. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111962>

Iqbal, S., Bibi, I., Majid, F., Kamal, S., Iqbal, M., & Alfryyan, N. (2022). Graphene oxide (GO) nanocomposite with Gd and Fe doped LaNiO_3 and their photocatalyst efficacy for methyl green oxidation under visible light exposure. *Diamond and Related Materials*, 124, 108894.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108894>

Jadhav, A. L., & Khetre, S. M. (2020). Antibacterial activity of LaNiO_3 prepared by sonicated sol-gel method using combination fuel. *International Nano Letters*, 10(1), 23–31. <https://doi.org/10.1007/s40089-019-00285-7>

Jari, Y., Roche, N., Necibi, M. C., El Hajjaji, S., Dhiba, D., & Chehbouni, A. (2022). Emerging Pollutants in Moroccan Wastewater: Occurrence, Impact, and Removal Technologies. *Journal of Chemistry*, 2022, 1–24.
<https://doi.org/10.1155/2022/9727857>

Jayk Bernal, A., Gomes da Silva, M. M., Musungaie, D. B., Kovalchuk, E., Gonzalez, A., Delos Reyes, V., Martín-Quirós, A., Caraco, Y., Williams-Diaz, A., Brown, M. L., Du, J., Pedley, A., Assaid, C., Strizki, J., Grobler, J. A., Shamsuddin, H. H., Tipping, R., Wan, H., Paschke, A., ... MOVE-OUT Study Group. (2022). Molnupiravir for Oral Treatment of Covid-19 in Nonhospitalized Patients. *The New England Journal of Medicine*, 386(6), 509–520. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa2116044>

- Ji, Y., Shi, Y., Dong, W., Wen, X., Jiang, M., & Lu, J. (2016). Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 298, 225–233.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.028>
- Jiang, Y., Gao, K., Chen, T., Xiong, Y., Li, Y., Addisu, A., Pillai, S. C., Dionysiou, D. D., & Wang, D. (2024). Regulating the generation of singlet oxygen (1O_2) in Advanced oxidation processes by catalyst design for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 500, 156532.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156532>
- Jin, J., Li, S., Peng, X., Liu, W., Zhang, C., Yang, Y., Han, L., Du, Z., Sun, K., & Wang, X. (2018). HNO_3 modified biochars for uranium (VI) removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 256, 247–253.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.022>
- Jomah, S., Asdaq, S. M. B., & Al-Yamani, M. J. (2020a). Clinical efficacy of antivirals against novel coronavirus (COVID-19): A review. *Journal of Infection and Public Health*, 13(9), 1187–1195.
<https://doi.org/10.1016/j.jiph.2020.07.013>
- Jomah, S., Asdaq, S. M. B., & Al-Yamani, M. J. (2020b). Clinical efficacy of antivirals against novel coronavirus (COVID-19): A review. *Journal of Infection and Public Health*, 13(9), 1187–1195.
<https://doi.org/10.1016/j.jiph.2020.07.013>
- Jozwiakowski, M. J., Nguyen, N. A. T., Sisco, J. M., & Spancake, C. W. (1996). Solubility Behavior of Lamivudine Crystal Forms in Recrystallization Solvents. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 85(2), 193–199.
<https://doi.org/10.1021/JS9501728>
- Kar, S., Santra, B., Kumar, S., Ghosh, S., & Majumdar, S. (2022). Sustainable conversion of textile industry cotton waste into P-doped biochar for removal of dyes from textile effluent and valorisation of spent biochar into soil conditioner towards circular economy. *Environmental Pollution*, 312, 120056. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120056>
- Khan, J. A., He, X., Shah, N. S., Khan, H. M., Hapeshi, E., Fatta-Kassinos, D., & Dionysiou, D. D. (2014). Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$ and HSO_5^- . *Chemical Engineering Journal*, 252, 393–403.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.104>
- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic

- investigations: A review. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 49, Issue 1, pp. 1–14). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>
- K'oreje, K. O., Demeestere, K., De Wispelaere, P., Vergeynst, L., Dewulf, J., & Van Langenhove, H. (2012). From multi-residue screening to target analysis of pharmaceuticals in water: Development of a new approach based on magnetic sector mass spectrometry and application in the Nairobi River basin, Kenya. *Science of the Total Environment*, 437, 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.052>
- K'oreje, K. O., Vergeynst, L., Ombaka, D., De Wispelaere, P., Okoth, M., Van Langenhove, H., & Demeestere, K. (2016a). Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater, surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya. *Chemosphere*, 149, 238–244. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.095>
- K'oreje, K. O., Vergeynst, L., Ombaka, D., De Wispelaere, P., Okoth, M., Van Langenhove, H., & Demeestere, K. (2016b). Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater, surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya. *Chemosphere*, 149, 238–244. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.095>
- Kosjek, T., Heath, E., & Kompare, B. (2007). Removal of pharmaceutical residues in a pilot wastewater treatment plant. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1379–1387. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0969-1>
- Kosma, C. I., Nannou, C. I., Boti, V. I., & Albanis, T. A. (2019). Psychiatric and selected metabolites in hospital and urban wastewaters: Occurrence, removal, mass loading, seasonal influence and risk assessment. *Science of The Total Environment*, 659, 1473–1483. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.12.421>
- Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D. K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., & Saraswat, A. (2022). A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100219. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>
- Lai, M., Li, J., Li, H., Gui, Y., & Lü, J. (2023). N,S-codoped biochar outperformed N-doped biochar on co-activation of H₂O₂ with trace dissolved Fe(III) for enhanced oxidation of organic pollutants. *Environmental Pollution*, 334, 122208. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122208>
- Langford, C. H. (2012). Photocatalysis—A Special Issue on a Unique Hybrid Area of Catalysis. *Catalysts*, 2(3), 327–329. <https://doi.org/10.3390/catal2030327>

- Latsiou, A., Lykos, C., Bairamis, F., & Konstantinou, I. (2022). Synthesis and characterization of $\text{LaCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ perovskites as heterogeneous catalysts for phenolics degradation by persulfate activation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 97(12), 3467–3480. <https://doi.org/10.1002/jctb.7207>
- Lee, J., von Gunten, U., & Kim, J.-H. (2020). Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks. *Environmental Science & Technology*, 54(6), 3064–3081. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07082>
- Lewiński, J., Deleporte, E., & Zakeeruddin, S. M. (2022). Perovskite Materials and Devices. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2022(19). <https://doi.org/10.1002/ejic.202200268>
- Li, C., Xu, Y., Tu, W., Chen, G., & Xu, R. (2017). Metal-free photocatalysts for various applications in energy conversion and environmental purification. *Green Chemistry*, 19(4), 882–899. <https://doi.org/10.1039/C6GC02856J>
- Li, F., Duan, F., Ji, W., & Gui, X. (2020a). Biochar-activated persulfate for organic contaminants removal: Efficiency, mechanisms and influencing factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 198, 110653. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110653>
- Li, F., Duan, F., Ji, W., & Gui, X. (2020b). Biochar-activated persulfate for organic contaminants removal: Efficiency, mechanisms and influencing factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 198, 110653. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110653>
- Li, H., Qin, X., Wang, K., Ma, T., & Shang, Y. (2024). Insight into metal-based catalysts for heterogeneous peroxymonosulfate activation: A critical review. *Separation and Purification Technology*, 333, 125900. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125900>
- Li, L., Yuan, X., Zhou, Z., Tang, R., Deng, Y., Huang, Y., Xiong, S., Su, L., Zhao, J., & Gong, D. (2022). Research progress of photocatalytic activated persulfate removal of environmental organic pollutants by metal and nonmetal based photocatalysts. *Journal of Cleaner Production*, 372, 133420. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133420>
- Li, S., Lei, Y., Ma, J., Lei, X., Li, X., Du, X., Zhou, Y., Yang, X., & Zhang, Z. (2024). Influences of molecular composition in dissolved organic matter on its reactivity with chlorine radicals ($\text{Cl}^\bullet$ and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$). *Chemical Engineering Journal*, 490, 151719. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151719>

- Li, S., Qi, M., Yang, Q., Shi, F., Liu, C., Du, J., Sun, Y., Li, C., & Dong, B. (2022). State-of-the-Art on the Sulfate Radical-Advanced Oxidation Coupled with Nanomaterials: Biological and Environmental Applications. *Journal of Functional Biomaterials*, 13(4), 227. <https://doi.org/10.3390/jfb13040227>
- Li, X., Jia, Y., Zhou, M., Su, X., & Sun, J. (2020). High-efficiency degradation of organic pollutants with Fe, N co-doped biochar catalysts via persulfate activation. *Journal of Hazardous Materials*, 397. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122764>
- Li, X., Jie, B., Lin, H., Deng, Z., Qian, J., Yang, Y., & Zhang, X. (2022). Application of sulfate radicals-based advanced oxidation technology in degradation of trace organic contaminants (TrOCs): Recent advances and prospects. *Journal of Environmental Management*, 308, 114664. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114664>
- Li, X., Shen, X., Jiang, W., Xi, Y., & Li, S. (2024). Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 278, 116420. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116420>
- Li, X., Zhou, M., Pan, Y., & Xu, L. (2017). Pre-magnetized Fe₀/persulfate for notably enhanced degradation and dechlorination of 2,4-dichlorophenol. *Chemical Engineering Journal*, 307, 1092–1104. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.08.140>
- Li, Z., Sun, Y., Liu, D., Yi, M., Chang, F., Li, H., & Du, Y. (2022). A Review of Sulfate Radical-Based and Singlet Oxygen-Based Advanced Oxidation Technologies: Recent Advances and Prospects. *Catalysts*, 12(10), 1092. <https://doi.org/10.3390/catal12101092>
- Liang, X., Li, X., Zhao, Y., Li, J., Liu, B., Yang, Q., Cui, L., Yang, Z., & Yang, Q. (2024). Efficient activation of peroxyacetic acid by cobalt-iron alloy/oxide heterojunctions anchored in defect-rich biochar for pesticide degradation in water: Unravelling the radical-unradical mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 500, 156810. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156810>
- Liatsou, I., Pashalidis, I., Oezaslan, M., & Dosche, C. (2017). Surface characterization of oxidized biochar fibers derived from *Luffa Cylindrica* and lanthanide binding. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 4069–4074. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.040>
- Lin, K.-Y. A., Chen, Y.-C., & Lin, Y.-F. (2017). LaMO₃ perovskites (M=Co, Cu, Fe and Ni) as heterogeneous catalysts for activating peroxymonosulfate in

water. *Chemical Engineering Science*, 160, 96–105.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.017>

- Lin, L., Yang, H., & Xu, X. (2022). Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. In *Frontiers in Environmental Science* (Vol. 10). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246>
- Liu, Y., Guo, H., Zhang, Y., Tang, W., Cheng, X., & Li, W. (2018). Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by sillenite Bi₂FeO₄: Singlet oxygen generation and degradation for aquatic levofloxacin. *Chemical Engineering Journal*, 343, 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.125>
- Liu, Y., Wang, L., Dong, Y., Peng, W., Fu, Y., Li, Q., Fan, Q., Wang, Y., & Wang, Z. (2021). Current analytical methods for the determination of persulfate in aqueous solutions: A historical review. *Chemical Engineering Journal*, 416, 129143. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129143>
- Long, L., Xue, Y., Hu, X., & Zhu, Y. (2019). Study on the influence of surface potential on the nitrate adsorption capacity of metal modified biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(3), 3065–3074. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3815-z>
- Lonnen, J., Kilvington, S., Kehoe, S. C., Al-Touati, F., & McGuigan, K. G. (2005). Solar and photocatalytic disinfection of protozoan, fungal and bacterial microbes in drinking water. *Water Research*, 39(5), 877–883. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.023>
- López-Pacheco, I. Y., Silva-Núñez, A., Salinas-Salazar, C., Arévalo-Gallegos, A., Lizarazo-Holguin, L. A., Barceló, D., Iqbal, H. M. N., & Parra-Saldívar, R. (2019). Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects. *Science of The Total Environment*, 690, 1068–1088. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.07.052>
- Lu, G., Shao, P., Zheng, Y., Yang, Y., & Gai, N. (2022). Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Rivers and Drinking Waters from Qingdao, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(9), 5722. <https://doi.org/10.3390/ijerph19095722>
- Lu, S., Wang, G., Chen, S., Yu, H., Ye, F., & Quan, X. (2018). Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by LaCo_{1-x}Cu_xO₃ perovskites for degradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 353, 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.021>
- Lu, Y., Liu, W., Jin, Q., Zheng, L., Dong, Y., & Lin, H. (2025). Enhanced activation of peroxymonosulfate by introducing Co/Fe atoms in LaCoO₃-biochar derived catalysts for the degradation of sulfamethoxazole. *Separation and*

Purification Technology, 357, 130070.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130070>

Luo, H., Zeng, Y., He, D., & Pan, X. (2021). Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 407, 127191.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.127191>

Luo, Y., Alves, D., Barwa, T. N., Dempsey, E., & Breslin, C. B. (2025). A CeFe₂O₄-CeO₂ composite for the electrochemical detection and advanced oxidation of the antibiotic Sparfloxacin. *Journal of Environmental Management*, 380, 125167. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.125167>

Lykos, C., Kourkouta, T., & Konstantinou, I. (2023). Study on the photocatalytic degradation of metronidazole antibiotic in aqueous media with TiO₂ under lab and pilot scale. *Science of The Total Environment*, 870, 161877.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161877>

Lykos, C., Tsalpatouros, K., Fragkos, G., & Konstantinou, I. (2024). Synthesis, characterization, and application of Cu-substituted LaNiO₃ perovskites as photocatalysts and/or catalysts for persulfate activation towards pollutant removal. *Chemosphere*, 352.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141477>

Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., Li, L., Fu, Y., Li, B., Zhang, M., Qin, L., Liu, S., & Yang, L. (2021). Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*, 275, 130104.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130104>

Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009a). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2009.06.018>

Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009b). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>

Manos, D., Miserli, K., & Konstantinou, I. (2020). Perovskite and Spinel Catalysts for Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation of Organic Pollutants in Water and Wastewater Systems. *Catalysts*, 10(11), 1299.
<https://doi.org/10.3390/catal10111299>

Margellou, A., Manos, D., Petrakis, D., & Konstantinou, I. (2022). Activation of persulfate by LaFe_{1-x}CoxO₃ perovskite catalysts for the degradation of

- phenolics: Effect of synthetic method and metal substitution. *Science of The Total Environment*, 832, 155063.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155063>
- Maridevaru, M. C., Wu, J. J., Viswanathan Mangalaraja, R., & Anandan, S. (2020). Ultrasonic-Assisted Preparation Of Perovskite-Type Lanthanum Nickelate Nanostructures and Its Photocatalytic Properties. *ChemistrySelect*, 5(26), 7947–7958. <https://doi.org/10.1002/slct.202001645>
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghighat, F., & Yerushalmi, L. (2017). Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes – A review. *Chemosphere*, 174, 665–688.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>
- Miserli, K., Kogola, D., Paraschoudi, I., & Konstantinou, I. (2022). Activation of persulfate by biochar for the degradation of phenolic compounds in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal Advances*, 9, 100201.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100201>
- Mishra, R. K., Mentha, S. S., Misra, Y., & Dwivedi, N. (2023). Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater: A comprehensive review on current developments and future research. *Water-Energy Nexus*, 6, 74–95. <https://doi.org/10.1016/j.wen.2023.08.002>
- Mohamadpour, F., & Amani, A. M. (2024). Photocatalytic systems: reactions, mechanism, and applications. *RSC Advances*, 14(29), 20609–20645.
<https://doi.org/10.1039/D4RA03259D>
- Moratalla, Á., Cotillas, S., Lacasa, E., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., & Sáez, C. (2021). Electrochemical technologies to decrease the chemical risk of hospital wastewater and urine. In *Molecules* (Vol. 26, Issue 22). MDPI.
<https://doi.org/10.3390/molecules26226813>
- Mukherjee, J., Lodh, B. K., Sharma, R., Mahata, N., Shah, M. P., Mandal, S., Ghanta, S., & Bhunia, B. (2023). Advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater: A review on strategies, mechanisms, bottlenecks and prospects. *Chemosphere*, 345, 140473.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.140473>
- Murthy, P. S. R., Fernandes, C., Gaonkar, S., Azrekar, S., & Singh, A. (2020). LOW TEMPERATURE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LANIO3 NANOPARTICLES. *International Journal of Advanced Research*, 8(7), 856–862. <https://doi.org/10.21474/IJAR01/11348>
- Nannou, C., Ofrydopoulou, A., Evgenidou, E., Heath, D., Heath, E., & Lambropoulou, D. (2020). Antiviral drugs in aquatic environment and

wastewater treatment plants: A review on occurrence, fate, removal and ecotoxicity. In *Science of the Total Environment* (Vol. 699). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134322>

- Nasseri, S., Mahvi, A. H., Seyedsalehi, M., Yaghmaeian, K., Nabizadeh, R., Alimohammadi, M., & Safari, G. H. (2017). Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solutions using peroxydisulfate activated by ultrasound irradiation: Effect of radical scavenger and water matrix. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 704–714. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.137>
- Nawaz, R., Nasim, I., Irfan, A., Islam, A., Naeem, A., Ghani, N., Irshad, M. A., Latif, M., Nisa, B. U., & Ullah, R. (2023). Water Quality Index and Human Health Risk Assessment of Drinking Water in Selected Urban Areas of a Mega City. *Toxics*, 11(7), 577. <https://doi.org/10.3390/toxics11070577>
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), 33–50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
- Ngumba, E., Kosunen, P., Gachanja, A., & Tuhkanen, T. (2016). A multiresidue analytical method for trace level determination of antibiotics and antiretroviral drugs in wastewater and surface water using SPE-LC-MS/MS and matrix-matched standards. *Analytical Methods*, 8(37), 6720–6729. <https://doi.org/10.1039/c6ay01695b>
- Nidheesh, P. V., Gopinath, A., Ranjith, N., Praveen Akre, A., Sreedharan, V., & Suresh Kumar, M. (2021). Potential role of biochar in advanced oxidation processes: A sustainable approach. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126582. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126582>
- North, K. P., Mackay, D. M., Annable, M. D., Sublette, K. L., Davis, G., Holland, R. B., Petersen, D., & Scow, K. M. (2012). An ex situ evaluation of TBA- and MTBE-baited bio-traps. *Water Research*, 46(12), 3879–3888. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2012.04.029>
- Nosaka, Y., Daimon, T., Nosaka, A. Y., & Murakami, Y. (2004). Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(11), 2917. <https://doi.org/10.1039/b405084c>
- Ochuma, I. J., Fishwick, R. P., Wood, J., & Winterbottom, J. M. (2007). Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73(3–4), 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.008>

- Ohama, Y., & Van Gemert, D. (Eds.). (2011). *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. Springer Netherlands.
<https://doi.org/10.1007/978-94-007-1297-3>
- Ojha, A., & Tiwary, D. (2021). Organic pollutants in water and its health risk assessment through consumption. In *Contamination of Water* (pp. 237–250). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824058-8.00039-6>
- Oliveira, G. A., Gevaerd, A., Mangrich, A. S., Marcolino-Junior, L. H., & Bergamini, M. F. (2021). Biochar obtained from spent coffee grounds: Evaluation of adsorption properties and its application in a voltammetric sensor for lead (II) ions. *Microchemical Journal*, 165, 106114.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106114>
- Omari, E., Makhoulfi, S., & Omari, M. (2017). Preparation by Sol–Gel Method and Characterization of Co-doped LaNiO₃ Perovskite. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27(5), 1466–1472.
<https://doi.org/10.1007/s10904-017-0604-y>
- Omotola, E. O., Genthe, B., Ndlela, L., & Olatunji, O. S. (2021). Environmental risk characterization of an antiretroviral (Arv) lamivudine in ecosystems. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(16).
<https://doi.org/10.3390/ijerph18168358>
- Ortúzar, M., Esterhuizen, M., Olicón-Hernández, D. R., González-López, J., & Aranda, E. (2022a). Pharmaceutical Pollution in Aquatic Environments: A Concise Review of Environmental Impacts and Bioremediation Systems. *Frontiers in Microbiology*, 13. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.869332>
- Ortúzar, M., Esterhuizen, M., Olicón-Hernández, D. R., González-López, J., & Aranda, E. (2022b). Pharmaceutical Pollution in Aquatic Environments: A Concise Review of Environmental Impacts and Bioremediation Systems. *Frontiers in Microbiology*, 13. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.869332>
- Özarabacı, İ., Palas, B., & Ersöz, G. (2022). Photocatalytic oxidation of oxytetracycline hydrochloride by using natural marine material supported perovskite composites. *Chemical Physics Letters*, 803, 139856.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139856>
- Palas, B., Ersöz, G., & Atalay, S. (2017). Photo Fenton-like oxidation of Tartrazine under visible and UV light irradiation in the presence of LaCuO₃ perovskite catalyst. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 270–282.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.022>
- Pamu, S. H., Vashist, K. B. S., Ganesh, P. S., Da Costa, P., & Singh, S. A. (2024). Synergistic effect of noble metal modified LaNiO₃ perovskites for

- photocatalytic water splitting. *Catalysis Today*, 441, 114841.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114841>
- Pap, S., Shearer, L., & Gibb, S. W. (2025). Sustainable remediation of macrolide antibiotic from water using a novel Fe oxide/biochar nanocomposite: Adsorption behaviour and mechanistic analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(1), 115208.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.115208>
- Patel, N. K., Utter, R. G., Das, D., & Pecht, M. (2019). Surface degradation of strontium-based perovskite electrodes of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 438. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227040>
- Pereira Lopes, R., & Astruc, D. (2021). Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 426, 213585. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213585>
- Pi, Z., Li, X., Wang, D., Xu, Q., Tao, Z., Huang, X., Yao, F., Wu, Y., He, L., & Yang, Q. (2019). Persulfate activation by oxidation biochar supported magnetite particles for tetracycline removal: Performance and degradation pathway. *Journal of Cleaner Production*, 235, 1103–1115.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.037>
- Picinini-Zambelli, J., Garcia, A. L. H., & Da Silva, J. (2025). Emerging pollutants in the aquatic environments: A review of genotoxic impacts. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research*, 795, 108519.
<https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2024.108519>
- Pozan, G. S., & Boz, I. (2006). Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol on Pd/Rh/C catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 917–921. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.01.030>
- Prajapati, D., Shah, M., Yadav, A., & Panchal, J. (2023). A critical review on emerging contaminants: origin, discernment, and remedies. *Sustainable Water Resources Management*, 9(3). <https://doi.org/10.1007/s40899-023-00853-y>
- Prasse, C., Schlüsener, M. P., Schulz, R., & Ternes, T. A. (2010a). Antiviral drugs in wastewater and surface waters: A new pharmaceutical class of environmental relevance? *Environmental Science and Technology*, 44(5), 1728–1735. <https://doi.org/10.1021/es903216p>
- Prasse, C., Schlüsener, M. P., Schulz, R., & Ternes, T. A. (2010b). Antiviral drugs in wastewater and surface waters: A new pharmaceutical class of environmental relevance? *Environmental Science and Technology*, 44(5), 1728–1735. <https://doi.org/10.1021/es903216p>

- Qi, S., Zhang, W., Li, X., Wang, Q., Zhu, Z., Zhou, T., Wang, G., Xie, A., & Luo, S. (2023). Catalytic oxidation of toluene over B-site doped La-based perovskite $\text{LaNi}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_3$ (B = Co, Cu) catalysts. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 42(1). <https://doi.org/10.1002/ep.13965>
- Qi, W., Zhu, S., Shitu, A., Ye, Z., & Liu, D. (2020). Low concentration peroxymonosulfate and UVA-LED combination for E. coli inactivation and wastewater disinfection from recirculating aquaculture systems. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101362. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101362>
- R. Solís, R., Rivas, F. J., & Gimeno, O. (2017). Removal of aqueous metazachlor, tembotrione, tritosulfuron and ethofumesate by heterogeneous monopersulfate decomposition on lanthanum-cobalt perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.058>
- Rajput, H., Kwon, E. E., Younis, S. A., Weon, S., Jeon, T. H., Choi, W., & Kim, K. H. (2021). Photoelectrocatalysis as a high-efficiency platform for pulping wastewater treatment and energy production. *Chemical Engineering Journal*, 412, 128612. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.128612>
- Rajput, V., Saini, I., Parmar, S., Pundir, V., Kumar, V., Kumar, V., Naik, B., & Rustagi, S. (2024). Biochar production methods and their transformative potential for environmental remediation. In *Discover Applied Sciences* (Vol. 6, Issue 8). Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/s42452-024-06125-4>
- Razzak, S. A., Faruque, M. O., Alsheikh, Z., Alsheikhmohamad, L., Alkuroud, D., Alfayez, A., Hossain, S. M. Z., & Hossain, M. M. (2022). A comprehensive review on conventional and biological-driven heavy metals removal from industrial wastewater. *Environmental Advances*, 7. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100168>
- Rincón, A. G., & Pulgarin, C. (2003). Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO_2 concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 44(3), 263–284. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00076-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00076-6)
- Rincón, A.-G., & Pulgarin, C. (2005). Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO_2 photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater. *Catalysis Today*, 101(3–4), 331–344. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.022>
- Salimi, M., Esrafil, A., Gholami, M., Jonidi Jafari, A., Rezaei Kalantary, R., Farzadkia, M., Kermani, M., & Sobhi, H. R. (2017). Contaminants of emerging

concern: a review of new approach in AOP technologies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(8). <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6097-x>

Sanderson, H., Johnson, D. J., Reitsma, T., Brain, R. A., Wilson, C. J., & Solomon, K. R. (2004). Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 39(2), 158–183. <https://doi.org/10.1016/J.YRTPH.2003.12.006>

Saquib, M. (2003). TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments*, 56(1), 37–49. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00101-8)

Sathasivam, J., Rajaraman, P. V., & Narayanasamy, S. (2025). Assessment of cerium adsorption potential of phosphoric acid activated biochar in aqueous system: Modelling and mechanistic insights. *Environmental Research*, 264, 120301. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.120301>

Scanlon, D. O., Dunnill, C. W., Buckeridge, J., Shevlin, S. A., Logsdail, A. J., Woodley, S. M., Catlow, C. R. A., Powell, Michael. J., Palgrave, R. G., Parkin, I. P., Watson, G. W., Keal, T. W., Sherwood, P., Walsh, A., & Sokol, A. A. (2013). Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature Materials*, 12(9), 798–801. <https://doi.org/10.1038/nmat3697>

Scaria, J., & Nidheesh, P. V. (2022). Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 36, 100830. <https://doi.org/10.1016/J.COCH.2022.100830>

Semerjian, L., Aissaoui, S., Shanableh, A., Okoh, A., Elhadi, R., Mousa, M., Alhameed, R. A., Hassan, J. A. J., Akhtar, I., & Semreen, M. H. (2023). Occurrence, spatial and seasonal variations of emerging contaminants in the aquatic environment of Sharjah, United Arab Emirates. *Chemosphere*, 345. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140426>

Shah, A. A., Ahmad, S., & Azam, A. (2020). Investigation of structural, optical, dielectric and magnetic properties of LaNiO₃ and LaNi_{1-x}M_xO₃ (M = Fe, Cr & Co; x = 5%) nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 494, 165812. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165812>

Shahnazi, A., & Firoozi, S. (2021). Improving the catalytic performance of LaNiO₃ perovskite by manganese substitution via ultrasonic spray pyrolysis for dry reforming of methane. *Journal of CO₂ Utilization*, 45, 101455. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101455>

- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Sharma, H. B., Vanapalli, K. R., Samal, B., Cheela, V. R. S., Dubey, B. K., & Bhattacharya, J. (2021). Circular economy approach in solid waste management system to achieve UN-SDGs: Solutions for post-COVID recovery. *Science of The Total Environment*, 800, 149605. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149605>
- Shi, Q., Deng, S., Zheng, Y., Du, Y., Li, L., Yang, S., Zhang, G., Du, L., Wang, G., Cheng, M., & Liu, Y. (2022a). The application of transition metal-modified biochar in sulfate radical based advanced oxidation processes. *Environmental Research*, 212, 113340. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113340>
- Shi, Q., Deng, S., Zheng, Y., Du, Y., Li, L., Yang, S., Zhang, G., Du, L., Wang, G., Cheng, M., & Liu, Y. (2022b). The application of transition metal-modified biochar in sulfate radical based advanced oxidation processes. *Environmental Research*, 212(Pt B), 113340. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113340>
- Shirayama, H., Tohezo, Y., & Taguchi, S. (2001). Photodegradation of chlorinated hydrocarbons in the presence and absence of dissolved oxygen in water. *Water Research*, 35(8), 1941–1950. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00480-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00480-2)
- Silvestri, D., Krawczyk, K., Pawlyta, M., Krzywiecki, M., Padil, V. V. T., Torres-Mendieta, R., Ghanbari, F., Dinc, O., Černík, M., Dionysiou, D. D., & Wacławek, S. (2021). Influence of catalyst zeta potential on the activation of persulfate. *Chemical Communications*, 57(63), 7814–7817. <https://doi.org/10.1039/D1CC01946E>
- Singer, A. C., Nunn, M. A., Gould, E. A., & Johnson, A. C. (2007). Potential risks associated with the proposed widespread use of Tamiflu. *Environmental Health Perspectives*, 115(1), 102–106. <https://doi.org/10.1289/ehp.9574>
- Soffian, M. S., Abdul Halim, F. Z., Aziz, F. A., Rahman, M., Mohamed Amin, M. A., & Awang Chee, D. N. (2022). Carbon-based material derived from biomass waste for wastewater treatment. *Environmental Advances*, 9, 100259. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100259>
- Song, H., Yan, L., Jiang, J., Ma, J., Pang, S., Zhai, X., Zhang, W., & Li, D. (2018). Enhanced degradation of antibiotic sulfamethoxazole by electrochemical

- activation of PDS using carbon anodes. *Chemical Engineering Journal*, 344, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.050>
- Soni, R., Soni, V., Lokhande, P. E., Kumar, D., Mubarak, N. M., Praveenkumar, S., Kumar, R., Singh, K., Rednam, U., Aepuru, R., & Shanmugaraj, K. (2025). Recent advances in lead-free carbon supported perovskites based on Z-scheme and S-scheme heterojunctions for photocatalytic energy conversion. *Materials Horizons*. <https://doi.org/10.1039/D4MH01516A>
- Subramanian, P., Pakkiyam, S., Pandian, K., Chinnathambi, S., & Jayaraman, M. (2025a). Preparation and modification of Prosopis juliflora biochar and Pb (II) removal from aqueous solutions. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15(1), 421–435. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05575-5>
- Subramanian, P., Pakkiyam, S., Pandian, K., Chinnathambi, S., & Jayaraman, M. (2025b). Preparation and modification of Prosopis juliflora biochar and Pb (II) removal from aqueous solutions. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15(1), 421–435. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05575-5>
- Sun, W., Wei, H., yang An, L., Jin, C., Wu, H., Xiong, Z.-A., Pu, C., & Sun, C. (2019). Oxygen vacancy mediated $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\Delta}$ perovskite oxides as efficient catalysts for CWAO of acrylic acid by A-site Ce doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.024>
- Sun, Z., Dai, L., Lai, P., Shen, F., Shen, F., & Zhu, W. (2022). Air oxidation in surface engineering of biochar-based materials: a critical review. *Carbon Research*, 1(1), 32. <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00031-3>
- Sun, Z., Liu, X., Dong, X., Zhang, X., Tan, Y., Yuan, F., Zheng, S., & Li, C. (2021). Synergistic activation of peroxydisulfate via in situ growth FeCo_2O_4 nanoparticles on natural rectorite: Role of transition metal ions and hydroxyl groups. *Chemosphere*, 263, 127965. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127965>
- Tang, L., Zhou, D., Hu, J., & Zhu, M. (2024). Emerging investigator series: recent progress on the activation of persulfate by vacancy defect materials: the role of vacancies. *Environmental Science: Nano*, 11(8), 3230–3249. <https://doi.org/10.1039/D4EN00430B>
- Tang, P. S., Sun, H., Cao, F., Yang, J. T., Ni, S. L., & Chen, H. F. (2011). Visible-Light Driven LaNiO_3 ; Nanosized Photocatalysts Prepared by a Sol-Gel Process. *Advanced Materials Research*, 279, 83–87. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.279.83>

- Tang, S., Wang, Z., Liu, Z., Zhang, Y., & Si, B. (2020). The role of biochar to enhance anaerobic digestion: A review. In *Journal of Renewable Materials* (Vol. 8, Issue 9, pp. 1033–1052). Tech Science Press.
<https://doi.org/10.32604/jrm.2020.011887>
- Taran, O. P., Ayusheev, A. B., Ogorodnikova, O. L., Prosvirin, I. P., Isupova, L. A., & Parmon, V. N. (2016). Perovskite-like catalysts LaBO₃ (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) for wet peroxide oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.055>
- Tayari, F., Teixeira, S. S., Graca, M. P. F., & Nassar, K. I. (2025). A Comprehensive Review of Recent Advances in Perovskite Materials: Electrical, Dielectric, and Magnetic Properties. *Inorganics*, 13(3), 67.
<https://doi.org/10.3390/inorganics13030067>
- Teymoorian, T., Teymourian, T., Kowsari, E., & Ramakrishna, S. (2021). Direct and indirect effects of SARS-CoV-2 on wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 42, 102193.
<https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102193>
- Thinley, T., Prabagar, J. S., Yadav, S., Anusha, H. S., Anilkumar, K. M., Kitirote, W., Shahmoradi, B., & Shivaraju, H. P. (2023). LaNiO₃-rGO perovskite interface for sustainable decontaminants of emerging concerns under visible light photocatalysis. *Journal of Molecular Structure*, 1285, 135413.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135413>
- Tian, K., Shi, F., Cao, M., Zheng, Q., & Zhang, G. (2022). A Review of Persulfate Activation by Magnetic Catalysts to Degrade Organic Contaminants: Mechanisms and Applications. *Catalysts*, 12(9), 1058.
<https://doi.org/10.3390/catal12091058>
- Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C. K., Bajpai, P. K., & Singh, V. (2006). Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments*, 68(1), 53–60.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.12.009>
- Tsiantouka, L., Haskis, P., Lykos, C., Mpeza, P., Patakioutas, G., Konstantinou, I., Barczak, M., Pashalidis, I., & Anastopoulos, I. (2024). Biosorption of Reactive Red 120 dye by *Pyraecanthia coccinea* berries powdered biomass. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 7, 100135.
<https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100135>
- Urán-Duque, L., Saldarriaga-Molina, J. C., & Rubio-Clemente, A. (2021a). Advanced Oxidation Processes Based on Sulfate Radicals for Wastewater

- Treatment: Research Trends. *Water*, 13(17), 2445.
<https://doi.org/10.3390/w13172445>
- Urán-Duque, L., Saldarriaga-Molina, J. C., & Rubio-Clemente, A. (2021b). Advanced oxidation processes based on sulfate radicals for wastewater treatment: Research trends. *Water (Switzerland)*, 13(17).
<https://doi.org/10.3390/w13172445>
- Urán-Duque, L., Saldarriaga-Molina, J. C., & Rubio-Clemente, A. (2021c). Advanced Oxidation Processes Based on Sulfate Radicals for Wastewater Treatment: Research Trends. *Water*, 13(17), 2445.
<https://doi.org/10.3390/w13172445>
- Ushani, U., Lu, X., Wang, J., Zhang, Z., Dai, J., Tan, Y., Wang, S., Li, W., Niu, C., Cai, T., Wang, N., & Zhen, G. (2020a). Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal*, 402, 126232.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126232>
- Ushani, U., Lu, X., Wang, J., Zhang, Z., Dai, J., Tan, Y., Wang, S., Li, W., Niu, C., Cai, T., Wang, N., & Zhen, G. (2020b). Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal*, 402, 126232.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126232>
- Vergeynst, L., Haeck, A., De Wispelaere, P., Van Langenhove, H., & Demeestere, K. (2015). Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by liquid chromatography-magnetic sector mass spectrometry: Method quality assessment and application in a Belgian case study. *Chemosphere*, 119, S2–S8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.069>
- Villoria, J. A., Alvarez-Galvan, M. C., Al-Zahrani, S. M., Palmisano, P., Specchia, S., Specchia, V., Fierro, J. L. G., & Navarro, R. M. (2011). Oxidative reforming of diesel fuel over LaCoO₃ perovskite derived catalysts: Influence of perovskite synthesis method on catalyst properties and performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 105(3–4), 276–288.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.010>
- Visser, E. D., Seroka, N. S., & Khotseng, L. (2024). Recent Advances in Biochar: Synthesis Techniques, Properties, Applications, and Hydrogen Production. In *Processes* (Vol. 12, Issue 6). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/pr12061111>
- Wactawek, S., Lutze, H. V., Grübel, K., Padil, V. V. T., Černík, M., & Dionysiou, Dionysios. D. (2017). Chemistry of persulfates in water and wastewater

- treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 330, 44–62.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>
- Wactławek, S., Lutze, H. V, Sharma, V. K., Xiao, R., & Dionysiou, D. D. (2022). Revisit the alkaline activation of peroxydisulfate and peroxymonosulfate. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 37, 100854.
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100854>
- Wang, B., Fu, T., An, B., & Liu, Y. (2020). UV light-assisted persulfate activation by CuO-Cu₂O for the degradation of sulfamerazine. *Separation and Purification Technology*, 251, 117321. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117321>
- Wang, C., Gao, S., Zhu, J., Xia, X., Wang, M., & Xiong, Y. (2021). Enhanced activation of peroxydisulfate by strontium modified BiFeO₃ perovskite for ciprofloxacin degradation. *Journal of Environmental Sciences*, 99, 249–259.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.04.026>
- Wang, C., Wang, X., Li, N., Tao, J., Yan, B., Cui, X., & Chen, G. (2022). Adsorption of Lead from Aqueous Solution by Biochar: A Review. *Clean Technologies*, 4(3), 629–652. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4030039>
- Wang, G., Cheng, C., Zhu, J., Wang, L., Gao, S., & Xia, X. (2019). Enhanced degradation of atrazine by nanoscale LaFe_{1-x}Cu_xO_{3-δ} perovskite activated peroxymonosulfate: Performance and mechanism. *Science of The Total Environment*, 673, 565–575. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.098>
- Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., & Wang, X. (2014). Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5234–5244. <https://doi.org/10.1039/c4cs00126e>
- Wang, J., Guo, H., Liu, Y., Li, W., & Yang, B. (2020). Peroxymonosulfate activation by porous BiFeO₃ for the degradation of bisphenol AF: Non-radical and radical mechanism. *Applied Surface Science*, 507.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145097>
- Wang, J., & Wang, S. (2018). Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1502–1517.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.11.059>
- Wang, K., Yin, D., Sun, Z., Wang, Z., & You, S. (2022). Distribution, horizontal transfer and influencing factors of antibiotic resistance genes and antimicrobial mechanism of compost tea. *Journal of Hazardous Materials*, 438, 129395. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2022.129395>

- Wang, L.-L., Jiang, S.-F., Huang, J., & Jiang, H. (2022). Oxygen-doped biochar for the activation of ferrate for the highly efficient degradation of sulfadiazine with a distinct pathway. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108537. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108537>
- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., & Watanabe, T. (1997). Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 388(6641), 431–432. <https://doi.org/10.1038/41233>
- Wang, X., & Liu, L. (2023). The Impacts of Climate Change on the Hydrological Cycle and Water Resource Management. *Water*, 15(13), 2342. <https://doi.org/10.3390/w15132342>
- Wang, Y., Wang, J., Du, B., Wang, Y., Xiong, Y., Yang, Y., & Zhang, X. (2018). Synthesis of hierarchically porous perovskite-carbon aerogel composite catalysts for the rapid degradation of fuchsin basic under microwave irradiation and an insight into probable catalytic mechanism. *Applied Surface Science*, 439, 475–487. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.196>
- Water Cycle Changes. (2023). In *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis* (pp. 1055–1210). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009157896.010>
- Wen, Y., Huang, C.-H., Ashley, D. C., Meyerstein, D., Dionysiou, D. D., Sharma, V. K., & Ma, X. (2022). Visible Light-Induced Catalyst-Free Activation of Peroxydisulfate: Pollutant-Dependent Production of Reactive Species. *Environmental Science & Technology*, 56(4), 2626–2636. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06696>
- Westall, F., & Brack, A. (2018). The Importance of Water for Life. In *Space Science Reviews* (Vol. 214, Issue 2). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s11214-018-0476-7>
- Xia, X., Zhu, F., Li, J., Yang, H., Wei, L., Li, Q., Jiang, J., Zhang, G., & Zhao, Q. (2020a). A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.592056>
- Xia, X., Zhu, F., Li, J., Yang, H., Wei, L., Li, Q., Jiang, J., Zhang, G., & Zhao, Q. (2020b). A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.592056>

- Xia, X., Zhu, F., Li, J., Yang, H., Wei, L., Li, Q., Jiang, J., Zhang, G., & Zhao, Q. (2020c). A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism. *Frontiers in Chemistry*, 8, 592056. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.592056>
- Xia, X., Zhu, F., Li, J., Yang, H., Wei, L., Li, Q., Jiang, J., Zhang, G., & Zhao, Q. (2020d). A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.592056>
- Xiang, S., Dong, H., Li, Y., Xiao, J., Dong, Q., Hou, X., & Chu, D. (2022). A comparative study of activation of peroxymonosulfate and peroxydisulfate by greigite (Fe₃S₄) for the degradation of sulfamethazine in water. *Separation and Purification Technology*, 290, 120873. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120873>
- Xiao, H., Xue, C., Song, P., Li, J., & Wang, Q. (2015). Preparation of porous LaFeO₃ microspheres and their gas-sensing property. *Applied Surface Science*, 337, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.064>
- Xiao, S., Cheng, M., Zhong, H., Liu, Z., Liu, Y., Yang, X., & Liang, Q. (2020). Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123265>
- Xie, Y., Dai, J., & Chen, G. (2020). Feasibility study on applying the iron-activated persulfate system as a pre-treatment process for clofibric acid selective degradation in municipal wastewater. *Science of The Total Environment*, 739, 140020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140020>
- Xu, B., Zhou, J. L., Altaee, A., Ahmed, M. B., Johir, M. A. H., Ren, J., & Li, X. (2020). Improved photocatalysis of perfluorooctanoic acid in water and wastewater by Ga₂O₃/UV system assisted by peroxymonosulfate. *Chemosphere*, 239. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124722>
- Xu, X., Ma, J., Li, W., You, Y., Jiang, Q., Long, P., Liu, K., Mo, T., Jiang, J., Wang, W., Lei, Y., Diao, T., Ruan, S., Wang, X., Guo, H., Chen, W., & Wu, T. (2023). Polycyclic aromatic hydrocarbons exposure and plasma lncRNA signature: A profile and functional analysis. *Science of The Total Environment*, 877, 162932. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162932>
- Xu, Y., & Langford, C. H. (2000). Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under

different light intensity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 133(1–2), 67–71. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00220-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00220-3)

- Xue, W., Chen, X., Liu, H., Li, J., Wen, S., Guo, J., Shi, X., Gao, Y., Wang, R., & Xu, Y. (2024). Activation of persulfate by biochar-supported sulfidized nanoscale zero-valent iron for degradation of ciprofloxacin in aqueous solution: process optimization and degradation pathway. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(7), 10950–10966. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-31931-z>
- Yadav, A. A., Lokhande, A. C., & Lokhande, C. D. (2015). A simple chemical route for synthesis of microrods-like La₂O₃ thin films. *Materials Letters*, 160, 500–502. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.083>
- Yang, C., Hu, W., Liu, J., Han, C., Gao, Q., Mei, A., Zhou, Y., Guo, F., & Han, H. (2024). Achievements, challenges, and future prospects for industrialization of perovskite solar cells. *Light: Science & Applications*, 13(1), 227. <https://doi.org/10.1038/s41377-024-01461-x>
- Yang, D., Yang, Y., & Xia, J. (2021). Hydrological cycle and water resources in a changing world: A review. *Geography and Sustainability*, 2(2), 115–122. <https://doi.org/10.1016/J.GEOSUS.2021.05.003>
- Yang, J., Zhu, M., & Dionysiou, D. D. (2021a). What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? *Water Research*, 189, 116627. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116627>
- Yang, J., Zhu, M., & Dionysiou, D. D. (2021b). What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? *Water Research*, 189, 116627. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116627>
- Yang, L., Bai, X., Shi, J., Du, X., Xu, L., & Jin, P. (2019). Quasi-full-visible-light absorption by D₃₅-TiO₂/g-C₃N₄ for synergistic persulfate activation towards efficient photodegradation of micropollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117759>
- Yang, L., He, L., Xue, J., Ma, Y., Xie, Z., Wu, L., Huang, M., & Zhang, Z. (2020). Persulfate-based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: Review on influences, mechanisms and prospective. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122405. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122405>
- Yang, Q., Ma, Y., Chen, F., Yao, F., Sun, J., Wang, S., Yi, K., Hou, L., Li, X., & Wang, D. (2019a). Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced

- oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122149.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>
- Yang, Q., Ma, Y., Chen, F., Yao, F., Sun, J., Wang, S., Yi, K., Hou, L., Li, X., & Wang, D. (2019b). Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122149.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>
- Yang, W., Wang, G., & Chen, J. (2023). Oxidation of Ceftazidime by Modified Rice Husk Biochar-Activated Persulfate. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(12), 741.
<https://doi.org/10.1007/s11270-023-06760-4>
- Yang, Y., Zhu, J., Zeng, Q., Yan, M., Gao, W., Li, J., Zeng, X., & Zhang, G. (2023). Activation of persulfate by iron-loaded soybean straw biochar for efficient degradation of dye contaminants: Synthesis, performance, and mechanism. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 42(5).
<https://doi.org/10.1002/ep.14190>
- Ye, T., Dong, Z., Zhao, Y., Yu, J., Wang, F., Guo, S., & Zou, Y. (2011). Controllable fabrication of perovskite SrZrO_3 hollow cuboidal nanoshells. *CrystEngComm*, 13(11), 3842–3847. <https://doi.org/10.1039/c1ce05206c>
- Yi, Y., Liu, H., Chu, B., Qin, Z., Dong, L., He, H., Tang, C., Fan, M., & Bin, L. (2019). Catalytic removal NO by CO over $\text{LaNi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ (M = Co, Mn, Cu) perovskite oxide catalysts: Tune surface chemical composition to improve N_2 selectivity. *Chemical Engineering Journal*, 369, 511–521.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.066>
- Yin, Z., Han, M., Hu, Z., Feng, L., Liu, Y., Du, Z., & Zhang, L. (2020). Peroxymonosulfate enhancing visible light photocatalytic degradation of bezafibrate by $\text{Pd/g-C}_3\text{N}_4$ catalysts: The role of sulfate radicals and hydroxyl radicals. *Chemical Engineering Journal*, 390.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124532>
- Zhang, C., Zhao, P., Liu, S., & Yu, K. (2019). Three-dimensionally ordered macroporous perovskite materials for environmental applications. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(9), 1324–1338. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63341-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63341-3)
- Zhang, T., Liu, Y., Zhong, S., & Zhang, L. (2020). AOPs-based remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: Efficiency, influencing factors and environmental impacts. *Chemosphere*, 246, 125726.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.125726>

- Zhang, X., Zhang, M., Liu, H., Gu, J., & Liu, Y. (2019). Environmental sustainability: a pressing challenge to biological sewage treatment processes. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 12, 1–5.
<https://doi.org/10.1016/J.COESH.2019.05.006>
- Zhang, Y., Jiang, S., Qiu, L., Xu, K., Kang, X., & Wang, L. (2022). Performance and mechanism of tea waste biochar in enhancing the removal of tetracycline by peroxodisulfate. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(18), 27595–27605. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18285-6>
- Zhang, Y., Xu, M., Liang, S., Feng, Z., & Zhao, J. (2021a). Mechanism of persulfate activation by biochar for the catalytic degradation of antibiotics: Synergistic effects of environmentally persistent free radicals and the defective structure of biochar. *Science of The Total Environment*, 794, 148707.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148707>
- Zhang, Y., Xu, M., Liang, S., Feng, Z., & Zhao, J. (2021b). Mechanism of persulfate activation by biochar for the catalytic degradation of antibiotics: Synergistic effects of environmentally persistent free radicals and the defective structure of biochar. *Science of The Total Environment*, 794, 148707.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148707>
- Zhang, Y., Xu, M., Liang, S., Feng, Z., & Zhao, J. (2021c). Mechanism of persulfate activation by biochar for the catalytic degradation of antibiotics: Synergistic effects of environmentally persistent free radicals and the defective structure of biochar. *The Science of the Total Environment*, 794, 148707.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148707>
- Zhang, Y., Xu, M., Liang, S., Feng, Z., & Zhao, J. (2021d). Mechanism of persulfate activation by biochar for the catalytic degradation of antibiotics: Synergistic effects of environmentally persistent free radicals and the defective structure of biochar. *The Science of the Total Environment*, 794, 148707.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148707>
- Zhao, Q., Mao, Q., Zhou, Y., Wei, J., Liu, X., Yang, J., Luo, L., Zhang, J., Chen, H., Chen, H., & Tang, L. (2017). Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Chemosphere*, 189, 224–238.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.042>
- Zhou, H., Ying, T., Wang, X., & Liu, J. (2016). Occurrence and preliminary environmental risk assessment of selected pharmaceuticals in the urban rivers, China. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep34928>

- Zhou, M., Chen, J., Zhang, Y., Jiang, M., Xu, S., Liang, Q., & Li, Z. (2020). Shape-controlled synthesis of golf-like, star-like, urchin-like and flower-like SrTiO_3 for highly efficient photocatalytic degradation and H_2 production. *Journal of Alloys and Compounds*, 817. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152796>
- Zhou, S., Hu, Y., Yang, M., Liu, Y., Li, Q., Wang, Y., Gu, G., & Gan, M. (2023). Insights into the mechanism of persulfate activation with carbonated waste metal adsorbed resin for the degradation of 2,4-dichlorophenol. *Environmental Research*, 226, 115639. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115639>
- Zhou, T., Shi, C., Wang, Y., Wang, X., Lei, Z., Liu, X., Wu, J., Luo, F., & Wang, L. (2024). Progress of metal-loaded biochar-activated persulfate for degradation of emerging organic contaminants. *Water Science & Technology*, 90(3), 824–843. <https://doi.org/10.2166/wst.2024.256>
- Zhou, Y., Yuan, C., Wang, S., Zhu, Y., Cheng, S., Yang, X., Yang, Y., Hu, J., He, J., & Li, Q. (2020). Interface-modulated nanocomposites based on polypropylene for high-temperature energy storage. *Energy Storage Materials*, 28, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.03.017>
- Zhu, M., Miao, J., Guan, D., Zhong, Y., Ran, R., Wang, S., Zhou, W., & Shao, Z. (2020). Efficient Wastewater Remediation Enabled by Self-Assembled Perovskite Oxide Heterostructures with Multiple Reaction Pathways. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(15), 6033–6042. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00882>
- Zhu, S., Huang, X., Ma, F., Wang, L., Duan, X., & Wang, S. (2018). Catalytic Removal of Aqueous Contaminants on N-Doped Graphitic Biochars: Inherent Roles of Adsorption and Nonradical Mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 52(15), 8649–8658. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01817>
- Zhu, Y., Liu, Y., Li, P., Zhang, Y., Wang, G., & Zhang, Y. (2021). A comparative study of peroxydisulfate and peroxymonosulfate activation by a transition metal– H_2O_2 system. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(34), 47342–47353. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13982-8>
- Zhuang, Y., Spahr, S., Lutze, H. V., Reith, C. J., Hagemann, N., Paul, A., & Haderlein, S. B. (2024). Persulfate activation by biochar and iron: Effect of chloride on formation of reactive species and transformation of N,N-diethyl-m-toluamide (DEET). *Water Research*, 265, 122267. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122267>

Zrinyi, N., & Pham, A. L.-T. (2017). Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution. *Water Research*, 120, 43–51.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.066>

Τριαντάφυλλος Αλμπάνης. (2006). *Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος* (4η Έκδοση). Παν/μιο Ιωαννίνων.