



«Σχολή Θετικών Επιστημών & Τεχνολογίας »

«Περιβαλλοντική Κατάλυση για Αντιρρύπανση και  
Παραγωγή Καθαρής Ενέργειας»

Διπλωματική Εργασία

«Μετατροπή αγροτικών αποβλήτων σε βιοεξανθράκωμα και  
αξιοποίηση του βιοεξανθρακώματος σε καταλυτικές διεργασίες και  
προσρόφηση για την προστασία του περιβάλλοντος»

«Χαραλαμπία Τσώλη»

Επιβλέπων καθηγητής: «Βάκρος Ιωάννης»

Πάτρα, Μάιος 2026

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία της φοιτήτριας («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.



«Μετατροπή αγροτικών αποβλήτων σε βιοεξανθράκωμα και αξιοποίηση του βιοεξανθρακώματος σε καταλυτικές διεργασίες και προσρόφηση για την προστασία του περιβάλλοντος»

«Χαραλαμπία Τσώλη»

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

«Βάκρος Ιωάννης»

Μέλος ΣΕΠ – ΕΑΠ

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

«Λυκάκης Ιωάννης»

Καθηγητής,

Τμ. Χημείας

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

*Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Βάκρο Ιωάννη για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη συγγραφή της εργασίας καθώς και τον κ. Λυκάκη Ιωάννη για τη συμβολή του στην επίβλεψή της.*

*Ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου για την παρότρυνσή τους και τον σύντροφό μου για τη συμπαράστασή του όλα αυτά τα χρόνια.*

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει τη μετατροπή αγροτικών αποβλήτων σε βιοεξανθράκωμα (biochar) και την αξιοποίησή του σε διεργασίες προσρόφησης και κατάλυσης για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Τα αγροτικά απόβλητα αποτελούν ανανεώσιμη και ευρέως διαθέσιμη βιομάζα, η οποία συχνά παραμένει αναξιοποίητη ή διαχειρίζεται με πρακτικές που επιβαρύνουν το περιβάλλον. Η θερμοχημική μετατροπή τους, κυρίως μέσω πυρόλυσης, προσφέρει τη δυνατότητα παραγωγής βιοεξανθρακώματος, biochar, ενός στερεού ανθρακούχου υλικού του οποίου η επιφανειακή χημεία και η δομή μπορούν να αξιοποιηθούν σε διεργασίες απομάκρυνσης και μετατροπής ρύπων.

Αρχικά παρουσιάζονται οι βασικές κατηγορίες αγροτικών αποβλήτων, οι υφιστάμενες μέθοδοι διαχείρισης και οι κύριες θερμοχημικές διεργασίες παραγωγής biochar. Στη συνέχεια αναλύονται οι βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού του υλικού καθώς και οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του.

Στο πλαίσιο της προσρόφησης εξετάζεται η χρήση του biochar για την απομάκρυνση διαφορετικών κατηγοριών ρύπων, όπως βαρέα μέταλλα, οργανικές ενώσεις, μικροπλαστικά και πτητικές οργανικές ενώσεις. Η ανάλυση δείχνει ότι η απόδοση της προσρόφησης δεν καθορίζεται μόνο από την ειδική επιφάνεια ή την πορώδη δομή αλλά από τον συνδυασμό της επιφανειακής χημείας του υλικού, της φύσης του ρύπου και των συνθηκών του συστήματος. Επιπλέον, η τροποποίηση του biochar μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την προσροφητική του ικανότητα και την εκλεκτικότητά του.

Στη συνέχεια, μελετάται η χρήση του biochar ως καταλυτικού υλικού για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται (α) στη μετεστεροποίηση για παραγωγή βιοντίζελ και (β) στην ενεργοποίηση υπερθεικών για την οξειδωτική αποδόμηση οργανικών ρύπων. Από τα παραδείγματα που εξετάζονται προκύπτει ότι η καταλυτική συμπεριφορά του biochar εξαρτάται από την παρουσία κατάλληλων όξινων, βασικών, μεταλλικών ή ετεροατομικών ενεργών θέσεων, καθώς και από τη σταθερότητα και την ανακυκλωσιμότητα του υλικού.

Συνοψίζοντας, η αξιοποίηση του biochar αναδεικνύεται ως μια προσέγγιση που συνδυάζει την αξιοποίηση αγροτικών αποβλήτων με την παραγωγή λειτουργικών υλικών για διεργασίες απορρύπανσης και καταλυτικής μετατροπής.

## **Abstract**

This thesis examines the conversion of agricultural waste into biochar and its utilization in adsorption and catalytic processes for environmental applications. Agricultural waste represents a renewable and widely available biomass resource, which often remains untapped or is managed through practices with negative environmental impacts. Pyrolysis and other thermochemical processes can transform agricultural waste into biochar, a solid carbonaceous material whose surface and structural properties make it suitable for pollutant removal and catalytic transformation processes.

The main categories of agricultural waste, current management practices and the principal thermochemical processes used for biochar production are first presented. The main characterization techniques and the key physicochemical properties of biochar are then discussed.

Regarding adsorption, this thesis examines the ability of biochar to remove different categories of pollutants, including heavy metals, organic compounds, microplastics and volatile organic compounds. The data illustrate that adsorption efficiency is determined not only by the specific surface area and pore structure of biochar, but also by its surface chemistry, the properties of the target pollutant and the conditions of the system. Biochar modification is also shown to be an important strategy for improving adsorption capacity and selectivity.

The catalytic applications of biochar are also discussed, focusing on transesterification for biodiesel production and persulfate activation for the oxidative degradation of organic pollutants. The examples examined indicate that the catalytic performance of biochar depends on the presence of suitable acidic, basic, metallic or heteroatom-containing active sites, as well as on the stability and recyclability of the material.

Overall, biochar emerges as a promising material that links agricultural waste valorization with the development of functional materials for pollution remediation and catalytic transformation processes.

*Χαραλαμπία Τσώλη, «Μετατροπή αγροτικών αποβλήτων σε βιοεξανθράκωμα και αξιοποίηση του βιοεξανθρακώματος σε καταλυτικές διεργασίες και προσρόφηση για την προστασία του περιβάλλοντος»*

## Περιεχόμενα

|                                                                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b>                                                                                                                 | <b>2</b>  |
| <b>ABSTRACT</b>                                                                                                                 | <b>3</b>  |
| <b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ</b>                                                                                                        | <b>7</b>  |
| <b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ</b>                                                                                                       | <b>7</b>  |
| <b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ</b>                                                                                                        | <b>8</b>  |
| <b>1. ΑΓΡΟΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ</b>                                                                                                     | <b>9</b>  |
| 1.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ                                                                                                | 9         |
| 1.2 ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ                                                         | 10        |
| 1.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ                                                                                           | 11        |
| 1.4 ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ                                                                                | 12        |
| <b>2. ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ–BIOCHAR</b>                                                                                                 | <b>14</b> |
| 2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ                                                                                                    | 14        |
| 2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ                                                                                         | 15        |
| 2.2.1 ΠΥΡΟΛΥΣΗ                                                                                                                  | 16        |
| 2.2.2 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ                                                                                                 | 17        |
| 2.2.3 ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ                                                                                                               | 17        |
| 2.2.4 ΦΡΥΞΗ (TORREFACTION)                                                                                                      | 17        |
| 2.2.5 ΤΑΧΕΙΑ ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ (FLASH CARBONIZATION)                                                                                | 18        |
| 2.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ BIOCHAR                                                                                         | 18        |
| 2.3.1 ΠΟΡΩΔΗΣ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ                                                                                         | 19        |
| 2.3.2 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΦΥΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ                                                           | 19        |
| 2.3.3 ΑΝΟΡΓΑΝΟ ΚΛΑΣΜΑ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΦΟΡΤΙΟ                                                                                    | 20        |
| 2.3.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ                                                                     | 21        |
| 2.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ                                                                                  | 23        |
| 2.4.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ N <sub>2</sub> ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΓΡΟΥ N <sub>2</sub> (BET, BRUNAUER–EMMETT–TELLER) | 24        |
| 2.4.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)                                                                                           | 25        |
| 2.4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (EDS/EDX)                         | 26        |
| 2.4.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER (FTIR)                                                                    | 27        |
| 2.4.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN                                                                                                       | 28        |
| 2.4.6 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA, THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS)                                                                   | 29        |
| 2.4.7 ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΜΑΖΑΣ (PMT, POTENTIOMETRIC MASS TITRATION)                                                    | 30        |

|                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ</b>                                           | <b>31</b> |
| <b>3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΕ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ</b>                                               | <b>33</b> |
| <b>3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ</b>                                                 | <b>33</b> |
| <b>3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ</b>                                  | <b>34</b> |
| <b>3.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ</b>                                                | <b>35</b> |
| 3.3.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟCHAR                                                | 35        |
| 3.3.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ                       | 36        |
| 3.3.3 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ                            | 38        |
| <b>3.4 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</b>                                              | <b>43</b> |
| 3.4.1 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟCHAR ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ                              | 43        |
| 3.4.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΒΙΟCHAR                            | 44        |
| 3.4.3 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ                          | 46        |
| <b>3.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ</b>                                                 | <b>52</b> |
| 3.5.1 ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ                                      | 52        |
| 3.5.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ                                          | 53        |
| 3.5.3 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ                             | 54        |
| <b>3.6 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ (VOCs) ΕΚΤΟΣ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ</b> | <b>56</b> |
| 3.6.1 ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (VOCs) ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ                  | 56        |
| 3.6.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ VOCs ΣΕ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ                                  | 56        |
| 3.6.3 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ VOCs                                       | 57        |
| <b>4. ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ</b>                                                 | <b>59</b> |
| <b>4.1 ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ</b>                                        | <b>59</b> |
| <b>4.2 ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ</b>                                    | <b>60</b> |
| 4.2.1 Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ                                               | 60        |
| 4.2.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ                                   | 62        |
| 4.2.3 ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ                                          | 65        |
| 4.2.4 ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ ΩΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ                                         | 66        |
| 4.2.5 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ                            | 67        |
| 4.2.6 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ ΣΤΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ                  | 69        |
| <b>4.3 ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΩΝ ΓΙΑ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ</b>                    | <b>76</b> |
| 4.3.1 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ                                                            | 76        |
| 4.3.2 ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΩΝ                          | 78        |
| 4.3.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ                        | 80        |
| 4.3.4 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΩΝ                   | 84        |
| 4.3.5 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ           | 86        |
| <b>5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b>                                                   | <b>93</b> |
| <b>5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>                                                              | <b>93</b> |
| <b>5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ</b>                                           | <b>95</b> |

## Κατάλογος Πινάκων

|                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ (ΔΙΑΜΟΡΦΩΘΗΚΕ ΑΠΟ RAVINDRAN AND JAISWAL, 2016) .....                                                                 | 10 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ BIOCHAR ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥΣ (ΔΙΑΜΟΡΦΩΘΗΚΕ ΑΠΟ ΥΑΑΣΗΚΑΑ ET AL., 2020) ..... | 15 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ BIOCHARS ΑΠΟ ΦΛΟΙΟ ΡΥΖΙΟΥ (RH) ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ (ΔΙΑΜΟΡΦΩΘΗΚΕ ΑΠΟ ΑΝΡΑΜΙΟΤΙΣ ET AL., 2021) .....          | 22 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ .....                                                                                 | 39 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ ..                                                                                  | 47 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΜΕ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ (ΔΙΑΜΟΡΦΩΘΗΚΕ ΑΠΟ LI AND LI, 2026) .....                              | 55 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ (ΔΙΑΜΟΡΦΩΘΗΚΕ ΑΠΟ SADEGH ET AL., 2024) .....                               | 58 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ ΣΤΗ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ .....                                                                                          | 69 |
| ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ .....                                                                                   | 87 |

## Κατάλογος Σχημάτων

|                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ΣΧΗΜΑ 2.1 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ BIOCHAR ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΔΟΜΙΚΑ, ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ (VARKOLU ET AL., 2025) .....                       | 24 |
| ΣΧΗΜΑ 2.2 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ XRD ΓΙΑ BIOCHARS ΑΠΟ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΡΙΖΙΔΙΑ ΒΥΝΗΣ (KOTTIS ET AL., 2024) ..                                                                                                 | 25 |
| ΣΧΗΜΑ 2.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ FTIR ΓΙΑ BIOCHAR ΑΠΟ ΦΛΟΙΟ ΡΥΖΙΟΥ (ΑΝΡΑΜΙΟΤΙΣ ET AL., 2021) .....                                                                                                           | 28 |
| ΣΧΗΜΑ 2.4 ΚΑΜΠΥΛΗ TGA BIOCHAR ΑΠΟ ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟ ΕΛΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ TGA (MAGIOGLOU ET AL., 2019). .....                                                                                    | 30 |
| ΣΧΗΜΑ 2.5 ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ (VARKOLU ET AL., 2025) .....                                                                 | 31 |
| ΣΧΗΜΑ 4.1 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΡΙΓΛΥΚΕΡΙΔΙΟΥ ΜΕ ΑΛΚΟΟΛΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΣΤΕΡΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΓΛΥΚΕΡΟΛΗΣ (ΒΑΚΡΟΣ, 2018). .....                            | 61 |
| ΣΧΗΜΑ 4.2 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΜΑΓΕΙΡΙΚΟΥ ΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΔΙΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ COFe/BIOCHAR/CAO (ΧΙΑ ET AL., 2024) .....                            | 75 |
| ΣΧΗΜΑ 4.3 ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΡΟΛΟΥ ΤΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΠΙΜΟΝΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ ΤΟΥ BIOCHAR ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΕΙΔΩΝ (GUPTA ET AL., 2022). ..... | 82 |

## Κατάλογος Εικόνων

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ΕΙΚΟΝΑ 2.1 ΕΙΚΟΝΕΣ SEM BIOCHAR ΑΠΟ ΦΛΟΙΟ ΡΥΖΙΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ EDX (ΑΒΡΑΜΙΟΤΙΣ ΕΤ ΑΛ., 2021) ..... | 27 |
| ΕΙΚΟΝΑ 3.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ .....  | 34 |
| ΕΙΚΟΝΑ 3.2 ΚΥΡΙΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ BIOCHAR.....                      | 45 |
| ΕΙΚΟΝΑ 3.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ BIOCHAR .....                                    | 51 |

## **1. Αγροτικά απόβλητα**

Τα αγροτικά απόβλητα αποτελούν υπολείμματα βιομάζας που προκύπτουν από γεωργικές και κτηνοτροφικές δραστηριότητες. Περιλαμβάνουν φυτικά υπολείμματα καλλιεργειών, παραπροϊόντα επεξεργασίας αγροτικών προϊόντων, καθώς και οργανικά απόβλητα που παράγονται κατά τη συγκομιδή και τη μεταποίηση. Η βιομάζα, ως ανανεώσιμη και ανθρακούχα πρώτη ύλη, θεωρείται η μοναδική ουδέτερη ως προς τον άνθρακα εναλλακτική των ορυκτών καυσίμων, καθώς ο άνθρακας που εκλύεται κατά τη μετατροπή της είχε προηγουμένως δεσμευτεί μέσω της φωτοσύνθεσης (Lee et al., 2017). Για τον λόγο αυτό, η βιομάζα από τα αγροτικά απόβλητα αποτελεί σημαντικό πόρο που μπορεί να βρει εφαρμογή σε πολλούς τομείς, ανάμεσά τους για την παραγωγή ενέργειας και υλικών προστιθέμενης αξίας.

### **1.1 Παραγωγή αγροτικών αποβλήτων**

Η αγροτική δραστηριότητα αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους τομείς παραγωγής βιομάζας παγκοσμίως. Κατά τη συγκομιδή, την επεξεργασία και τη μεταποίηση γεωργικών προϊόντων παράγονται μεγάλες ποσότητες αγροτικών υπολειμμάτων, τα οποία συνίστανται κυρίως σε λιγνοκυτταρινούχα υλικά φυτικής προέλευσης. Τα υπολείμματα αυτά περιλαμβάνουν άχυρο σιτηρών, στελέχη καλαμποκιού και βαμβακιού, φλοιούς ρυζιού, κελύφη φιστικιών, κλαδέματα δένδρων καλλιεργειών και παραπροϊόντα επεξεργασίας αγροτικών προϊόντων (Ravindran and Jaiswal, 2016).

Η σύσταση και οι ιδιότητες των αγροτικών αποβλήτων διαφοροποιούνται ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας, τις κλιματικές συνθήκες και τις γεωργικές πρακτικές. Η λιγνοκυτταρινική βιομάζα, που αποτελεί το κύριο κλάσμα των αγροτικών αποβλήτων, χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε κυτταρίνη (35–50%), ημικυτταρίνη (20–35%) και λιγνίνη (10–25%), ποσοστά που διαφοροποιούνται ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας και τις συνθήκες ανάπτυξης (Ravindran and Jaiswal, 2016). Η σύσταση αυτή επηρεάζει άμεσα τη φυσικοχημική συμπεριφορά της βιομάζας και την καταλληλότητά της για διεργασίες θερμικής ή βιοχημικής μετατροπής.

Σε παγκόσμιο επίπεδο, η παραγωγή γεωργικών υπολειμμάτων εκτιμάται σε αρκετά δισεκατομμύρια τόνους ετησίως, με σημαντικό ποσοστό να προέρχεται από καλλιέργειες σιτηρών, ρυζιού, καλαμποκιού και ελαιούχων φυτών. Παρά τη μεγάλη διαθεσιμότητά τους, σημαντικό μέρος αυτών των υπολειμμάτων δεν αξιοποιείται συστηματικά και συχνά διαχειρίζεται με πρακτικές όπως η ανοιχτή καύση, οι οποίες επιβαρύνουν το περιβάλλον μέσω εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου αλλά και επικίνδυνων υπολειμμάτων όπως διοξίνες και αιωρούμενα σωματίδια (Mohan et al., 2006).

Στην Ελλάδα, η γεωργική παραγωγή αποτελεί βασικό τομέα της οικονομίας, με κυρίαρχες καλλιέργειες την ελιά, τα σιτηρά, το βαμβάκι, το καλαμπόκι και τα αμπέλια. Οι καλλιέργειες αυτές παράγουν σημαντικές ποσότητες αγροτικών παραπροϊόντων, όπως πυρηνόξυλο ελιάς, κλαδέματα ελαιοδέντρων και αμπελιών και άχυρο, τα οποία μπορούν να αποτελέσουν πρώτες ύλες για ενεργειακή αξιοποίηση ή για την παραγωγή ανθρακούχων υλικών υψηλής προστιθέμενης αξίας.

**Πίνακας 1.1 Βασικές κατηγορίες αγροτικών αποβλήτων (διαμορφώθηκε από Ravindran and Jaiswal, 2016)**

| Κατηγορία αγροτικών αποβλήτων                 | Ενδεικτικά παραδείγματα                                                                            | Προέλευση                                      |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Υπολείμματα καλλιεργειών                      | Άχυρο σιτηρών, στελέχη καλαμποκιού, στελέχη βαμβακιού                                              | Συγκομιδή γεωργικών καλλιεργειών               |
| Δενδρώδη υπολείμματα                          | Κλαδέματα ελιάς, αμπελιού και άλλων δενδρωδών καλλιεργειών                                         | Κλάδευση και καλλιεργητικές εργασίες           |
| Παραπροϊόντα επεξεργασίας αγροτικών προϊόντων | Φλοιοί ρυζιού, κελύφη φιστικιών, πυρηνόξυλο ελιάς, απόβλητα από χυμοποίηση (φλοίδες, πούλπα κ.λπ.) | Επεξεργασία και μεταποίηση αγροτικών προϊόντων |

## 1.2 Υφιστάμενες μέθοδοι διαχείρισης και αξιοποίησης αγροτικών αποβλήτων

Η διαχείριση των αγροτικών αποβλήτων σε πολλές περιοχές του κόσμου εξακολουθεί να βασίζεται σε παραδοσιακές πρακτικές διάθεσης, οι οποίες συχνά δεν αξιοποιούν ενεργειακά ή υλικά τη βιομάζα. Μία από τις συνηθέστερες μεθόδους είναι η ανοιχτή καύση των γεωργικών υπολειμμάτων στο πεδίο μετά τη συγκομιδή, με στόχο τη γρήγορη απομάκρυνσή

τους και την προετοιμασία του εδάφους για την επόμενη καλλιεργητική περίοδο. Παρότι η πρακτική αυτή είναι απλή και χαμηλού κόστους, συνδέεται με σημαντικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) και αιωρούμενων σωματιδίων, συμβάλλοντας στην ατμοσφαιρική ρύπανση και στην κλιματική αλλαγή (Mohan et al., 2006).

Επιπλέον, σε αρκετές περιπτώσεις τα αγροτικά υπολείμματα απορρίπτονται ανεξέλεγκτα ή παραμένουν στο έδαφος χωρίς οργανωμένη διαχείριση. Αν και η παραμονή φυτικών υπολειμμάτων στο έδαφος μπορεί, υπό προϋποθέσεις, να συμβάλει στη διατήρηση της οργανικής ουσίας, η έλλειψη κατάλληλης διαχείρισης οδηγεί συχνά στην υποβάθμιση ενός ανανεώσιμου πόρου που θα μπορούσε να αξιοποιηθεί σε διεργασίες παραγωγής ενέργειας ή λειτουργικών ανθρακούχων υλικών. Η απουσία συστηματικών μεθόδων αξιοποίησης οδηγεί στην απώλεια ενός σημαντικού ανανεώσιμου πόρου, ο οποίος θα μπορούσε να αξιοποιηθεί για περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές (Kambo and Dutta, 2015).

Η ανάγκη για ορθολογική διαχείριση των αγροτικών αποβλήτων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη εναλλακτικών τεχνολογιών αξιοποίησης, οι οποίες επιτρέπουν τη μετατροπή της βιομάζας σε χρήσιμα προϊόντα. Οι διεργασίες αυτές επιτρέπουν όχι μόνο τη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των αποβλήτων, αλλά και τη μετατροπή τους σε προϊόντα με προστιθέμενη αξία.

### **1.3 Βιολογικές διεργασίες αξιοποίησης**

Οι βιολογικές διεργασίες αξιοποίησης αγροτικών αποβλήτων βασίζονται στη μικροβιακή αποδόμηση της οργανικής ύλης με στόχο την παραγωγή ενέργειας ή σταθεροποιημένων προϊόντων που μπορούν να αξιοποιηθούν στο περιβάλλον και στο έδαφος. Στις σημαντικότερες από αυτές περιλαμβάνονται η αναερόβια χώνευση και η κομποστοποίηση, οι οποίες εφαρμόζονται ευρέως στην επεξεργασία οργανικών αποβλήτων και υπολειμμάτων βιομάζας (Yaashikaa et al., 2020).

Η αναερόβια χώνευση (Anaerobic Digestion, AD) αποτελεί διεργασία κατά την οποία η οργανική ύλη αποδομείται απουσία οξυγόνου μέσω διαδοχικών σταδίων, που περιλαμβάνουν την υδρόλυση, την οξεογένεση, την ακετογένεση και τη μεθανογένεση (Kothari et al., 2014).

Κατά τη διεργασία αυτή παράγεται βιοαέριο πλούσιο σε μεθάνιο, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί για παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ το υπόλειμμα της διεργασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό (Mata-Alvarez et al., 2014).

Η κομποστοποίηση αποτελεί αερόβια βιολογική διεργασία ελεγχόμενης οξείδωσης της οργανικής ύλης κατά την οποία τα οργανικά απόβλητα μετατρέπονται σε σταθερό προϊόν πλούσιο σε χουμικές ουσίες. Η αποτελεσματικότητα της κομποστοποίησης εξαρτάται από παραμέτρους όπως η υγρασία, ο λόγος C/N, ο αερισμός και η θερμοκρασία, οι οποίες επηρεάζουν τη μικροβιακή δραστηριότητα και τον ρυθμό αποδόμησης (Bernal et al., 2009). Σε αντίθεση με την αναερόβια χώνευση, η κομποστοποίηση δεν παράγει άμεσα ενεργειακό καύσιμο, αλλά οδηγεί κυρίως στη σταθεροποίηση της οργανικής ύλης και στη βελτίωση των εδαφικών ιδιοτήτων.

#### **1.4 Θερμοχημικές διεργασίες αξιοποίησης βιομάζας**

Οι θερμοχημικές διεργασίες αποτελούν βασική κατηγορία τεχνολογιών αξιοποίησης της βιομάζας, κατά τις οποίες τα οργανικά υλικά μετατρέπονται με τη δράση της θερμότητας σε στερεά, υγρά ή αέρια προϊόντα. Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν κυρίως την καύση, την αεριοποίηση, την πυρόλυση, καθώς και άλλες τεχνολογίες όπως η υδροθερμική ανθρακοποίηση και η φρύξη (torrefaction). Οι τεχνολογίες αυτές βασίζονται στη θερμική μετατροπή της οργανικής ύλης υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και περιβάλλοντος αντίδρασης.

Η καύση αποτελεί την απλούστερη μορφή θερμοχημικής αξιοποίησης και πραγματοποιείται παρουσία περίσσειας οξυγόνου, με κύριο στόχο την παραγωγή θερμικής ενέργειας από τη βιομάζα. Αντίθετα, η αεριοποίηση πραγματοποιείται με περιορισμένη παρουσία οξειδωτικού μέσου και οδηγεί κυρίως στην παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas), το οποίο αποτελείται από CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> (Yaashikaa et al., 2020). Παράλληλα, άλλες θερμοχημικές τεχνολογίες, όπως η υδροθερμική ανθρακοποίηση και η φρύξη, εφαρμόζονται για τη μετατροπή της βιομάζας σε στερεά ανθρακούχα προϊόντα ή για τη βελτίωση των θερμοχημικών ιδιοτήτων της πρώτης ύλης (Cha et al., 2016). Οι διεργασίες αυτές γίνονται σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, ή φτωχές σε οξυγόνο ατμόσφαιρας, και μετρίως υψηλές

θερμοκρασίες (200 – 300 °C) και αποσκοπούν στην αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας της βιομάζας.

Τέλος, η πυρόλυση λαμβάνει χώρα απουσία οξυγόνου και οδηγεί στην παραγωγή στερεού ανθρακούχου υλικού, υγρού κλάσματος και αερίων προϊόντων. Μεταξύ των θερμοχημικών τεχνολογιών αξιοποίησης βιομάζας, η πυρόλυση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς συνδέεται άμεσα με την παραγωγή βιοεξανθρακώματος (biochar), το οποίο έχει προσελκύσει σημαντικό ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και των πολλαπλών εφαρμογών του. Στη συνέχεια της παρούσας εργασίας εξετάζεται αναλυτικά το biochar.

## **2. Βιοεξανθράκωμα–Biochar**

### **2.1 Ορισμός βιοεξανθρακώματος**

Το βιοεξανθράκωμα (biochar) είναι ένα στερεό ανθρακούχο υλικό που παράγεται από τη θερμοχημική κατεργασία της βιομάζας σε συνθήκες περιορισμένης παροχής οξυγόνου. Κατά τη διεργασία αυτή, η οργανική ύλη μετατρέπεται σε ένα σταθερό στερεό προϊόν, του οποίου το κύριο συστατικό είναι ο άνθρακας, ενώ παράλληλα περιέχονται υδρογόνο, οξυγόνο, τέφρα και μικρές ποσότητες άλλων στοιχείων. Το biochar διακρίνεται από άλλα στερεά υπολείμματα καύσης επειδή προκύπτει από διεργασίες ενανθράκωσης της βιομάζας και παρουσιάζει ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες που σχετίζονται με τη δομή και τη σύστασή του (Cha et al., 2016).

Επιπλέον, το biochar θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικό υλικό στο πλαίσιο της αξιοποίησης αποβλήτων βιομάζας, καθώς μπορεί να παραχθεί από ένα ευρύ φάσμα πρώτων υλών, όπως γεωργικά υπολείμματα, δασική βιομάζα, οργανικά απόβλητα και ζωικά κατάλοιπα. Για το λόγο αυτό, έχει προσελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Ο συνδυασμός της σταθερότητας του ανθρακούχου σκελετού, της ανεπτυγμένης επιφάνειας και της παρουσίας λειτουργικών ομάδων το καθιστά κατάλληλο για πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως η χρήση του ως προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση ρύπων και η αξιοποίησή του ως καταλυτικού ή υποστηρικτικού υλικού σε τεχνικές επεξεργασίας υδάτων (Yaashikaa et al., 2020).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι ιδιότητες του biochar δεν είναι σταθερές, αλλά εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την πρώτη ύλη και από τις συνθήκες παραγωγής του. Συνεπώς, υλικά που παράγονται από διαφορετικά είδη βιομάζας ή υπό διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους παραμονής μπορούν να εμφανίζουν σημαντικές διαφορές ως προς την πορώδη δομή, την ειδική επιφάνεια, τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες και την περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι καθοριστικά, επειδή συνδέονται άμεσα με τη συμπεριφορά του biochar σε εφαρμογές όπως η προσρόφηση ρύπων και η καταλυτική δράση σε διάφορες διεργασίες.

## 2.2 Μέθοδοι παρασκευής βιοεξανθρακώματος

Η παραγωγή biochar πραγματοποιείται κυρίως με θερμοχημικές διεργασίες μετατροπής της βιομάζας. Οι πιο συνήθεις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό είναι η πυρόλυση, η υδροθερμική ανθρακοποίηση, η αεριοποίηση, η φρύξη (torrefaction) και η ταχεία ανθρακοποίηση (flash carbonization). Μια σύντομη περιγραφή και σύγκριση των προηγούμενων διεργασιών παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1. Αξίζει να σημειωθεί ότι το biochar μπορεί να θεωρηθεί και το ίδιο απόβλητο οπότε η αξιοποίησή του είναι σημαντική και εμπίπτει στις αρχές της κυκλικής οικονομίας. Μπορεί να θεωρηθεί απόβλητο επειδή οι προηγούμενες θερμοχημικές διεργασίες έχουν ως κύριο σκοπό να μετατρέψουν τη βιομάζα σε καύσιμα. Επικεντρώνοντας την προσοχή στο biochar, η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής, καθώς και των συνθηκών λειτουργίας, είναι ιδιαίτερα σημαντική, επειδή επηρεάζει τόσο την απόδοση της διεργασίας όσο και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του προϊόντος (Yaashikaa et al., 2020).

**Πίνακας 2.1 Συγκριτική παρουσίαση των βασικών θερμοχημικών τεχνικών παρασκευής biochar και των συνθηκών λειτουργίας τους (διαμορφώθηκε από Yaashikaa et al., 2020)**

| Τεχνική                   | Θερμοκρασία (°C)                   | Χρόνος παραμονής                   | Απόδοση biochar (%)     | Απόδοση βιοελαίου (%)   | Παραγωγή syngas (%)     |
|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Πυρόλυση                  | 300–700 (αργή) / 500–1000 (ταχεία) | Ώρες–ημέρες (αργή) / <2 s (ταχεία) | 35 (αργή) / 12 (ταχεία) | 30 (αργή) / 75 (ταχεία) | 35 (αργή) / 13 (ταχεία) |
| Υδροθερμική ανθρακοποίηση | 180–300                            | 1–16 h                             | 50–80                   | 5–20                    | 2–5                     |
| Αεριοποίηση               | 750–900                            | 10–20 s                            | 10                      | 5                       | 85                      |
| Φρύξη                     | 290                                | 10–60 min                          | 80                      | 0                       | 20                      |
| Ταχεία ανθρακοποίηση      | 300–600                            | <30 min                            | 37                      | –                       | –                       |

### 2.2.1 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι η θερμική αποσύνθεση οργανικών υλικών σε περιβάλλον χωρίς οξυγόνο και πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασίες 250–900 °C. Κατά τη διεργασία αυτή, τα λιγνοκυτταρινούχα συστατικά της βιομάζας, δηλαδή η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη, υφίστανται θερμική αποδόμηση μέσω αντιδράσεων αποπολυμερισμού, κατακερματισμού και διασταυρούμενης σύνδεσης, με αποτέλεσμα την παραγωγή στερεού προϊόντος, υγρού κλάσματος και αέριων προϊόντων. Η πυρόλυση αποτελεί τη συχνότερα χρησιμοποιούμενη μέθοδο παραγωγής biochar και η απόδοση της διεργασίας επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία, τον χρόνο παραμονής, τον ρυθμό θέρμανσης και το είδος της βιομάζας.

Η απόδοση της πυρόλυσης εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη φύση της πρώτης ύλης και από τις συνθήκες λειτουργίας. Η θερμοκρασία θεωρείται η σημαντικότερη λειτουργική παράμετρος, καθώς με την αύξησή της μειώνεται γενικά η απόδοση σε biochar και αυξάνεται η παραγωγή αερίου σύνθεσης.

Η ταχεία πυρόλυση αποτελεί θερμοχημική διεργασία που στοχεύει κυρίως στην παραγωγή υγρού κλάσματος. Πραγματοποιείται με πολύ υψηλό ρυθμό θέρμανσης, μεγαλύτερο από 100 °C/min, με πολύ μικρό χρόνο παραμονής των ατμών, συνήθως 0.5–2 s, και σε μέτριες θερμοκρασίες της τάξης των 400–600 °C. Υπό αυτές τις συνθήκες αυξάνεται η παραγωγή bio-oil, ενώ η απόδοση σε biochar είναι μικρότερη σε σχέση με την αργή πυρόλυση (Yaashikaa et al., 2020).

Η αργή πυρόλυση χαρακτηρίζεται από χαμηλό ρυθμό θέρμανσης, περίπου 5–7 °C/min, και από μεγάλο χρόνο παραμονής, που συνήθως υπερβαίνει τη μία ώρα. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει υψηλότερη απόδοση σε στερεό προϊόν σε σύγκριση με άλλες μεθόδους πυρόλυσης, γι' αυτό και χρησιμοποιείται συχνά όταν ο κύριος στόχος είναι η παραγωγή biochar. Ο λόγος γι' αυτό είναι ότι η αύξηση του χρόνου παραμονής δίνει τον απαραίτητο χρόνο στις πτητικές ουσίες που απελευθερώνονται να αντιδράσουν ξανά μεταξύ τους και με το στερεό υπόλειμμα μέσω δευτερογενών αντιδράσεων που οδηγούν στην επαναπόθεση άνθρακα πάνω στο στερεό, αυξάνοντας την ποσότητα του biochar. Επίσης, συχνά στη γρήγορη πυρόλυση η βιομάζα είναι είτε με τη μορφή σκόνης είτε σε πιο λεπτά σωματίδια γεγονός που βοηθά στην παραγωγή bio-oil, σε αντίθεση με τα πιο μεγάλα τεμαχίδια βιομάζας που χρησιμοποιούνται στην αργή πυρόλυση.

### **2.2.2 Υδροθερμική ανθρακοποίηση**

Η υδροθερμική ανθρακοποίηση αποτελεί θερμοχημική διεργασία που εφαρμόζεται κυρίως σε βιομάζες με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία. Στη διεργασία αυτή, η βιομάζα αναμιγνύεται με νερό και τοποθετείται σε κλειστό αντιδραστήρα, όπου θερμαίνεται υπό πίεση, ώστε το νερό να παραμένει σε υγρή φάση σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C. Σε θερμοκρασίες μικρότερες των 250 °C, η διεργασία οδηγεί κυρίως στην παραγωγή στερεού ανθρακούχου προϊόντος (hydrochar). Σε υψηλότερα θερμοκρασιακά εύρη μπορούν να σχηματιστούν κυρίως υγρά ή αέρια προϊόντα. Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά του υλικού είναι η θερμοκρασία, η πίεση, ο χρόνος παραμονής και ο λόγος νερού προς βιομάζα (Cha et al., 2016).

### **2.2.3 Αεριοποίηση**

Η αεριοποίηση είναι θερμοχημική διεργασία που πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες και οδηγεί κυρίως στην παραγωγή αερίων καυσίμων προϊόντων. Σε σύγκριση με την πυρόλυση και την υδροθερμική ανθρακοποίηση, η απόδοση της αεριοποίησης σε στερεό ανθρακούχο υπόλειμμα είναι σαφώς χαμηλότερη, καθώς το μεγαλύτερο μέρος της βιομάζας μετατρέπεται σε αέριο κλάσμα. Για τον λόγο αυτό, η αεριοποίηση δεν αποτελεί την κύρια επιλογή όταν ο στόχος είναι η μεγιστοποίηση της παραγωγής biochar αλλά παραμένει σημαντική διεργασία θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας (Yaashikaa et al., 2020).

### **2.2.4 Φρύξη (torrefaction)**

Η φρύξη είναι μία ήπια θερμική κατεργασία της βιομάζας, η οποία πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως 200–300 °C. Κατά τη διεργασία αυτή απομακρύνονται η υγρασία, μέρος του διοξειδίου του άνθρακα και οξυγονωμένες ενώσεις της βιομάζας, ενώ παράλληλα λαμβάνει χώρα αποπολυμερισμός των μεγάλων πολυσακχαριδικών αλυσίδων. Το στερεό προϊόν που προκύπτει είναι περισσότερο υδρόφοβο και παρουσιάζει χαμηλότερο λόγο O/C σε σχέση με την αρχική βιομάζα. Η φρύξη μελετάται συνήθως ως μέθοδος βελτίωσης των θερμοχημικών ιδιοτήτων της βιομάζας, ιδιαίτερα πριν από περαιτέρω αξιοποίησή της σε καύση, αεριοποίηση ή συνκαύση (Cha et al., 2016).

### **2.2.5 Ταχεία ανθρακοποίηση (Flash carbonization)**

Η ταχεία ανθρακοποίηση (flash carbonization) αποτελεί επίσης τεχνική θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας. Στη διεργασία αυτή αναφλέγεται στιγμιαία ένα στρώμα βιομάζας υπό υψηλή πίεση, συνήθως 1–2 MPa, με αποτέλεσμα τη μετατροπή της σε αέρια και στερεά προϊόντα. Οι συνθήκες λειτουργίας περιλαμβάνουν θερμοκρασίες περίπου 300–600 °C και χρόνους αντίδρασης μικρότερους από 30 min. Παρότι έχουν αναφερθεί αποδόσεις στερεού προϊόντος της τάξης του 40%, η διαθέσιμη βιβλιογραφία για την εφαρμογή της flash carbonization στην παραγωγή biochar παραμένει πιο περιορισμένη σε σχέση με άλλες τεχνικές (Cha et al., 2016).

## **2.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά biochar**

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του biochar αποτελούν βασικό παράγοντα για την αξιολόγηση και την αξιοποίησή του σε διαφορετικές εφαρμογές. Το biochar χαρακτηρίζεται γενικά από υψηλή ειδική επιφάνεια, ανεπτυγμένη πορώδη δομή με ιεραρχικά δομημένους πόρους (hierarchical structure), παρουσία επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, μεταβλητό pH και σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς το ανόργανο κλάσμα και την περιεκτικότητα σε άνθρακα. Οι ιδιότητες αυτές δεν είναι σταθερές, αλλά επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την πρώτη ύλη της βιομάζας και από τις συνθήκες παρασκευής, κυρίως από τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Για τον λόγο αυτό, biochars που προέρχονται από διαφορετικά είδη βιομάζας ή έχουν παρασκευαστεί σε διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη μπορεί να εμφανίζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς τη δομή και τη χημική τους φύση (Tomczyk et al., 2020).

Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες που καθορίζουν τη συμπεριφορά του biochar είναι η πορώδης δομή και η ειδική επιφάνεια, η χημική φύση της επιφάνειας και οι λειτουργικές ομάδες, καθώς και το ανόργανο κλάσμα και το επιφανειακό φορτίο του υλικού. Οι ιδιότητες αυτές συνδέονται άμεσα με τη δυνατότητα του biochar να αλληλεπιδρά με μόρια ή ιόντα, να προσροφά ρύπους ή να λειτουργεί ως καταλυτικό υλικό ή ως φορέας για στηριγμένους καταλύτες. Επομένως, η μελέτη τους είναι απαραίτητη για την κατανόηση της συνολικής συμπεριφοράς του biochar και της καταλληλότητάς του για συγκεκριμένες εφαρμογές (Xiong et al., 2017).

### **2.3.1 Πορώδης δομή και ειδική επιφάνεια**

Η πορώδης δομή και η ειδική επιφάνεια αποτελούν από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του biochar, καθώς σχετίζονται άμεσα με τη δυνατότητα πρόσβασης μορίων στην επιφάνειά του και με τη συνολική δραστηριότητά του. Η δημιουργία πόρων στο biochar συνδέεται με τη θερμική αποδόμηση των οργανικών συστατικών της βιομάζας και με την απομάκρυνση πτητικών ουσιών κατά την πυρόλυση. Κατά συνέπεια, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την πορώδη δομή και την ειδική επιφάνεια του biochar, αν και η επίδραση αυτή εξαρτάται και από το είδος της πρώτης ύλης. Σε πολλές περιπτώσεις, η αύξηση της θερμοκρασίας συνδέεται με ανάπτυξη της πορώδους δομής και αύξηση της προσβάσιμης επιφάνειας, λόγω απομάκρυνσης πτητικών συστατικών και μεταβολών στη δομή του υλικού (Tomczyk et al., 2020).

Η σημασία αυτής της ιδιότητας φαίνεται και από το γεγονός ότι το biochar μπορεί να εμφανίζει πολύ διαφορετικά χαρακτηριστικά ανάλογα με την πρώτη ύλη και τις συνθήκες παρασκευής. Σε biochar από πυρηνόξυλο ελιάς, για παράδειγμα, η ειδική επιφάνεια προσδιορίστηκε στα 50 m<sup>2</sup>/g, ενώ η μικροπορώδης επιφάνεια που υπολογίστηκε με τη μέθοδο t-plot ήταν 44 m<sup>2</sup>/g. Η κατανομή μεγέθους πόρων έδειξε την παρουσία μικροπόρων με διάμετρο περίπου 2 nm, καθώς και μεγαλύτερων πόρων με μέση διάμετρο άνω των 160 nm. Τα δεδομένα αυτά δείχνουν ότι η πορώδης δομή του biochar δεν περιορίζεται σε μία μόνο κατηγορία πόρων, αλλά μπορεί να είναι ιεραρχικά δομημένη και να περιλαμβάνει διαφορετικά μεγέθη, τα οποία επηρεάζουν τη δυνατότητα πρόσβασης των μορίων στην εσωτερική επιφάνεια και τη συμπεριφορά του σε διεργασίες προσρόφησης και κατάλυσης (Magioglou et al., 2019).

### **2.3.2 Επιφανειακές λειτουργικές ομάδες και χημική φύση της επιφάνειας**

Η χημική φύση της επιφάνειας του biochar αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ιδιότητές του, καθώς επηρεάζει άμεσα τον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρά με ιόντα, οργανικά μόρια και οξειδωτικά μέσα. Η επιφάνειά του δεν αποτελείται αποκλειστικά από άνθρακα, αλλά φέρει διάφορες λειτουργικές ομάδες, κυρίως οξυγονούχες, όπως υδροξυλομάδες, καρβοξυλικές και καρβονυλικές ομάδες, καθώς και αρωματικές δομές διαφορετικού βαθμού οργάνωσης. Η κατανομή και η σχετική αφθονία αυτών των ομάδων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την πρώτη ύλη και από τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Γενικά, τα biochars που

παράγονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες διατηρούν περισσότερες οξυγονούχες επιφανειακές ομάδες και εμφανίζουν πιο πολικό και υδρόφιλο χαρακτήρα, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η επιφάνεια γίνεται περισσότερο αρωματική, υδρόφοβη και λιγότερο πλούσια σε λειτουργικές ομάδες λόγω αφυδάτωσης και από-οξυγόνωσης της βιομάζας (Tomeczyk et al., 2020).

Η σημασία αυτής της ιδιότητας φαίνεται χαρακτηριστικά σε biochars που παρασκευάστηκαν από υπολείμματα καφέ σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συνοδεύεται από μείωση των οξυγονούχων επιφανειακών ομάδων και ταυτόχρονα από αύξηση του λόγου C/O, γεγονός που δείχνει ότι η θερμική κατεργασία οδηγεί σε επιφάνεια λιγότερο πολική και περισσότερο οργανωμένη ως προς την ανθρακούχο φάση (Giannakopoulos et al., 2022).

Επίσης σε biochars από ριζίδια βύνης έπειτα από κατεργασία με υπερθειικό νάτριο παρατηρήθηκε ουσιαστική μεταβολή των επιφανειακών ομάδων. Συγκεκριμένα, επιφανειακές ομάδες  $-C-C$  και  $-C-O$ , μπορούν να οξειδωθούν σε  $-C=O$  και μη οξυγονούχες ομάδες που περιέχουν θείο (S), οξειδώνονται σε ομάδες  $-SO_3(H)$ . Σύμφωνα με τη μελέτη, οι μη οξειδωμένες ομάδες C, είναι ευνοϊκές για την απόδοση του biochar ως καταλύτη σε αντιδράσεις οξείδωσης οργανικών ρύπων μέσω της ενεργοποίησης των υπερθειικών ιόντων ενώ οι ομάδες  $C=O$  έχουν αρνητική επίδραση και μπορούν να θεωρηθούν υπεύθυνες για την παρατηρούμενη απενεργοποίηση του biochar. Γενικά, επισημαίνεται ότι δεν είναι μόνο η συνολική περιεκτικότητα της επιφάνειας σε οξυγόνο που επηρεάζει την απόδοση αλλά και η μορφή με την οποία το οξυγόνο είναι ενσωματωμένο στις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες (Ntzoufra et al., 2021).

### **2.3.3 Ανόργανο κλάσμα και επιφανειακό φορτίο**

Μία ακόμη σημαντική φυσικοχημική ιδιότητα του biochar είναι το ανόργανο κλάσμα του, δηλαδή τα ορυκτά και τα μεταλλικά στοιχεία που παραμένουν στο στερεό προϊόν μετά την πυρόλυση ως οξείδια ή ανθρακικά άλατα γνωστά και ως τέφρα. Η παρουσία τέφρας και ανόργανων συστατικών επηρεάζει τη χημική συμπεριφορά του biochar, καθώς συνδέεται με την οξύτητα ή βασικότητα της επιφάνειας, το pH και το σημείο μηδενικού φορτίου του υλικού. Κατά συνέπεια, το ανόργανο κλάσμα δεν αποτελεί δευτερεύον χαρακτηριστικό, αλλά βασικό μέρος της συνολικής φυσικοχημικής ταυτότητας του biochar, το οποίο μπορεί να

επηρεάσει ουσιαστικά τον τρόπο αλληλεπίδρασής του με ιόντα και ρύπους σε υδατικά συστήματα (Tomczyk et al., 2020).

Η επίδραση του ανόργανου κλάσματος φαίνεται χαρακτηριστικά στη μελέτη Ntaflou and Vakros (2020) για biochars από ριζίδια βύνης, όπου ο συνδυασμός θερμοσταθμικής ανάλυσης και ποτεντιομετρικών τιτλοδοτήσεων μάζας έδειξε ότι διαφορετικές κατεργασίες του biochar μεταβάλλουν το ανόργανο κλάσμα και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Συγκεκριμένα, στο αρχικό biochar, προσδιορίστηκε σημείο μηδενικού φορτίου (pzc) με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση μάζας ίσο με 8.2, τιμή σχετικά υψηλή, η οποία αποδόθηκε στην υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης αλλά και στην παρουσία σημαντικού ανόργανου κλάσματος με βασικό χαρακτήρα, όπως ανθρακικά άλατα και οξείδια μετάλλων. Μετά από κατεργασία με NaOH, το pzc αυξήθηκε ακόμη περισσότερο και έφθασε το 9.5, γεγονός που συνδέθηκε με την εναπόθεση Na<sub>2</sub>O στην επιφάνεια και με την ενίσχυση του βασικού χαρακτήρα του υλικού. Αντίθετα, η κατεργασία με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> οδήγησε σε πολύ χαμηλή τιμή pzc, μικρότερη από 2.5, καθώς η όξινη επεξεργασία απομάκρυνε τα ανόργανα συστατικά της επιφάνειας και ταυτόχρονα δημιούργησε όξινες επιφανειακές ομάδες -SO<sub>3</sub>H, οι οποίες παρέμειναν προσδεδεμένες στο υλικό ακόμη και μετά την έκπλυση. Η κατεργασία με νερό δεν είχε την ίδια επίδραση καθώς απομακρύνθηκε μόνο μέρος των ανόργανων συστατικών χωρίς να μεταβληθεί τόσο έντονα ο επιφανειακός χαρακτήρας με pzc 7.2 (Ntaflou and Vakros, 2020). Ταυτόχρονα κάθε μια κατεργασία μεταβάλλει το ανόργανο κλάσμα του biochar με χαρακτηριστικό παράδειγμα την σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση του μετά από όξινη κατεργασία.

Το παράδειγμα αυτό δείχνει ότι οι μετακατεργασίες μπορούν να αλλάξουν το ανόργανο κλάσμα του biochar, το σημείο μηδενικού φορτίου και την οξεοβασική συμπεριφορά της επιφάνειάς του.

### **2.3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες**

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του biochar συνδέονται άμεσα με τον τρόπο παρασκευής του. Η θερμοκρασία πυρόλυσης επηρεάζει σημαντικά την ειδική επιφάνεια, τη μικροπορώδη δομή, την αναλογία ανόργανων συστατικών και το επιφανειακό φορτίο του υλικού. Ενδεικτικά, σε biochars από φλοιό ρυζιού έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδηγεί σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας, της μικροπορώδους επιφάνειας και του σημείου

μηδενικού φορτίου, γεγονός που δείχνει ότι το τελικό υλικό έχει πιο αναπτυγμένη δομή και λιγότερο όξινη επιφάνεια, όπως φαίνεται στον πίνακα 2.2 (Avramiotis et al., 2021).

Επιπλέον, οι κατεργασίες μετά την πυρόλυση, όπως η ενεργοποίηση με KOH ή η όξινη κατεργασία, μπορούν να μεταβάλουν σημαντικά τα χαρακτηριστικά του biochar. Η ενεργοποίηση με KOH αυξάνει την πορώδη δομή και την ειδική επιφάνεια, ενώ μπορεί να οδηγήσει και στον σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων στην επιφάνεια του υλικού. Αντίστοιχα, όξινη κατεργασία μπορεί να απομακρύνει μεταλλικά κατάλοιπα και να τροποποιήσει τη χημική σύσταση της επιφάνειας (Giannakopoulos et al., 2022).

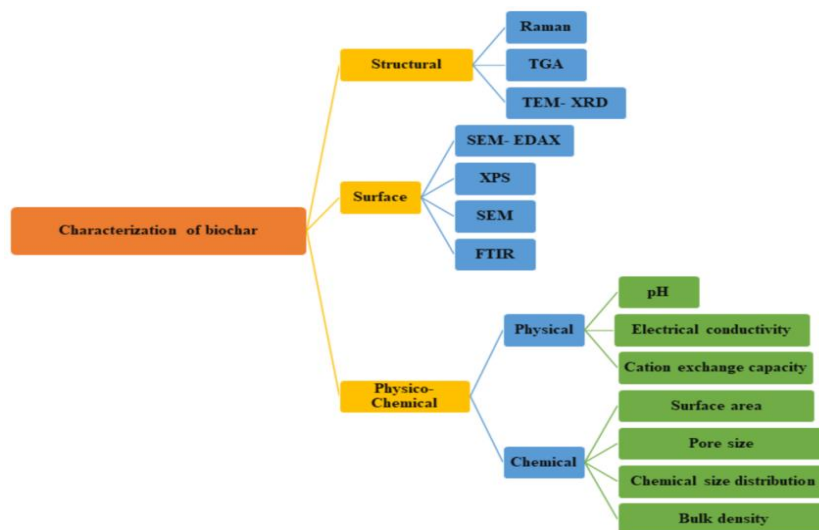
Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του biochar δεν μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητες από την πρώτη ύλη, τη θερμοκρασία πυρόλυσης και τις πιθανές μετακατεργασίες. Για τον λόγο αυτό, η μελέτη και ο χαρακτηρισμός τους δίνουν απαραίτητα δεδομένα, προκειμένου να κατανοηθεί η συμπεριφορά του biochar σε εφαρμογές προσρόφησης και κατάλυσης.

**Πίνακας 2.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά biochars από φλοιό ρυζιού (RH) σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης (διαμορφώθηκε από Avramiotis et al., 2021)**

| Δείγμα | Θερμοκρασία<br>πυρόλυσης<br>(°C) | Ειδική<br>επιφάνεια<br>BET, SSA<br>(m <sup>2</sup> /g) | Μικροπορώδης<br>επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g) | Όγκος<br>πόρων<br>(mL/g) | Ανόργανο<br>κλάσμα από<br>TGA (%) | PZC (σημείο<br>μηδενικού<br>φορτίου) |
|--------|----------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| RHB400 | 400                              | 44.5                                                   | 28.7                                          | 0.08                     | 34                                | 3.6                                  |
| RHB550 | 550                              | 262                                                    | 65                                            | 0.15                     | 42                                | 6.3                                  |
| RHB700 | 700                              | 231                                                    | 177                                           | 0.15                     | 47                                | 7.4                                  |
| RHB850 | 850                              | 334                                                    | 231                                           | 0.18                     | 57                                | 7.8                                  |

## **2.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού του βιοεξανθρακώματος**

Ο χαρακτηρισμός του biochar περιλαμβάνει τη μελέτη της δομής, της επιφανειακής χημείας και των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων, οι οποίες καθορίζουν τη συμπεριφορά του ως προσροφητικού και καταλυτικού υλικού. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες αναλυτικές τεχνικές, μέσω των οποίων προσδιορίζονται η ειδική επιφάνεια και η πορώδης δομή, η μορφολογία της επιφάνειας, η στοιχειακή σύσταση, οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, η ανθρακούχος και ανόργανη φάση, η θερμική σταθερότητα και το επιφανειακό φορτίο του υλικού. Στις σημαντικότερες από αυτές περιλαμβάνονται η μέτρηση ειδικής επιφάνειας μέσω προσρόφησης  $N_2$  σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και υπολογισμό με τη μέθοδο BET, η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDS/EDX), η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), η φασματοσκοπία Raman, η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση μάζας (PMT) (Varkolu et al., 2025).



Σχήμα 2.1 Σχηματική ταξινόμηση των βασικών τεχνικών χαρακτηρισμού του biochar ως προς τα δομικά, επιφανειακά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (Varkolu et al., 2025)

#### 2.4.1 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας με προσρόφηση N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία υγρού N<sub>2</sub> (BET, Brunauer–Emmett–Teller)

Η μέθοδος BET χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας στερεών υλικών μέσω ισόθερων προσρόφησης N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία υγρού N<sub>2</sub>. Από τα δεδομένα της προσρόφησης υπολογίζεται η συνολική ειδική επιφάνεια του υλικού, ενώ με συμπληρωματικές επεξεργασίες, όπως η μέθοδος t-plot και η μέθοδος BJH, μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για τη μικροπορώδη επιφάνεια και την κατανομή μεγέθους πόρων. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για το biochar επειδή η ειδική επιφάνεια και η πορώδης δομή του επηρεάζουν άμεσα την προσροφητική και καταλυτική του συμπεριφορά.

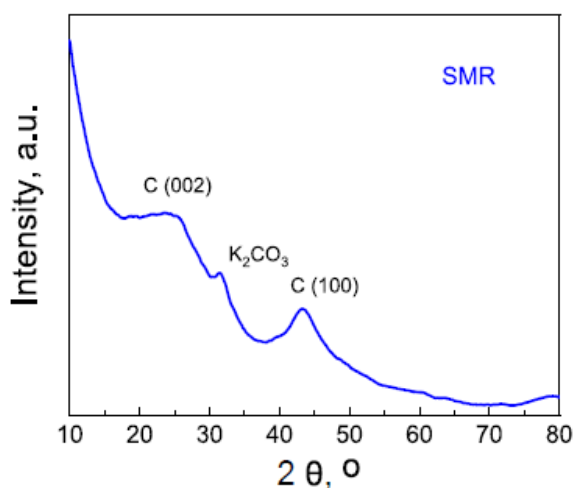
Η τεχνική χρησιμοποιήθηκε χαρακτηριστικά στη μελέτη των Ntaflou and Vakros (2020), για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής biochars από ριζίδια βύνης. Χαρακτηριστικά, η μέθοδος BET έδειξε ότι το αρχικό biochar παρουσίαζε ειδική επιφάνεια 100 m<sup>2</sup>/g και μικροπορώδη επιφάνεια 58 m<sup>2</sup>/g, ενώ έπειτα από μετακατεργασία οι τιμές αυτές αυξήθηκαν σημαντικά. Ειδικότερα, η κατεργασία με NaOH οδήγησε σε ειδική επιφάνεια 362 m<sup>2</sup>/g και μικροπορώδη επιφάνεια 175 m<sup>2</sup>/g, η κατεργασία με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε 428 m<sup>2</sup>/g και 190 m<sup>2</sup>/g αντίστοιχα, ενώ η κατεργασία με νερό έδωσε 308 m<sup>2</sup>/g και 142 m<sup>2</sup>/g. Παράλληλα, από την κατανομή μεγέθους πόρων φάνηκε ότι τα υλικά παρουσίαζαν πόρους σε περισσότερες από μία περιοχές μεγέθους, γεγονός που δείχνει ότι η προσρόφησης N<sub>2</sub> σε

θερμοκρασία υγρού N<sub>2</sub>, σε συνδυασμό με συμπληρωματικές επεξεργασίες των ισόθερμων, δεν αποδίδει μόνο μία τιμή ειδικής επιφάνειας αλλά πιο ολοκληρωμένη εικόνα της πορώδους δομής του biochar (Ntaflou and Vakros, 2020).

#### 2.4.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X χρησιμοποιείται για τη μελέτη της δομής του biochar και για τον εντοπισμό τόσο της ανθρακούχου φάσης όσο και των ανόργανων κρυσταλλικών συστατικών του. Μέσω της τεχνικής αυτής μπορούν να αναγνωριστούν χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν σε λιγότερο ή περισσότερο οργανωμένες μορφές άνθρακα, αλλά και σε φάσεις όπως ανθρακικά άλατα, οξείδια ή άλλα ανόργανα κατάλοιπα. Για τον λόγο αυτό, η XRD είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στον χαρακτηρισμό του biochar, καθώς επιτρέπει τη διάκριση ανάμεσα στην ανθρακούχο δομή και στο ανόργανο κλάσμα του δείγματος (Yaashikaa et al., 2020).

Τα διαγράμματα XRD μπορεί να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για την δομή της οργανικής φάσης και τον υβριδισμό της. Τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά είναι υπεύθυνα για την ηλεκτρική αγωγιμότητα που θα παρουσιάσει η ανθρακούχα δομή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το διάγραμμα XRD biochars από ριζίδια βύνης, SMR, που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.2 που ακολουθεί.



**Σχήμα 2.2** Διάγραμμα XRD για biochars από χρησιμοποιημένα ριζίδια βύνης (Kottis et al., 2024)

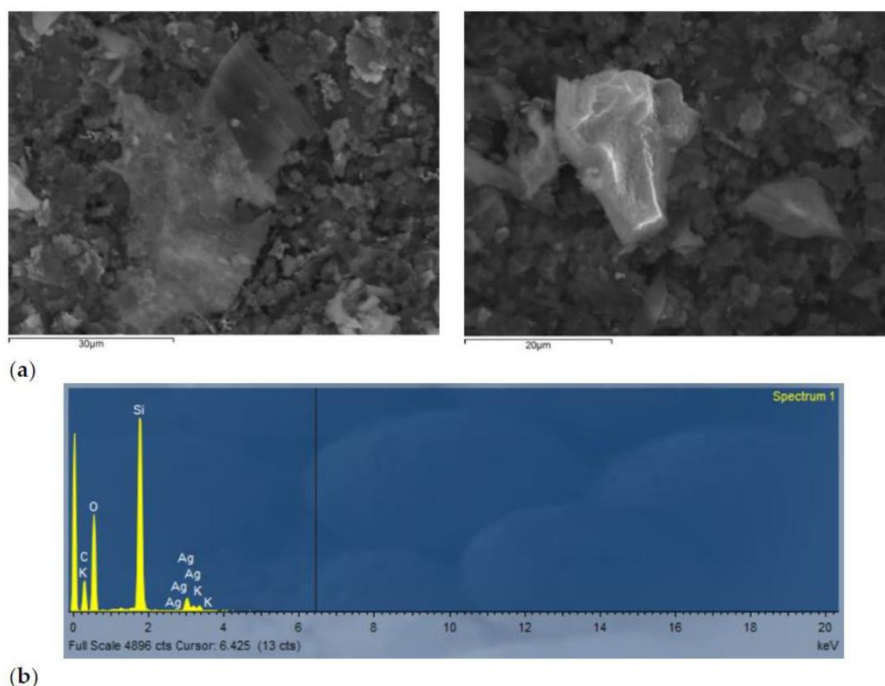
Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2 υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές κορυφές της ανθρακούχας φάσης. Η πρώτη κορυφή περίπου στις 23,5° αντιστοιχεί στη φάση C(002) με περισσότερη άμορφη γραφιτική φάση ενώ η δεύτερη κορυφή στις 42° αντιστοιχεί στη φάση C(100) με

υβριδισμό  $sp^2$  που σχετίζεται με την ηλεκτρική αγωγιμότητα του biochar (Kottis et al., 2024). Επομένως, η μέθοδος XRD δεν χρησιμοποιείται μόνο για την αναγνώριση ανόργανων κρυσταλλικών φάσεων αλλά μπορεί να εκτιμήσει και χαρακτηριστικά της ανθρακούχου δομής.

#### **2.4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDS/EDX)**

Η συνδυασμένη τεχνική SEM–EDS/EDX χρησιμοποιείται για τον μορφολογικό και στοιχειακό χαρακτηρισμό του biochar. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) επιτρέπει την παρατήρηση της επιφάνειας του υλικού και παρέχει πληροφορίες για τη μορφολογία του, όπως η τραχύτητα, οι ρωγμές, τα συσσωματώματα και η γενική εξωτερική δομή του. Παράλληλα, η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX), η οποία εφαρμόζεται στο ίδιο σύστημα, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης της επιλεγμένης περιοχής της επιφάνειας.

Η τεχνική χρησιμοποιήθηκε για ανάλυση σε biochars από φλοιό ρυζιού και οι εικόνες SEM χρησιμοποιήθηκαν για την παρατήρηση της επιφάνειας όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1 που ακολουθεί. Συγκεκριμένα, οι εικόνες SEM έδειξαν ότι στην επιφάνεια του υλικού διακρίνονται σημαντικές ποσότητες ανόργανων φάσεων, οι οποίες καλύπτουν εν μέρει την οργανική φάση. Η οργανική φάση εμφανίζεται άμορφη, ενώ η ανόργανη μπορεί να είναι είτε άμορφη είτε κρυσταλλική, με κρυσταλλίτες διαφορετικών διαστάσεων. Η ανάλυση EDX έδειξε ότι το biochar αποτελείται κυρίως από άνθρακα και οξυγόνο, με ατομικές συγκεντρώσεις 66.5% και 28.5%, αντίστοιχα, ενώ ανιχνεύθηκαν πυρίτιο, μαγνήσιο και κάλιο, με ατομικές συγκεντρώσεις 4.86%, 0.04% και 0.10%. Επομένως, η συνδυασμένη χρήση SEM–EDX επιτρέπει την παρατήρηση της επιφανειακής μορφολογίας του biochar και τη συσχέτισή της με τη στοιχειακή σύσταση και την παρουσία ανόργανων συστατικών στην επιφάνειά του (Avramiotis et al., 2021).



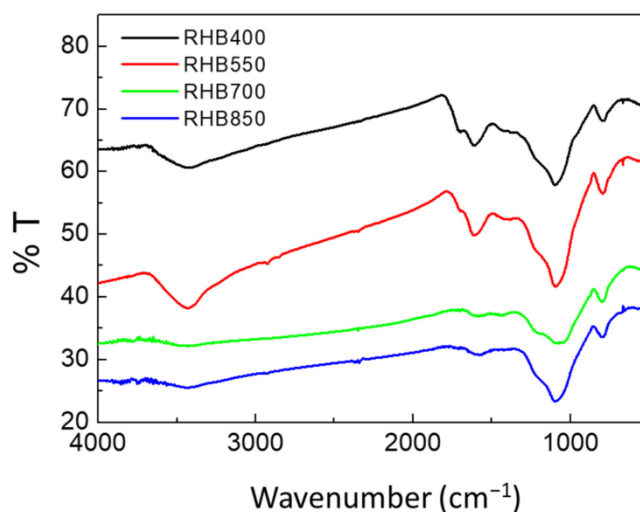
Εικόνα 2.1 Εικόνες SEM biochar από φλοιό ρυζιού και ανάλυση EDX (Avramiotis et al., 2021)

#### 2.4.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία FTIR χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων του biochar. Μέσω της τεχνικής αυτής καταγράφονται χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης στην περιοχή του υπερύθρου, οι οποίες αντιστοιχούν σε συγκεκριμένους χημικούς δεσμούς και ομάδες, όπως υδροξυλομάδες, καρβονυλικές ομάδες, δεσμοί C–O και αρωματικές δομές άνθρακα. Για τον λόγο αυτό, η FTIR αποτελεί βασική τεχνική χαρακτηρισμού του biochar καθώς επιτρέπει τη μελέτη της χημικής φύσης της επιφάνειάς του και των ομάδων που σχετίζονται με τη συμπεριφορά του σε διεργασίες προσρόφησης και κατάλυσης (Yaashikaa et al., 2020).

Για παράδειγμα, σε biochar από φλοιό ρυζιού, η φασματοσκοπία FTIR εξέτασε τον τρόπο που η μεταβολή της θερμοκρασίας πυρόλυσης επηρεάζει την χημεία της επιφάνειας. Ειδικότερα, στο σχήμα 2.3 διακρίνεται η κορυφή περίπου στα  $3400\text{ cm}^{-1}$ , που αποδόθηκε σε ομάδες –OH και σε προσροφημένα μόρια νερού, ενώ η μείωση της έντασής της σε υψηλότερες θερμοκρασίες υποδηλώνει απομάκρυνση οξυγονούχων ειδών κατά την πυρόλυση. Η κορυφή περίπου στα  $1090\text{ cm}^{-1}$  αποδόθηκε σε συμμετρική τάση δεσμών C–O, ενώ η κορυφή στα  $1712\text{ cm}^{-1}$  συνδέθηκε με ομάδες C=O. Παράλληλα, η κορυφή γύρω στα

1600  $\text{cm}^{-1}$  αποδόθηκε σε δεσμούς C=C, δηλαδή σε περισσότερο αρωματικές δομές του ανθρακούχου σκελετού. Η απουσία έντονων κορυφών πάνω από τα 3000  $\text{cm}^{-1}$ , που αντιστοιχούν σε τάσεις δεσμών C-H, αποτελεί ένδειξη αρωματικής φάσης φτωχής σε υδρογόνο. Συνεπώς, η φασματοσκοπία FTIR αποτελεί ιδιαίτερα χρήσιμη τεχνική για την ποιοτική αποτύπωση των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων του biochar και για την παρακολούθηση των χημικών μεταβολών που επιφέρει η πυρόλυση (Avramiotis et al., 2021).



**Σχήμα 2.3** Διάγραμμα FTIR για biochar από φλοιό ρυζιού (Avramiotis et al., 2021)

#### 2.4.5 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται για τη μελέτη της δομής της ανθρακούχου φάσης του biochar. Μέσω της τεχνικής αυτής μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για τον βαθμό οργάνωσης του άνθρακα, την παρουσία αρωματικών δομών και τη σχέση μεταξύ περισσότερο διατεταγμένων και περισσότερο άμορφων περιοχών του υλικού. Για τον λόγο αυτό, η φασματοσκοπία Raman αποτελεί ιδιαίτερα χρήσιμη τεχνική χαρακτηρισμού του biochar, καθώς επιτρέπει την εκτίμηση της δομής του ανθρακούχου σκελετού του και συμπληρώνει τις πληροφορίες που προκύπτουν από τεχνικές όπως η FTIR και η XRD (Yaashikaa et al., 2020).

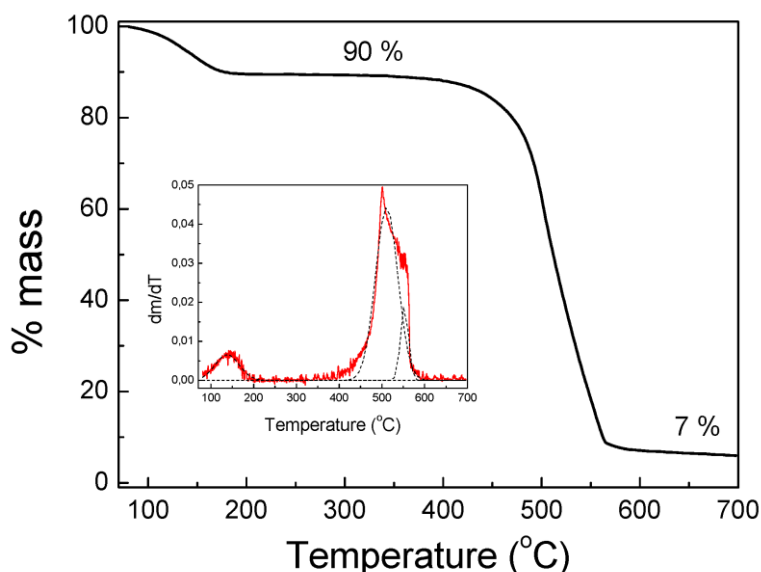
Η δυνατότητα της τεχνικής να αποδίδει τέτοιου είδους πληροφορίες φαίνεται σε biochar από φλοιό ρυζιού, όπου η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για να εκτιμηθεί η δομή του άνθρακα και η επίδραση της θερμικής κατεργασίας στην οργάνωση της ανθρακούχου φάσης.

Με τον τρόπο αυτό, η τεχνική συνέβαλε στην καλύτερη κατανόηση της δομής του υλικού και της σχέσης της με τις φυσικοχημικές ιδιότητές του (Nikolaou et al., 2020).

#### **2.4.6 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA, Thermogravimetric Analysis)**

Η θερμοσταθμική ανάλυση TGA χρησιμοποιείται για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας του biochar και για την παρακολούθηση της μεταβολής της μάζας του σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Μέσω της τεχνικής αυτής μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για την απομάκρυνση υγρασίας, την αποδόμηση του οργανικού κλάσματος, την παρουσία πτητικών συστατικών και το ποσοστό του ανόργανου υπολείμματος που παραμένει μετά τη θέρμανση. Η TGA αποτελεί χρήσιμη τεχνική χαρακτηρισμού του biochar καθώς επιτρέπει την εκτίμηση της θερμικής του συμπεριφοράς και της σχετικής σταθερότητάς του.

Για παράδειγμα σε biochar από πυρηνόξυλο ελιάς, η TGA χρησιμοποιήθηκε για να διακριθούν τα διαφορετικά στάδια απώλειας μάζας κατά τη θέρμανση και να εκτιμηθεί το ανόργανο υπόλειμμα του υλικού. Η TGA καμπύλη έδειξε αρχικά σημαντική απώλεια μάζας, περίπου 10%, ήδη από τους 100 °C, η οποία αποδόθηκε σε προσροφημένο νερό και υγρασία. Στη συνέχεια, μεταξύ 450 και 600 °C παρατηρήθηκε σχεδόν πλήρης καύση του biochar, ενώ στο τέλος παρέμεινε μικρό υπόλειμμα περίπου 7%, το οποίο αντιστοιχούσε στο ανόργανο κλάσμα του υλικού. Παράλληλα, η διαφορική καμπύλη της TGA υπέδειξε ότι η ανθρακούχος φάση ήταν σχετικά ομοιογενής. Με τον τρόπο αυτό, η τεχνική συνέβαλε τόσο στην αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας του biochar όσο και στην κατανόηση της σύστασής του ως προς το οργανικό και το ανόργανο κλάσμα (Magioglou et al., 2019).



Σχήμα 2.4 Καμπύλη TGA biochar από πυρηνόξυλο ελιάς και διαφορική καμπύλη TGA (Magioglou et al., 2019).

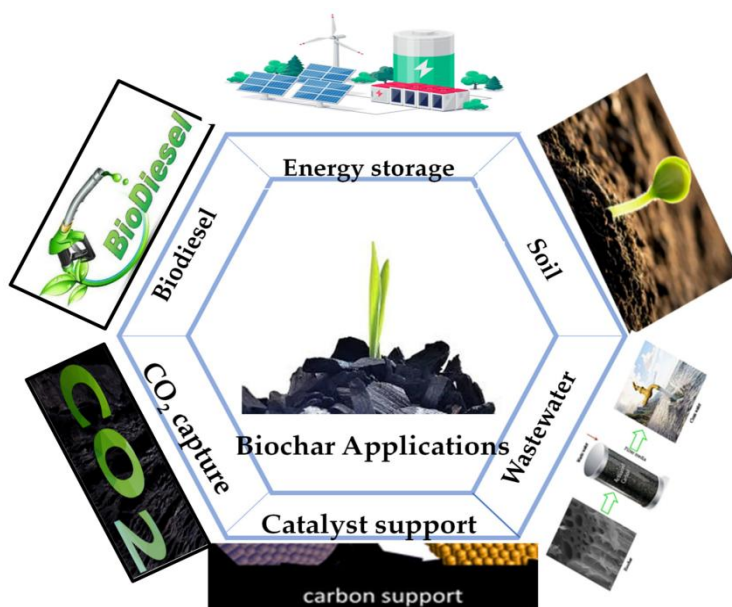
#### 2.4.7 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση μάζας (PMT, Potentiometric Mass Titration)

Η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση μάζας (PMT, Potentiometric Mass Titration) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της όξεοβασικής συμπεριφοράς του biochar και για τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου (pzc). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, το pzc αντιστοιχεί στο pH στο οποίο το συνολικό φορτίο της επιφάνειας είναι μηδενικό και προσδιορίζεται από το σημείο τομής της καμπύλης τιτλοδότησης του αιωρήματος του στερεού με την αντίστοιχη καμπύλη ενός τυφλού διαλύματος (απουσία στερεού). Για τον λόγο αυτό, η PMT αποτελεί ιδιαίτερα χρήσιμη τεχνική χαρακτηρισμού του biochar καθώς δίνει πληροφορίες για το επιφανειακό του φορτίο και κατά συνέπεια για τον τρόπο με τον οποίο μπορεί να αλληλεπιδρά με ιόντα και ρύπους σε υδατικά συστήματα.

Η τεχνική χρησιμοποιήθηκε σε biochar από φλοιό ρυζιού, όπου έδειξε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδηγεί σε μετατόπιση του pzc προς υψηλότερες τιμές. Το εύρημα αυτό συνδέθηκε με την απομάκρυνση οξυγονούχων επιφανειακών ειδών, όπως φαινολικές και καρβοξυλικές ομάδες και δείχνει ότι η τεχνική μπορεί να αποτυπώσει τις μεταβολές της επιφανειακής οξύτητας του biochar σε συνάρτηση με τις συνθήκες παρασκευής του (Avramiotis et al., 2021).

## 2.5 Εφαρμογές του βιοεξανθρακώματος

Το biochar έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς δεν αποτελεί απλώς ένα στερεό προϊόν θερμοχημικής επεξεργασίας της βιομάζας, αλλά ένα υλικό με ευρύ φάσμα δυνατοτήτων αξιοποίησης. Η πορώδης δομή του, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η παρουσία επιφανειακών λειτουργικών ομάδων και η σχετική χημική του σταθερότητα επιτρέπουν την αξιοποίησή του σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, καθώς έχει μελετηθεί ως καταλυτικό υλικό, ως υλικό βελτίωσης εδάφους, στην επεξεργασία νερού, στη δέσμευση άνθρακα και σε ενεργειακές εφαρμογές (Varkolu et al., 2025).



Σχήμα 2.5 Ενδεικτικές εφαρμογές του βιοεξανθρακώματος σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές διεργασίες (Varkolu et al., 2025)

Μία από τις βασικές κατευθύνσεις αξιοποίησής του αφορά εφαρμογές σχετικές με το έδαφος και γενικότερα τη διαχείριση φυσικών πόρων. Η προσθήκη biochar στο έδαφος έχει συνδεθεί με βελτίωση ορισμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων, όπως η συγκράτηση υγρασίας και η διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων, ενώ παράλληλα η σταθερότητα της ανθρακούχου φάσης του έχει οδηγήσει στη συσχέτισή του με στρατηγικές δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα. Με τον τρόπο αυτό, το biochar δεν αξιοποιείται μόνο ως υλικό βελτίωσης του εδάφους, αλλά και ως υλικό με ευρύτερη περιβαλλοντική σημασία (Cha et al., 2016).

Παράλληλα, το biochar έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης, κυρίως λόγω της ικανότητάς του να αλληλεπιδρά με οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Η δυνατότητα αυτή το καθιστά χρήσιμο σε διεργασίες επεξεργασίας νερού και αποβλήτων, αλλά και σε πιο σύνθετες περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπου απαιτείται υλικό με ανεπτυγμένη επιφάνεια και χημικά ενεργή δομή. Στην ίδια λογική εντάσσεται και η χρήση του ως καταλυτικού υλικού ή ως υποστηρίγματος καταλύτη, καθώς η ανθρακούχος φύση και η επιφάνειά του επιτρέπουν την αξιοποίησή του σε διεργασίες μετατροπής και αποδόμησης χημικών ενώσεων (Xiong et al., 2017).

Πέρα όμως από τις περιβαλλοντικές χρήσεις, το biochar έχει μελετηθεί και ως υλικό με τεχνολογικό και ενεργειακό ενδιαφέρον. Η δομή και η σύστασή του έχουν επιτρέψει την αξιοποίησή του σε εφαρμογές όπως υλικά ηλεκτροδίων, συστήματα αποθήκευσης ενέργειας και άλλες διεργασίες όπου απαιτούνται πορώδη ανθρακούχα υλικά με λειτουργική επιφάνεια. Παρά το ευρύ φάσμα εφαρμογών, στην παρούσα διπλωματική το ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως σε δύο κατευθύνσεις αξιοποίησης του biochar, δηλαδή στη χρήση του ως προσροφητικού και ως καταλυτικού υλικού.

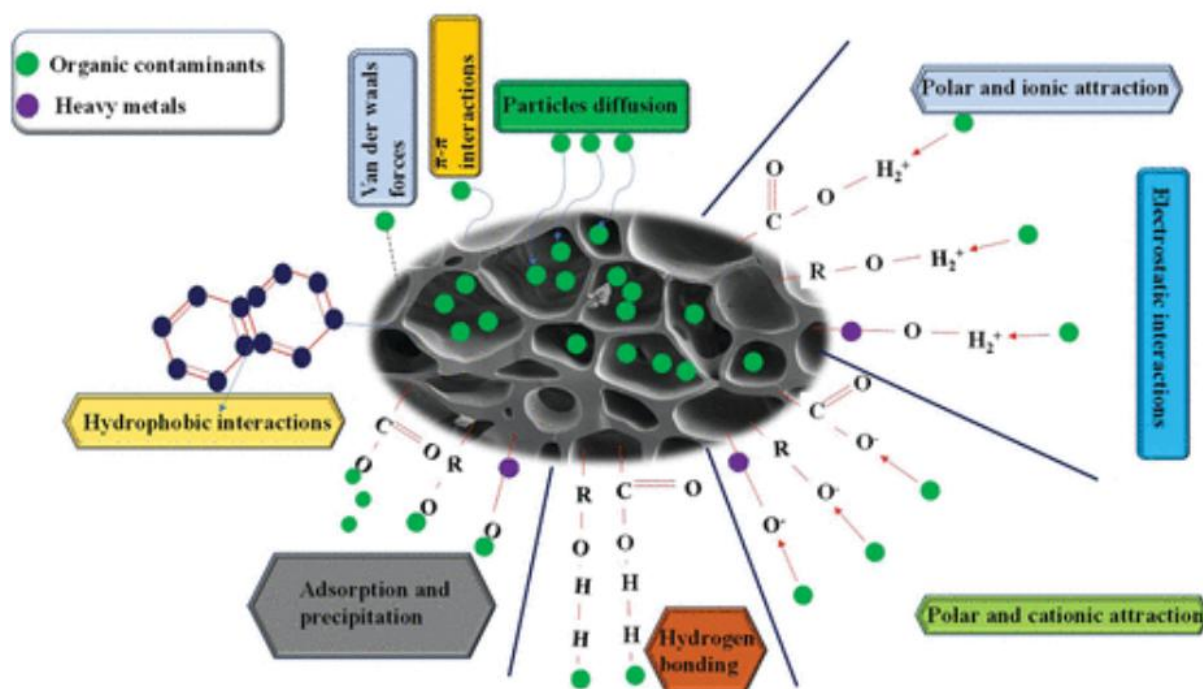
### **3. Προσρόφηση με βιοεξανθράκωμα**

#### **3.1 Γενικά για την προσρόφηση**

Η προσρόφηση αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους απομάκρυνσης ρύπων κυρίως από υδατικά συστήματα λόγω της απλότητας και της ευελιξίας της διεργασίας. Βασίζεται στη συγκράτηση ρύπων στην επιφάνεια στερεού υλικού, με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης τους στο υδάτινο μέσο. Στο πλαίσιο αυτό, το biochar έχει μελετηθεί, ως εναλλακτικό βιώσιμο υλικό, για να αντικαταστήσει συμβατικά προσροφητικά μέσα όπως ο ενεργός άνθρακας.

Η προσροφητική ικανότητα του biochar συνδέεται κυρίως με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, όπως η πορώδης δομή, η ειδική επιφάνεια, η επιφανειακή χημεία και η παρουσία λειτουργικών ομάδων. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθορίζουν τον αριθμό και τη φύση των διαθέσιμων ενεργών θέσεων προσρόφησης και κατά συνέπεια την ποσότητα του ρύπου που μπορεί να συγκρατηθεί στην επιφάνεια του υλικού. Παράλληλα, επηρεάζουν τον τρόπο με τον οποίο το biochar αλληλεπιδρά με τους προς απομάκρυνση ρύπους. Επιπλέον, η απόδοση του biochar μπορεί να ενισχυθεί μέσω φυσικής ή χημικής τροποποίησης, η οποία μεταβάλλει τη δομή των πόρων και την επιφανειακή χημεία του υλικού, βελτιώνοντας την προσροφητική του συμπεριφορά (Choudhury et al., 2025).

Το biochar έχει διερευνηθεί εκτενώς για την απομάκρυνση διαφορετικών κατηγοριών ρύπων από υδατικά συστήματα, όπως βαρέα μέταλλα, οργανικές ενώσεις και μικροπλαστικά, ενώ έχει επίσης μελετηθεί και η εφαρμογή του στην προσρόφηση πτητικών οργανικών ενώσεων εκτός υδατικού περιβάλλοντος. Οι βασικοί μηχανισμοί μέσω των οποίων το biochar μπορεί να συμβάλει στην απομάκρυνση ανόργανων και οργανικών ρύπων από υδατικά συστήματα παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1 Μηχανισμοί απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων με βιοεξανθράκωμα

### 3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση

Η απόδοση της προσρόφησης με biochar εξαρτάται από ένα σύνολο παραμέτρων που σχετίζονται τόσο με τα χαρακτηριστικά του ίδιου του προσροφητικού υλικού αλλά και του ρύπου, όσο και με τις συνθήκες του συστήματος. Η κατανόηση αυτών των παραμέτρων είναι σημαντική γιατί δίνεται η δυνατότητα ρύθμισης τους προκειμένου να μεταβάλλουμε την ποσότητα του προσροφημένου ρύπου και να την μεγιστοποιήσουμε. Μεταξύ των σημαντικότερων παραμέτρων περιλαμβάνονται το pH του διαλύματος, η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής, η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, η ποσότητα του προσροφητικού και η παρουσία συνυπαρχόντων ιόντων ή άλλων διαλυμένων ουσιών. Παράλληλα, καθοριστική είναι και η φύση του biochar, κυρίως μέσω των επιφανειακών ομάδων που αναπτύσσονται στην επιφάνειά του. Αυτές με τη σειρά τους ελέγχονται μέσα από σειρά παραμέτρων κατά την παρασκευή του biochar. Ενδεικτικά, παράγοντες όπως η πρώτη ύλη, η θερμοκρασία πυρόλυσης, η ατμόσφαιρα και ο χρόνος πυρόλυσης καθορίζουν φυσικοχημικές παραμέτρους

όπως η ειδική επιφάνεια, η πορώδης δομή και η παρουσία επιφανειακών λειτουργικών ομάδων. Οι ιδιότητες αυτές επηρεάζουν άμεσα τη διαθεσιμότητα των ενεργών θέσεων προσρόφησης και την ένταση των αλληλεπιδράσεων με τον εκάστοτε ρύπο.

Το pH αποτελεί μία από τις κρίσιμότερες παραμέτρους επειδή επηρεάζει τόσο τη χημική μορφή του ρύπου όσο και την επιφανειακή φόρτιση του biochar. Η θερμοκρασία μπορεί επίσης να μεταβάλει την προσροφητική συμπεριφορά, επηρεάζοντας την ταχύτητα και την έκταση της διεργασίας, ενώ ο χρόνος επαφής οδηγεί σε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία (Ahmed et al., 2024). Αντίστοιχα, η αρχική συγκέντρωση του ρύπου και η ποσότητα του προσροφητικού καθορίζουν τον βαθμό κάλυψης των διαθέσιμων θέσεων και το συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης. Η παρουσία άλλων ιόντων ή διαλυμένων συστατικών μπορεί να οδηγήσει σε ανταγωνισμό για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης ή να τροποποιήσει τη χημεία του συστήματος, επηρεάζοντας τελικά την αποτελεσματικότητα της διεργασίας.

### **3.3 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων**

#### **3.3.1 Βαρέα μέταλλα και χρήση biochar**

Η παρουσία βαρέων μετάλλων σε υδατικά συστήματα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα ρύπανσης καθώς τα στοιχεία αυτά δεν βιοαποικοδομούνται, μπορούν να συσσωρευθούν στους οργανισμούς και να μεταφερθούν μέσω της τροφικής αλυσίδας, προκαλώντας σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον. Μεταξύ των συχνότερων και πλέον επικίνδυνων μετάλλων που ανιχνεύονται σε υδατικά απόβλητα περιλαμβάνονται το κάδμιο, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το χρώμιο, ο χαλκός, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος, τα οποία συνδέονται κυρίως με βιομηχανικές δραστηριότητες, μεταλλουργικές διεργασίες, επιμεταλλώσεις, εξορύξεις και γεωργικές απορροές (Mei et al., 2025).

Για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό έχουν εφαρμοστεί διάφορες τεχνολογίες, όπως η χημική καθίζηση, η ιοντοανταλλαγή, ο διαχωρισμός με μεμβράνες και οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι. Ωστόσο, πολλές από αυτές συνοδεύονται από αυξημένο

λειτουργικό κόστος, υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις ή δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων. Η προσρόφηση έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως απλούστερη και οικονομικότερη μέθοδος, ενώ το biochar έχει αναδειχθεί σε υποσχόμενο προσροφητικό υλικό λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής του, της πορώδους δομής του και της παρουσίας επιφανειακών λειτουργικών ομάδων που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με μεταλλικά ιόντα. Ωστόσο, το μη τροποποιημένο biochar συχνά εμφανίζει περιορισμένη προσροφητική απόδοση και χαμηλότερη εκλεκτικότητα, γεγονός που έχει οδηγήσει σε αυξανόμενο ενδιαφέρον για την τροποποίησή του με στόχο τη βελτίωση της συμπεριφοράς του έναντι των βαρέων μετάλλων (Liu and Zhang, 2022).

Η αποτελεσματικότητα του biochar στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την πρώτη ύλη και τις συνθήκες παρασκευής του. Διαφορετικοί τύποι βιομάζας και διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης μπορούν να μεταβάλουν ουσιαστικά τόσο την προσροφητική ικανότητα όσο και τον κυρίαρχο μηχανισμό συγκράτησης των μετάλλων. Επομένως, το biochar αποτελεί υλικό του οποίου οι ιδιότητες μπορούν να προσαρμοστούν ανάλογα με το είδος του ρύπου που επιδιώκεται να απομακρυνθεί (Lin et al., 2025).

### **3.3.2 Μηχανισμοί προσρόφησης βαρέων μετάλλων σε βιοεξανθράκωμα**

Στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων, η προσρόφηση σε biochar καθορίζεται κυρίως από τη χημική μορφή με την οποία βρίσκεται το μέταλλο στο διάλυμα και από τη χημεία της επιφάνειας του προσροφητικού, με αποτέλεσμα η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων να μην μπορεί να αποδοθεί σε έναν μόνο μηχανισμό αλλά σε συνδυασμένη δράση επιφανειακών και ανόργανων διεργασιών. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως βασικοί μηχανισμοί η συμπλοκοποίηση, η ιοντοανταλλαγή, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, η καταβύθιση, η συγκράτηση στους πόρους και, σε ορισμένες περιπτώσεις, οι αλληλεπιδράσεις κατιόντος-πηλεκτρονίων του biochar. Ιδιαίτερη σημασία αποδίδεται συνήθως στη συμπλοκοποίηση και στην καταβύθιση, καθώς οι μηχανισμοί αυτοί συνδέονται με σταθερότερη δέσμευση των μεταλλικών ιόντων στο biochar (Mei et al., 2025).

Ιδιαίτερα σημαντική είναι η συμπλοκοποίηση με τις οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας, όπως οι καρβοξυλικές, υδροξυλικές, καρβονυλικές και φαινολικές ομάδες. Οι

ομάδες αυτές μπορούν να προσφέρουν ηλεκτρονικά ζεύγη και να σχηματίσουν σταθερά επιφανειακά σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα, συμβάλλοντας ουσιαστικά στην ακινητοποίησή τους. Παράλληλα, η ιοντοανταλλαγή αποτελεί βασικό μηχανισμό, καθώς κατιόντα όπως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  που βρίσκονται ήδη συνδεδεμένα στο ανόργανο ή επιφανειακό κλάσμα του biochar μπορούν να αντικατασταθούν από τα ιόντα βαρέων μετάλλων του διαλύματος. Η συμβολή της ιοντοανταλλαγής γίνεται συνήθως εντονότερη όταν το υλικό διαθέτει υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και επαρκή αριθμό ενεργών θέσεων (Mei et al., 2025).

Ο ρόλος του pH είναι καθοριστικός, επειδή επηρεάζει ταυτόχρονα την επιφανειακή φόρτιση του biochar καθώς και τη μορφή του ίδιου του μετάλλου στο υδατικό μέσο. Σε χαμηλές τιμές pH, η επιφάνεια τείνει να πρωτονιώνεται και η προσρόφηση κατιονικών μετάλλων συνήθως παρεμποδίζεται, ενώ σε ουδέτερες ή ελαφρά αλκαλικές συνθήκες ευνοείται η ανάπτυξη αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια και ενισχύεται η ηλεκτροστατική έλξη των κατιόντων του διαλύματος. Στις ίδιες συνθήκες (αλκαλικό διάλυμα) μπορεί να ενισχυθεί και η καταβύθιση, όπου τα μεταλλικά ιόντα αντιδρούν με ανθρακικά, φωσφορικά ή υδροξειδικά είδη που σχετίζονται με το ανόργανο κλάσμα του biochar, σχηματίζοντας δυσδιάλυτες ενώσεις στην επιφάνεια ή στους πόρους του υλικού. Κατά συνέπεια, η καταβύθιση αποκτά ιδιαίτερη σημασία σε biochar με υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα και αυξημένη αλκαλικότητα (Lin et al., 2025).

Αντίθετα, η συγκράτηση στους πόρους δεν θεωρείται συνήθως ο κυρίαρχος μηχανισμός για τα βαρέα μέταλλα, αλλά λειτουργεί περισσότερο υποστηρικτικά, διευκολύνοντας τη διάχυση των ιόντων προς τις ενεργές θέσεις της επιφάνειας. Σε biochar με περισσότερο αρωματικό χαρακτήρα έχουν επίσης αναφερθεί αλληλεπιδράσεις κατιόντος-π ηλεκτρονίων, δηλαδή αλληλεπιδράσεις μεταξύ κατιονικών μετάλλων και των νεφών π-ηλεκτρονίων των αρωματικών δομών του ανθρακούχου σκελετού, οι οποίες όμως δρουν συνήθως συμπληρωματικά προς τους υπόλοιπους μηχανισμούς καθώς η ισχύς των δεσμών είναι περιορισμένη (Mei et al., 2025).

Η σχετική βαρύτητα των παραπάνω μηχανισμών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πρώτη ύλη και από τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Βιοεξανθρακώματα που παράγονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες διατηρούν συνήθως περισσότερες οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες και υψηλότερη ικανότητα ιοντοανταλλαγής, με αποτέλεσμα να ευνοούνται κυρίως η

συμπλοκοποίηση και η ιοντοανταλλαγή. Αντίθετα, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης συνδέεται με μεγαλύτερη αρωματικότητα, πιο ανεπτυγμένους μικροπόρους, υψηλότερο pH και αυξημένο ανόργανο κλάσμα, ιδιότητες που μπορούν να ενισχύσουν την καταβύθιση, την ηλεκτροστατική έλξη και τη συγκράτηση των ιόντων στους πόρους. Επιπλέον, η σύσταση της βιομάζας επηρεάζει τον μηχανισμό που υπερισχύει. Συγκεκριμένα, biochars από άχυρο τείνουν να ευνοούν περισσότερο λόγω της σύστασης και της περιεκτικότητάς τους σε λειτουργικές ομάδες και ανόργανα συστατικά, μηχανισμούς όπως η ιοντοανταλλαγή, η επιφανειακή συμπλοκοποίηση και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Τα ξυλώδη υλικά, λόγω της μεγαλύτερης αρωματικότητας και της συχνά πιο ανεπτυγμένης πορώδους δομής, συνδέονται περισσότερο με φυσική προσρόφηση, διάχυση στους πόρους και συμπληρωματικές π-ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις. Αντίστοιχα, biochars από κοπριά εμφανίζουν συχνότερα αυξημένη συμβολή της καταβύθισης, λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητάς τους σε ανόργανα συστατικά και της αυξημένης αλκαλικότητας (Lin et al., 2025).

Συνεπώς, η προσρόφηση βαρέων μετάλλων από biochar πρέπει να αντιμετωπίζεται ως μια διεργασία που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, στην οποία η τελική απόδοση δεν καθορίζεται μόνο από την πορώδη δομή του υλικού, αλλά από την αλληλεπίδραση της επιφανειακής χημείας, του ανόργανου κλάσματος, των συνθηκών του διαλύματος και της ειδικής χημικής συμπεριφοράς κάθε μεταλλικού ιόντος.

### **3.3.3 Ενδεικτικά παραδείγματα προσρόφησης βαρέων μετάλλων**

Τα παραδείγματα του Πίνακα 3.1 που ακολουθεί δείχνουν ότι η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από biochar δεν μπορεί να ερμηνευθεί μόνο με βάση την ειδική επιφάνεια ή την πορώδη δομή του υλικού. Η προσροφητική απόδοση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική συμβατότητα της επιφάνειας με το μέταλλο-στόχο, τη μορφή του μετάλλου στο υδατικό μέσο και τον τύπο της τροποποίησης που εφαρμόζεται στο biochar. Η ειδική επιφάνεια και η δομή των πόρων παρέχουν θέσεις προσρόφησης και διευκολύνουν τη μεταφορά των ιόντων, όμως οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό τον κυρίαρχο μηχανισμό προσρόφησης (Mei et al., 2025). Οι βασικοί μηχανισμοί που εμφανίζονται στα παραδείγματα του πίνακα περιλαμβάνουν πλήρωση πόρων, συμπλοκοποίηση, ιοντοανταλλαγή, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και καταβύθιση, με τη

συμπλοκοποίηση και την καταβύθιση να θεωρούνται συχνά πιο σταθερές χημικές αλληλεπιδράσεις.

**Πίνακας 3.1 Ενδεικτικά παραδείγματα προσρόφησης βαρέων μετάλλων από βιοεξανθράκωμα**

| Μέταλλο        | Biochar / πρώτη ύλη                    | Τροποποίηση                                             | Ενδεικτική απόδοση            | Πηγή                  |
|----------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Cr(VI)         | Biochar από άχυρο ρυζιού               | επιγλωροϋδρίνη και διαιθυλενοτριάμίνη (A-RS/PVA)        | 140.39 mg/g                   | Liu and Zhang, 2022   |
| Cr(VI)         | Biochar από ξύλο πεύκου                | FeS <sub>2</sub> και μηχανική άλεση                     | 134 mg/g                      | Liu and Zhang, 2022   |
| Pb(II)         | Μαγνητικό biochar από φλοιό ρυζιού     | ZnS νανοκρύσταλλοι                                      | 367.65 mg/g                   | Liu and Zhang, 2022   |
| Pb(II), Cd(II) | Biochar από πριονίδι και κοπριά χοίρων | MnO <sub>2</sub>                                        | Pb: 268.0 mg/g, Cd: 45.8 mg/g | Liu and Zhang, 2022   |
| Pb(II)         | Biochar από υπόλειμμα ζαχαροκάλαμου    | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /μαγνητική τροποποίηση | 155.21 mg/g                   | Muritala et al., 2026 |
| Cd(II)         | Biochar από άχυρο καλαμποκιού          | MoS <sub>2</sub> / μαγνητικό MoS <sub>2</sub> -biochar  | 139 mg/g                      | Liu and Zhang, 2022   |
| Cu(II)         | Biochar από άχυρο ρυζιού               | APTES και δενδριμερές PAMAM                             | 251.8 mg/g                    | Liu and Zhang, 2022   |
| Cu(II)         | Biochar από κέλυφος φυσιτικού          | Μαγνητική τροποποίηση                                   | 234.1 mg/g                    | Mei et al., 2025      |
| Ni(II)         | Biochar από κέλυφος φυσιτικού          | KMnO <sub>4</sub> και KOH                               | 87.2 mg/g                     | Mei et al., 2025      |
| Zn(II)         | Biochar από βλαστό τσαγιού (tea stem)  | KOH                                                     | 254.1 mg/g                    | Mei et al., 2025      |
| As(III)        | Biochar από μπαμπού                    | Μαγνητική τροποποίηση                                   | 265.3 mg/g                    | Mei et al., 2025      |
| Hg(II)         | Biochar από πριονίδι πεύκου            | Μηχανική άλεση και τροποποίηση με θειολική ομάδα        | 384.7 mg/g                    | Mei et al., 2025      |

|        |                               |                   |                                |                       |
|--------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------|
| Hg(II) | Biochar από στάχυ καλαμποκιού | Αμινο-τροποποίηση | 14.10 mg/g, 97.60% απομάκρυνση | Muritala et al., 2026 |
|--------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------|

Η περίπτωση του Cr(VI) διαφοροποιείται από τα περισσότερα δισθενή κατιονικά μέταλλα, επειδή σε υδατικά διαλύματα εμφανίζεται συχνά με ανιονικές μορφές. Επομένως, η απομάκρυνσή του ευνοείται από επιφάνειες που μπορούν να αναπτύξουν θετικό φορτίο, να φέρουν αμινούχες ομάδες ή να συμμετέχουν σε αναγωγικές διεργασίες. Το biochar από άχυρο ρυζιού που τροποποιήθηκε με επιχλωροϋδρίνη και διαιθυλενοτριάμίνη αποτελεί παράδειγμα αμινούχας τροποποίησης, όπου η εισαγωγή ομάδων με άζωτο μπορεί να αυξήσει τις θέσεις αλληλεπίδρασης με ανιονικά είδη Cr(VI). Αντίστοιχα, το FeS<sub>2</sub>-τροποποιημένο biochar από ξύλο πεύκου συνδυάζει προσρόφηση και πιθανές αναγωγικές διεργασίες ενώ η μηχανική άλεση μπορεί να αυξήσει τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις και να βελτιώσει την επαφή του μετάλλου με την επιφάνεια του υλικού (Liu and Zhang, 2022).

Για κατιονικά μέταλλα, όπως Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) και Hg(II), η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας συνδέεται κυρίως με την εισαγωγή επιφανειακών θέσεων που μπορούν να δεσμεύσουν ισχυρά τα μεταλλικά ιόντα. Τα θειούχα τροποποιημένα biochar αποτελούν χαρακτηριστική κατηγορία επειδή οι θειούχες και θειολικές ομάδες εμφανίζουν υψηλή συγγένεια με αρκετά βαρέα μέταλλα. Το μαγνητικό biochar από φλοιό ρυζιού με νανοκρυστάλλους ZnS για Pb(II) και το MoS<sub>2</sub>/μαγνητικό biochar από άχυρο καλαμποκιού για Cd(II) δείχνουν ότι η εισαγωγή θειούχων φάσεων μπορεί να αυξήσει σημαντικά την προσρόφηση ιδιαίτερα για μέταλλα με υψηλή συγγένεια προς το θείο (Liu and Zhang, 2022). Αντίστοιχα, η θειολική τροποποίηση biochar από πριονίδι πεύκου για Hg(II) συνδέεται με τη μεγάλη χημική συγγένεια του υδραργύρου προς θειολικές ή θειούχες ομάδες (Mei et al., 2025).

Η εκλεκτικότητα του ίδιου τροποποιημένου υλικού μπορεί να διαφέρει σημαντικά μεταξύ μετάλλων. Στο MnO<sub>2</sub>-τροποποιημένο biochar από πριονίδι και κοπριά χοίρων, η προσροφητική ικανότητα για Pb(II) είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη για Cd(II). Η διαφορά αυτή δείχνει ότι η απόδοση δεν καθορίζεται μόνο από το προσροφητικό υλικό αλλά και από τη χημική συγγένεια κάθε ιόντος με τις επιφανειακές θέσεις. Η παρουσία MnO<sub>2</sub> μπορεί να ενισχύσει την προσρόφηση μέσω ειδικής προσρόφησης, ιοντοανταλλαγής και

αλληλεπιδράσεων των μεταλλικών ιόντων με οξυγονούχες ομάδες της επιφάνειας. Επομένως, ακόμη και όταν δύο μέταλλα έχουν το ίδιο φορτίο, η προσροφητική τους συμπεριφορά μπορεί να διαφοροποιείται λόγω της διαφορετικής χημικής συγγένειας κάθε ιόντος με τις ενεργές θέσεις της επιφάνειας καθώς και λόγω ιδιοτήτων όπως η ιοντική ακτίνα και η ενυδάτωση του ιόντος (Liu and Zhang, 2022).

Η μαγνητική τροποποίηση αποτελεί ξεχωριστή στρατηγική, επειδή δεν στοχεύει μόνο στην αύξηση της προσροφητικής ικανότητας, αλλά και στη διευκόλυνση του διαχωρισμού του προσροφητικού από το νερό μετά την επεξεργασία. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τροποποίηση του biochar με ιόντα Fe ή φάσεις σιδήρου είναι ιδιαίτερα επιθυμητή για το στάδιο μετά την προσρόφηση, καθώς επιτρέπει την ευκολότερη απομάκρυνση του προσροφητικού από το υδατικό μέσο με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Με αυτόν τον τρόπο διευκολύνεται είτε η αναγέννηση και επαναχρησιμοποίηση του υλικού είτε η ασφαλής συλλογή και αποθήκευσή του μετά τη δέσμευση των μετάλλων. Τα παραδείγματα με  $MnFe_2O_4$ -τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα ζαχαροκάλαμου για Pb(II), μαγνητικό biochar για Cu(II) και μαγνητικά τροποποιημένο biochar από μπαμπού για As(III) πρέπει επομένως να αξιολογούνται όχι μόνο με βάση την προσροφητική τους ικανότητα, αλλά και με βάση την ευκολία ανάκτησης του υλικού από το υδατικό μέσο.

Στην περίπτωση του Cu(II), τα παραδείγματα του πίνακα δείχνουν δύο διαφορετικές στρατηγικές τροποποίησης. Το biochar από άχυρο ρυζιού με 3-αμινοπροπυλοτριαιθοξυσιλάνιο (APTES) και δενδριμερές πολυαμιδοαμίνης (PAMAM) αποτελεί παράδειγμα αμινούχας τροποποίησης. Οι αμινούχες ομάδες που εισάγονται στην επιφάνεια μπορούν να λειτουργήσουν ως θέσεις επιφανειακής σύμπλοκοποίησης με ιόντα Cu(II). Τα άτομα αζώτου διαθέτουν ηλεκτρονικά ζεύγη που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα ιόντα Cu(II) ενισχύοντας τη δέσμευσή τους στην επιφάνεια (Liu and Zhang, 2022). Αντίθετα, το μαγνητικά τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από κέλυφος φυσιτικού συνδυάζει ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα με το πλεονέκτημα ως προς τον διαχωρισμό του προσροφητικού από το νερό. Τα δύο παραδείγματα δείχνουν ότι η τροποποίηση μπορεί να σχεδιάζεται είτε με έμφαση στη δημιουργία ειδικών χημικών θέσεων είτε με έμφαση στη λειτουργικότητα και την ανάκτηση του υλικού μετά την προσρόφηση (Mei et al., 2025).

Για μέταλλα όπως  $\text{Ni(II)}$  και  $\text{Zn(II)}$ , η βελτίωση της απόδοσης μπορεί να συνδεθεί με την αύξηση της αλκαλικότητας, την ανάπτυξη πορώδους και την ενίσχυση οξυγονούχων ενεργών θέσεων. Το biochar από κέλυφος φυσιτικού που τροποποιήθηκε με  $\text{KMnO}_4$  και  $\text{KOH}$  για προσρόφηση  $\text{Ni(II)}$  καθώς και το  $\text{KOH}$ -τροποποιημένο biochar από βλαστό τσαγιού για προσρόφηση  $\text{Zn(II)}$ , αποτελούν παραδείγματα όπου η χημική ενεργοποίηση μπορεί να ενισχύσει τόσο τη δομή των πόρων όσο και τη χημική δραστηριότητα της επιφάνειας. Σε τέτοια συστήματα, η προσρόφηση μπορεί να υποστηρίζεται από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, ιοντοανταλλαγή και συμπλοκοποίηση με οξυγονούχες ομάδες. Παράλληλα, η αυξημένη αλκαλικότητα μπορεί να ευνοήσει την καταβύθιση ή τον σχηματισμό δυσδιάλυτων ειδών στην επιφάνεια ανάλογα με το μέταλλο και το pH του διαλύματος (Mei et al., 2025).

Η απομάκρυνση  $\text{As(III)}$  παρουσιάζει διαφορετικές απαιτήσεις σε σχέση με τα απλά δισθενή κατιονικά μέταλλα επειδή η χημική μορφή του αρσενικού στο νερό εξαρτάται έντονα από το pH και την οξειδωτική κατάσταση. Το μαγνητικά τροποποιημένο biochar από μπαμπού δείχνει ότι για τέτοιους ρύπους απαιτούνται συχνά ειδικότερες επιφανειακές φάσεις, ικανές να αλληλεπιδράσουν με οξοανιονικές ή ουδέτερες μορφές του αρσενικού. Επομένως, η απομάκρυνση  $\text{As(III)}$  δεν μπορεί να ερμηνευθεί με τους ίδιους όρους που χρησιμοποιούνται για μέταλλα όπως  $\text{Pb(II)}$  ή  $\text{Cu(II)}$ , αλλά απαιτεί αξιολόγηση της χημικής μορφής του ρύπου, της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς και της ειδικής επιφανειακής χημείας του υλικού (Mei et al., 2025).

Τα αγροτικά υπολείμματα, όπως το στάχυ καλαμποκιού και τα υπολείμματα ζαχαροκάλαμου, έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, επειδή συνδέουν την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με την αξιοποίηση χαμηλού κόστους βιομάζας. Τα βιοεξανθράκωμα αυτής της προέλευσης μπορούν να περιέχουν οξυγονούχες ομάδες, όπως  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  και  $\text{C=O}$ , οι οποίες συμμετέχουν σε επιφανειακή συμπλοκοποίηση, ιοντοανταλλαγή και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Παράλληλα, η παρουσία ανόργανων στοιχείων, όπως  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}$  και  $\text{Fe}$ , μπορεί να ενισχύσει μηχανισμούς ιοντοανταλλαγής ή καταβύθισης. Η προσρόφηση σε τέτοια υλικά είναι συχνά ειδική ως προς το μέταλλο-στόχο, καθώς εξαρτάται από τη χημεία του ιόντος, το pH και τη σύσταση του υδατικού μέσου (Muritala et al., 2026).

Στο αμινο-τροποποιημένο biochar από στάχυ καλαμποκιού για προσρόφηση Hg(II), η εισαγωγή  $-NH_2$  ομάδων σε συνδυασμό με ήδη υπάρχουσες  $-COOH$  και  $-OH$  ομάδες αύξησε σημαντικά την απομάκρυνση του μετάλλου. Η απόδοση αυξήθηκε από 47,30% στο μη τροποποιημένο υλικό σε 97,60% μετά την αμινο-τροποποίηση, γεγονός που δείχνει ότι η εισαγωγή πρόσθετων χημικών θέσεων μπορεί να ενισχύσει έντονα τη δέσμευση του Hg(II). Ο προτεινόμενος μηχανισμός περιλαμβάνει ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, επιφανειακή συμπλοκοποίηση και ιοντοανταλλαγή, με τις αμινούχες ομάδες να συμβάλλουν στη δημιουργία ισχυρότερων θέσεων δέσμευσης για το μέταλλο (Muritala et al., 2026).

Τα παραδείγματα του Πίνακα 3.1 δείχνουν ότι η τροποποίηση του biochar πρέπει να σχεδιάζεται με βάση τη χημεία του μετάλλου-στόχου και τη μορφή με την οποία αυτό βρίσκεται στο υδατικό μέσο. Για ανιονικές μορφές, όπως το Cr(VI), ευνοούνται επιφάνειες με θετικό φορτίο, αμινούχες ομάδες ή αναγωγικά δραστικές φάσεις. Για κατιονικά μέταλλα, όπως Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) και Hg(II), μεγαλύτερη σημασία αποκτούν οι αποπρωτονιωμένες οξυγονούχες ομάδες, οι αμινούχες θέσεις, τα θειούχα κέντρα, τα μεταλλικά οξείδια και τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Παράλληλα, η μαγνητική τροποποίηση προσφέρει σημαντικό πρακτικό πλεονέκτημα ως προς την ανάκτηση του προσροφητικού. Ο Πίνακας 3.1 προβάλλει πως οι διαφορετικές τροποποιήσεις μπορούν να στοχεύσουν διαφορετικούς μηχανισμούς δέσμευσης και διαφορετικές κατηγορίες μεταλλικών ρύπων.

### **3.4 Προσρόφηση οργανικών ενώσεων**

#### **3.4.1 Οργανικές ενώσεις και χρήση biochar ως προσροφητή**

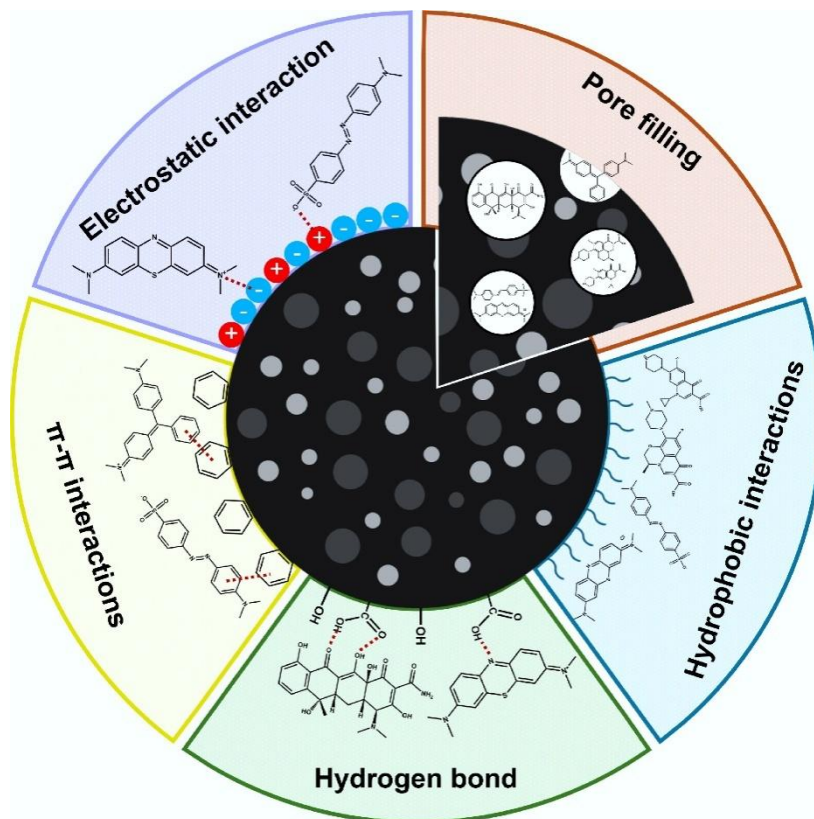
Οι οργανικές ενώσεις αποτελούν μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες ρύπων στα υδατικά συστήματα, καθώς περιλαμβάνουν ευρύ φάσμα ουσιών, όπως φαρμακευτικά κατάλοιπα, αντιβιοτικά, φυτοφάρμακα, χρωστικές και άλλους αναδυόμενους οργανικούς ρύπους. Πολλές από τις ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από αυξημένη χημική σταθερότητα, ανιχνεύονται ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε φυσικά και τεχνητά υδατικά συστήματα και είναι δυνατόν να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία. Κατά συνέπεια, η ανάπτυξη αποτελεσματικών και οικονομικά βιώσιμων μεθόδων απομάκρυνσής τους από το νερό αποτελεί βασικό πεδίο μελέτης (Luo et al., 2022).

Μεταξύ των διαθέσιμων τεχνικών επεξεργασίας, η προσρόφηση έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς είναι απλή μέθοδος, έχει σχετικά χαμηλό κόστος και μπορεί να εφαρμοστεί σε διαφορετικές κατηγορίες οργανικών ρύπων. Το biochar έχει μελετηθεί εκτενώς ως προσροφητικό υλικό, επειδή διαθέτει πορώδη δομή, ανεπτυγμένη ειδική επιφάνεια και επιφανειακές λειτουργικές ομάδες που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με οργανικά μόρια διαφορετικής πολικότητας και χημικής δομής. Επιπλέον, η τροποποίησή του μπορεί να ενισχύσει περαιτέρω την προσροφητική του απόδοση και να διευρύνει το πεδίο εφαρμογής του σε οργανικούς ρύπους όπως φαρμακευτικές ενώσεις, ενδοκρινικοί διαταράκτες και φυτοφάρμακα (Cheng et al., 2021).

Η αποτελεσματικότητα του biochar έναντι οργανικών ρύπων δεν εξαρτάται μόνο από την πορώδη δομή του υλικού, αλλά και από τη χημική φύση τόσο του ίδιου του προσροφητικού όσο και του ρύπου. Ιδιότητες όπως η αρωματικότητα, ο υδρόφοβος χαρακτήρας, το pH του υδατικού μέσου και η μορφή του οργανικού ρύπου καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό το είδος και την ένταση των αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται με την επιφάνεια του biochar. Σε σύγκριση με την προσρόφηση μεταλλικών ιόντων, όπου σημαντικό ρόλο έχουν μηχανισμοί όπως η ιοντοανταλλαγή, η επιφανειακή συμπλοκοποίηση και η καταβύθιση, η προσρόφηση οργανικών ενώσεων εμφανίζει πιο ετερογενές φάσμα αλληλεπιδράσεων, λόγω της μεγάλης ποικιλίας στη μοριακή δομή, την πολικότητα, την υδροφοβικότητα και τον βαθμό ιοντισμού των οργανικών ρύπων (Luo et al., 2022).

### **3.4.2 Μηχανισμοί προσρόφησης οργανικών ενώσεων σε biochar**

Η προσρόφηση οργανικών ενώσεων σε biochar αποτελεί μια σύνθετη διεργασία, η οποία εξαρτάται κυρίως από τη μοριακή δομή του ρύπου και από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του προσροφητικού υλικού. Σε αντίθεση με τα μεταλλικά ιόντα όπου καθοριστικό ρόλο έχει η ιοντική μορφή του ρύπου στο διάλυμα, στις οργανικές ενώσεις μεγαλύτερη σημασία έχουν η πολικότητα, η αρωματικότητα, ο υδρόφοβος χαρακτήρας και ο βαθμός ιοντισμού τους. Συνεπώς, ως βασικοί μηχανισμοί αναφέρονται οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις, η συγκράτηση στους πόρους, οι αλληλεπιδράσεις π-π, οι δεσμοί υδρογόνου και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (Luo et al., 2022). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2, η προσρόφηση οργανικών ρύπων δεν αποδίδεται σε έναν μόνο μηχανισμό αλλά η τελική συγκράτηση του ρύπου αποδίδεται σε συνδυασμό αλληλεπιδράσεων.



Εικόνα 3.2 Κύριοι μηχανισμοί προσρόφησης οργανικών ενώσεων σε biochar

Οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους μηχανισμούς προσρόφησης για υδρόφοβους οργανικούς ρύπους. Ο μηχανισμός αυτός είναι ιδιαίτερα σημαντικός όταν το biochar εμφανίζει εντονότερο υδρόφοβο χαρακτήρα, χαρακτηριστικό που συνήθως ενισχύεται με αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Παράλληλα, η συγκράτηση στους πόρους σχετίζεται με τη δυνατότητα των οργανικών μορίων να εισέρχονται και να παγιδεύονται στο μικροπορώδες και στο μεσοπορώδες δίκτυο του υλικού. Ως αποτέλεσμα, ενώσεις με κατάλληλο μοριακό μέγεθος και υδρόφοβη φύση προσροφώνται συχνά αποτελεσματικότερα σε biochars με ανεπτυγμένη πορώδη δομή και υψηλή ειδική επιφάνεια (Luo et al., 2022).

Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν επίσης οι αλληλεπιδράσεις  $\pi$ - $\pi$ , ιδιαίτερα στην περίπτωση αρωματικών οργανικών ενώσεων. Οι αρωματικοί δακτύλιοι των ρύπων μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τις αρωματικές δομές του ανθρακούχου σκελετού του biochar μέσω αλληλεπιδράσεων  $\pi$ - $\pi$ , οι οποίες ενισχύονται όταν το υλικό εμφανίζει αυξημένη

αρωματικότητα. Παράλληλα, η παρουσία λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του υλικού ευνοεί τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, οι οποίοι μπορούν να συμβάλουν σημαντικά στη συγκράτηση ενώσεων όπως αντιβιοτικά, φαινολικές ενώσεις και ορισμένα φυτοφάρμακα (Dong et al., 2024).

Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση αποτελεί επίσης σημαντικό μηχανισμό, ιδίως στην περίπτωση οργανικών ενώσεων που φέρουν ιονιζόμενες ομάδες, οπότε η προσρόφηση επηρεάζεται έντονα από το pH του διαλύματος. Στις περιπτώσεις αυτές, η προσρόφηση εξαρτάται από το φορτίο της επιφάνειας του biochar, από τη μορφή του ρύπου στο υδατικό μέσο και από το pH του διαλύματος. Συγκεκριμένα, υπάρχει μια τιμή pH στην οποία η επιφάνεια εμφανίζει μηδενικό φορτίο, (σημείο μηδενικού φορτίου, point of zero charge, pzc) όπως έχει αναφερθεί αναλυτικά προηγουμένως. Σε τιμές pH υψηλότερες από το pzc, η επιφάνεια του biochar εμφανίζεται αρνητικά φορτισμένη, ενώ σε χαμηλότερες τιμές pH είναι θετικά φορτισμένη. Ταυτόχρονα, για οργανικές ενώσεις που εμφανίζουν ομάδες που μπορούν να πρωτονιωθούν ή αν αποπρωτονιωθούν ανταλλάσσοντας  $H^+$ , το pH καθορίζει το βαθμό ιοντισμού και κατ' επέκταση το φορτίο της ένωσης. Σε συγκεκριμένο pH η ένωση εμφανίζεται ηλεκτρικά ουδέτερη και αυτό το pH ονομάζεται ισοηλεκτρικό σημείο. Όταν το φορτίο του ρύπου και της επιφάνειας είναι αντίθετο, ευνοείται η ηλεκτροστατική έλξη, ενώ όταν είναι όμοιο μπορεί να εμφανιστεί απώθηση και να περιοριστεί η προσρόφηση. Ο μηχανισμός αυτός έχει επισημανθεί ιδιαίτερα για την περίπτωση φυτοφαρμάκων και άλλων οργανικών ενώσεων με όξινο ή βασικό χαρακτήρα (Dong et al., 2024). Γενικά, η απομάκρυνση οργανικών ρύπων από biochar δεν εξαρτάται από μία μόνο αλληλεπίδραση, αλλά από την επίδραση της πορώδους δομής, της επιφανειακής χημείας και των μοριακών ιδιοτήτων του ίδιου του ρύπου.

### **3.4.3 Ενδεικτικά παραδείγματα προσρόφησης οργανικών ενώσεων**

Όπως αναφέρθηκε, η ικανότητα του biochar να απομακρύνει οργανικές ενώσεις εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική φύση του ρύπου, την πολικότητά του, τον βαθμό ιοντισμού του και από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του προσροφητικού υλικού. Για τον λόγο αυτό, οργανικοί ρύποι διαφορετικής κατηγορίας δεν εμφανίζουν την ίδια προσροφητική συμπεριφορά, ακόμη και όταν χρησιμοποιούνται biochars από παρόμοια πρώτη ύλη. Παράλληλα, έχει φανεί ότι η τροποποίηση του biochar μπορεί να βελτιώσει αισθητά την

απόδοσή του έναντι αναδυνόμενων οργανικών ρύπων που ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες, όπως ενδοκρινικοί διαταράκτες, αντιβιοτικά, φαρμακευτικές ενώσεις, φυτοφάρμακα και χρωστικές. Οι ενώσεις αυτές διαφέρουν ως προς την πολικότητα, το μοριακό μέγεθος, την παρουσία αρωματικών δακτυλίων, τις ιονιζόμενες ομάδες και την ικανότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου. Επομένως, η σύγκριση των παραδειγμάτων δεν πρέπει να βασίζεται μόνο στις τιμές προσροφητικής ικανότητας, αλλά και στους μηχανισμούς που ευνοούνται σε κάθε σύστημα. Ενδεικτικά παραδείγματα προσρόφησης οργανικών ενώσεων από biochar παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

**Πίνακας 3.2 Ενδεικτικά παραδείγματα προσρόφησης οργανικών ενώσεων από βιοεξανθράκωμα**

| Οργανικός ρύπος                                         | Biochar / πρώτη ύλη                                    | Τροποποίηση                                            | Ενδεικτική απόδοση                                                                                    | Πηγή                  |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Δισφαινόλη Α (BPA), τετρακυκλίνη (TC), οφλοξασίνη (OFL) | Biochar από άχυρο                                      | Αλκαλική τροποποίηση με υδροξείδιο του νατρίου         | >95% απομάκρυνση·<br>q <sub>max</sub> : 71,43 mg/g για BPA, 101,01 mg/g για TC και 54,05 mg/g για OFL | Tang et al., 2022     |
| Λεβοφλοξασίνη                                           | Biochar υπολείμματα μυκητιακής βιομάζας (fungus chaff) | Αλκαλική ενεργοποίηση και τροποποίηση με οξείδια Cu–Co | q <sub>max</sub> : 199,99 mg/g                                                                        | Luo et al., 2024      |
| Ιβουπροφαίνη                                            | Biochar από απόβλητα χρυσάνθεμου                       | Μη μαγνητικό και μαγνητικό biochar                     | q <sub>max</sub> : 167 mg/g και 140 mg/g, αντίστοιχα                                                  | Ngernyen et al., 2023 |
| Νορφλοξασίνη                                            | Biochar από υπολείμματα καφέ                           | Μη τροποποιημένο biochar                               | q <sub>max</sub> : 69,8 mg/g                                                                          | Nguyen et al., 2022   |
| Ατραζίνη                                                | N–τροποποιημένο κυτταρινικό biochar                    | Τροποποίηση με άζωτο                                   | έως περίπου 90 mg/g, ανάλογα με το pH                                                                 | Dong et al., 2024     |
| Γλυφοσάτη                                               | N–τροποποιημένο biochar                                | Τροποποίηση με άζωτο                                   | q <sub>max</sub> : 103,59 mg/g                                                                        | Dong et al., 2024     |

|                                                        |                                      |                                             |                                                               |                     |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------|
| Χλωροπυριφός                                           | Σύνθετο biochar / FeOx               | Εμποτισμός με Fe / δημιουργία Fe–O ομάδων   | q <sub>max</sub> : 0,770 mg/g                                 | Dong et al., 2024   |
| Κατιονικές χρωστικές: methylene blue, crystal violet   | Biochar από φύλλα φοίνικα χουρμαδιάς | Παραγωγή σε διαφορετικές συνθήκες πυρόλυσης | q <sub>max</sub> : 206,61 mg/g για MB και 934,57 mg/g για CV  | Zubair et al., 2020 |
| Ανιονικές χρωστικές: Eriochrome Black T, methyl orange | Biochar από φύλλα φοίνικα χουρμαδιάς | Παραγωγή σε διαφορετικές συνθήκες πυρόλυσης | q <sub>max</sub> : 309,59 mg/g για EBT και 163,13 mg/g για MO | Zubair et al., 2020 |

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η προσρόφηση φαρμακευτικών ενώσεων και αντιβιοτικών, καθώς οι ουσίες αυτές ανιχνεύονται όλο και συχνότερα σε υδατικά συστήματα και η παρουσία τους συνδέεται με δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία. Στην περίπτωση της δισφαινόλης Α (BPA), της τετρακυκλίνης (TC) και της οφλοξασίνης (OFL), το αλκαλικά τροποποιημένο biochar από άχυρο αποτελεί χρήσιμο παράδειγμα, επειδή αφορά την ταυτόχρονη απομάκρυνση ενώσεων με διαφορετική χημική συμπεριφορά από απόβλητα κουζίνας. Αναφέρεται απομάκρυνση μεγαλύτερη από 95% και μέγιστες προσροφητικές ικανότητες 71,43 mg/g για BPA, 101,01 mg/g για TC και 54,05 mg/g για OFL. Η αλκαλική τροποποίηση αύξησε την ειδική επιφάνεια και την υδροφοβικότητα του biochar, γεγονός που μπορεί να ενισχύσει την αλληλεπίδραση του υλικού τόσο με ενδοκρινικούς διαταράκτες όσο και με αντιβιοτικά σε σύνθετα υδατικά δείγματα (Tang et al., 2022).

Η προσρόφηση της λεβοφλοξασίνης εξετάστηκε με biochar από υπολείμματα μυκητιατικής βιομάζας, το οποίο είχε υποστεί αλκαλική ενεργοποίηση και τροποποίηση με οξείδια Cu–Co, ώστε να βελτιωθούν η πορώδης δομή και η επιφανειακή χημεία του υλικού. Το σύνθετο αυτό υλικό παρουσίασε υψηλή ειδική επιφάνεια και μέγιστη προσροφητική ικανότητα 199,99 mg/g. Ο μηχανισμός απομάκρυνσης αποδίδεται σε συνδυασμό ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, π–π αλληλεπιδράσεων, αλληλεπιδράσεων δότη–δέκτη ηλεκτρονίων (EDA), επιφανειακής σύμπλοκοποίησης και δεσμών υδρογόνου. Επομένως, η συνδυασμένη αλκαλική ενεργοποίηση και μεταλλοξειδική τροποποίηση μπορεί να ενισχύσει την

προσρόφηση της λεβοφλοξασίνης, κυρίως μέσω της βελτίωσης της μορφολογίας, του πορώδους και της επιφανειακής χημείας του υλικού (Luo et al., 2024).

Η ιβουπροφαίνη και η νορφλοξασίνη δείχνουν ότι ακόμη και στην ευρύτερη κατηγορία των φαρμακευτικών ενώσεων η προσροφητική συμπεριφορά μπορεί να διαφοροποιείται σημαντικά, ανάλογα με τη δομή του ρύπου και τα χαρακτηριστικά του biochar. Στην περίπτωση της ιβουπροφαίνης, χρησιμοποιήθηκαν biochar και μαγνητικό βιοεξανθράκωμα από απόβλητα χρυσάνθεμου της βιομηχανίας ροφημάτων. Το μη μαγνητικό υλικό εμφάνισε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερη μέγιστη προσροφητική ικανότητα από το μαγνητικό, με τιμές 220 m<sup>2</sup>/g και 167 mg/g έναντι 194 m<sup>2</sup>/g και 140 mg/g, αντίστοιχα. Η μαγνητική τροποποίηση με FeCl<sub>3</sub> μείωσε ελαφρά την ειδική επιφάνεια και την προσροφητική ικανότητα, αλλά προσέφερε πρακτικό πλεονέκτημα, καθώς διευκόλυνε τον διαχωρισμό του προσροφητικού από το διάλυμα μετά την προσρόφηση. Η προσρόφηση επηρεάστηκε έντονα από το pH, με μέγιστη απομάκρυνση σε όξινες συνθήκες (Ngermyen et al., 2023).

Για τη νορφλοξασίνη, μελετήθηκε biochar από υπόλειμμα καφέ, το οποίο παρασκευάστηκε με πυρόλυση στους 500 °C για 2 h. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ήταν 69,8 mg/g και το μοντέλο Langmuir περιέγραψε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Το pH είχε καθοριστική επίδραση στην προσρόφηση, καθώς η υψηλότερη απόδοση παρατηρήθηκε περίπου στο pH 6. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στη μεταβολή της ιοντικής μορφής της νορφλοξασίνης και του φορτίου της επιφάνειας του biochar. Πέρα από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, αναφέρονται και άλλοι πιθανοί μηχανισμοί, όπως η πλήρωση πόρων, η υδροφοβική επίδραση, η επιφανειακή σύμπλοκοποίηση και η ανταλλαγή κατιόντων (Nguyen et al., 2022).

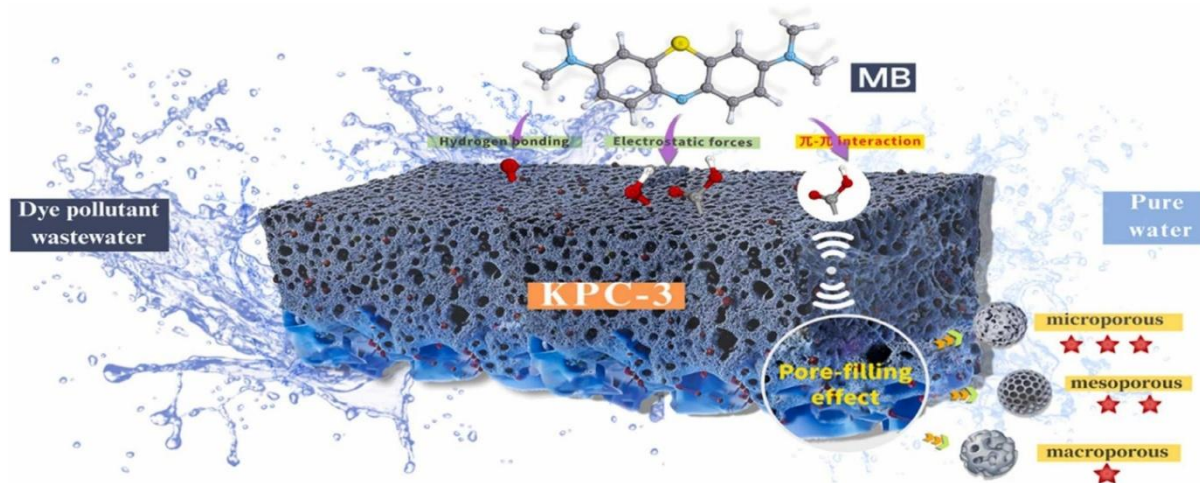
Για τα φυτοφάρμακα και τα ζιζανιοκτόνα, τα παραδείγματα του Πίνακα 3.2 δείχνουν ότι η προσροφητική απόδοση του βιοεξανθρακώματος επηρεάζεται τόσο από τη χημική φύση της δραστικής ουσίας όσο και από τον τύπο της τροποποίησης. Η χημική ενεργοποίηση και η όξινη έκπλυση μπορούν να αυξήσουν τις οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες και την πυκνότητα των επιφανειακών θέσεων, βελτιώνοντας έτσι την προσροφητική απόδοση (Dong et al., 2024). Χαρακτηριστική περίπτωση στοχευμένης τροποποίησης είναι η εισαγωγή αζώτου στην ανθρακούχα δομή. Η τροποποίηση με άζωτο οδηγεί στον σχηματισμό αζωτούχων ομάδων, όπως πυριδινικό, πυρρολικό και γραφιτικό άζωτο, οι οποίες μπορούν να

μεταβάλουν την επιφανειακή φόρτιση και την ηλεκτρονιακή κατανομή του βιοεξανθράκωματος. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται περισσότερες ενεργές θέσεις και ενισχύονται αλληλεπιδράσεις όπως οι ηλεκτροστατικές έλξεις, οι δεσμοί υδρογόνου και οι π-π αλληλεπιδράσεις δότη-δέκτη ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση της ατραζίνης, το N-τροποποιημένο κυτταρινικό biochar παρουσίασε μέγιστη προσροφητική ικανότητα έως 104 mg/g, ενώ για τη γλυφosatη το N-τροποποιημένο biochar έφτασε τα 103,59 mg/g. Οι μηχανισμοί που αναφέρονται για τέτοια συστήματα περιλαμβάνουν πλήρωση πόρων, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις, δεσμούς υδρογόνου και π-π/EDA αλληλεπιδράσεις (Dong et al., 2024).

Εκτός από την ετεροατομική τροποποίηση, η εισαγωγή μεταλλικών ειδών μπορεί επίσης να μεταβάλει την επιφανειακή χημεία του biochar και να ενισχύσει την προσρόφηση ορισμένων φυτοφαρμάκων. Στην περίπτωση του χλωροπυριφού, η τροποποίηση βιοεξανθράκωματος με είδη FeOx οδήγησε σε αύξηση των ομάδων Fe-O στην επιφάνεια και σε βελτιωμένη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το αρχικό υλικό, με τιμή 0,770 mg/g. Η βελτίωση αυτή αποδίδεται στη δημιουργία πρόσθετων επιφανειακών θέσεων και στην ενίσχυση ειδικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του οργανοφωσφορικού φυτοφαρμάκου και της μεταλλοξειδικής φάσης του υλικού (Dong et al., 2024).

Οι χρωστικές αποτελούν χρήσιμη κατηγορία οργανικών ρύπων για τη μελέτη της προσρόφησης επειδή μπορεί να διαφέρουν σημαντικά ως προς το φορτίο, τη μοριακή δομή και την αλληλεπίδρασή τους με την επιφάνεια του biochar. Στο παράδειγμα του biochar από φύλλα φοίνικα χουρμαδιάς εξετάστηκε η προσρόφηση δύο κατιονικών χρωστικών, του methylene blue και του crystal violet, καθώς και δύο ανιονικών χρωστικών, του methyl orange και του Eriochrome Black T. Οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες ήταν 206,61 mg/g για το methylene blue, 934,57 mg/g για το crystal violet, 309,59 mg/g για το Eriochrome Black T και 163,13 mg/g για το methyl orange (Zubair et al., 2020). Η σύγκριση κατιονικών και ανιονικών χρωστικών δείχνει ότι το φορτίο του ρύπου επηρεάζει σημαντικά τον κυρίαρχο μηχανισμό προσρόφησης. Η προσρόφηση των ανιονικών χρωστικών ήταν πιο ευνοϊκή σε όξινες συνθήκες επειδή η πρωτονίωση της επιφάνειας του biochar ενίσχυσε την ηλεκτροστατική έλξη με τα ανιονικά μόρια. Αντίθετα, η προσρόφηση των κατιονικών χρωστικών ήταν λιγότερο εξαρτώμενη από το pH και αποδόθηκε κυρίως σε π-π και χημικές αλληλεπιδράσεις, με συμμετοχή ιοντοανταλλαγής. Επομένως, το ίδιο προσροφητικό μπορεί

να λειτουργεί με διαφορετικούς μηχανισμούς ανάλογα με το φορτίο και τη δομή της χρωστικής. Η Εικόνα 3.3 συνοψίζει τους βασικούς μηχανισμούς μέσω των οποίων οι χρωστικές μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του biochar.



Εικόνα 3.3 Μηχανισμοί προσρόφησης χρωστικών σε biochar

Τα παραδείγματα του Πίνακα 3.2 δείχνουν ότι η αποτελεσματικότητα του biochar απέναντι στους οργανικούς ρύπους καθορίζεται από τη συμβατότητα μεταξύ της επιφανειακής χημείας του υλικού και της μοριακής δομής του ρύπου. Σε αρωματικές και περισσότερο υδρόφοβες ενώσεις, όπως η BPA, η ατραζίνη και αρκετές χρωστικές, οι π-π και οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να έχουν σημαντική συμβολή. Αντίστοιχα, σε ενώσεις με πολικές ή ιονιζόμενες ομάδες, όπως η τετρακυκλίνη, η οφλοξασίνη, η λεβοφλοξασίνη, η γλυφοσάτη και η νορφλοξασίνη, αυξάνεται η σημασία των δεσμών υδρογόνου, των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και της επιφανειακής σύμπλοκοποίησης. Παράλληλα, για μεγαλύτερα μόρια, η κατανομή των πόρων και η προσβασιμότητα των ενεργών θέσεων μπορούν να περιορίσουν ή να ενισχύσουν την προσρόφηση. Ο Πίνακας 3.2 δεν λειτουργεί ως απλή σύγκριση τιμών προσροφητικής ικανότητας αλλά δείχνει ότι διαφορετικές τροποποιήσεις του biochar μπορούν να σχεδιαστούν με στόχο συγκεκριμένες κατηγορίες οργανικών ρύπων.

### **3.5 Προσρόφηση μικροπλαστικών**

#### **3.5.1 Μικροπλαστικά και χρήση βιοεξανθρακώματος**

Τα μικροπλαστικά αποτελούν μία από τις πιο ανησυχητικές κατηγορίες ρύπων, καθώς έχουν πλέον ανιχνευθεί σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, σε θαλάσσια οικοσυστήματα, σε εδάφη και στην ατμόσφαιρα. Ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια η συζήτηση είναι έντονη γύρω από τα μικροπλαστικά και πλήθος δράσεων από την Ευρωπαϊκή Ένωση και διάφορα κράτη έχουν θεσμοθετηθεί, αναγνωρίζοντας έμπρακτα την επικινδυνότητά τους. Η μικρή τους διάσταση, η υψηλή ανθεκτικότητα και η δυνατότητά τους να μεταφέρονται εύκολα στο περιβάλλον τα καθιστούν ιδιαίτερα προβληματικά, ενώ η παρουσία τους στα υδατικά συστήματα έχει συνδεθεί με επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς και με δυνητικούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. Παράλληλα η διάβρωσή τους από το ηλιακό φως, και το νερό προκαλεί αύξηση της επιφάνειας τους και ανάπτυξη επιφανειακών οξυγονούχων ομάδων, οι οποίες μπορούν να δράσουν ως σημεία προσρόφησης επικίνδυνων ουσιών. Αυτές με τη σειρά τους μπορεί να εισέρθουν στην τροφική αλυσίδα και να επηρεάσουν τη δημόσια υγεία. Για τον λόγο αυτό, η ανάπτυξη αποδοτικών μεθόδων απομάκρυνσης μικροπλαστικών από το νερό έχει αναδειχθεί σε σημαντικό πεδίο σύγχρονης περιβαλλοντικής έρευνας (Chandravanshi et al., 2026).

Το biochar έχει μελετηθεί ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση μικροπλαστικών, λόγω της πορώδους δομής του, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της παρουσίας επιφανειακών λειτουργικών ομάδων που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με πολυμερικά σωματίδια διαφορετικής χημικής φύσης. Επιπλέον, αποτελεί υλικό χαμηλού κόστους, το οποίο μπορεί να παραχθεί από ευρύ φάσμα βιομαζών, γεγονός που ενισχύει τη βιωσιμότητά του ως περιβαλλοντικά φιλικής εναλλακτικής λύσης για εφαρμογές επεξεργασίας νερού (Junaid et al., 2026).

Η αποτελεσματικότητα του biochar έναντι μικροπλαστικών δεν εξαρτάται μόνο από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του προσροφητικού, αλλά και από τις ιδιότητες των πλαστικών σωματιδίων, όπως το μέγεθος, η μορφολογία, ο τύπος του πολυμερούς και ο βαθμός γήρανσής τους. Κατά συνέπεια, η απομάκρυνση μικροπλαστικών από το νερό αποτελεί πιο σύνθετη διεργασία από την απομάκρυνση πολλών διαλυμένων ρύπων, καθώς συνδυάζει

μηχανισμούς που επηρεάζονται ταυτόχρονα από τις ιδιότητες του biochar, των μικροπλαστικών και του υδατικού μέσου.

### **3.5.2 Μηχανισμοί προσρόφησης μικροπλαστικών**

Η απομάκρυνση μικροπλαστικών με biochar επηρεάζεται έντονα από τα φυσικά χαρακτηριστικά των ίδιων των σωματιδίων, με αποτέλεσμα η συγκράτηση των μικροπλαστικών να μην αποδίδεται σε έναν μόνο μηχανισμό, αλλά σε συνδυασμό φυσικών και επιφανειακών αλληλεπιδράσεων. Στη βιβλιογραφία ως βασικοί μηχανισμοί αναφέρονται η φυσική παγίδευση, η συγκράτηση στους πόρους, οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, οι δεσμοί υδρογόνου και σε ορισμένες περιπτώσεις, οι αλληλεπιδράσεις π-π (Junaid et al., 2026).

Η φυσική παγίδευση και η συγκράτηση στους πόρους σχετίζονται κυρίως με τη μορφολογία και την πορώδη δομή του biochar. Τα μικροπλαστικά μπορούν να παγιδεύονται σε ανωμαλίες της επιφάνειας ή σε δομές πόρων όταν το μέγεθος και το σχήμα τους το επιτρέπουν. Επομένως, η ανάπτυξη κατάλληλης πορώδους δομής θεωρείται σημαντική για την αποτελεσματική απομάκρυνση μικροπλαστικών, τόσο σε συστήματα ασυνεχούς λειτουργίας όσο και σε στήλες συνεχούς ροής (Chandravanshi et al., 2026).

Παράλληλα, οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις αποτελούν βασικό μηχανισμό, δεδομένου ότι τα περισσότερα συμβατικά μικροπλαστικά εμφανίζουν έντονα υδρόφοβο χαρακτήρα. Η προσρόφηση μπορεί να ενισχυθεί όταν και η επιφάνεια του biochar είναι περισσότερο υδρόφοβη, καθώς τότε ευνοείται η επαφή μεταξύ των δύο φάσεων. Σε αρωματικά πολυμερή, όπως το πολυστυρένιο, είναι δυνατόν να συμβάλλουν και οι αλληλεπιδράσεις π-π, λόγω της αλληλεπίδρασης των αρωματικών δομών του πολυμερούς με τον αρωματικό ανθρακούχο σκελετό του biochar. Επιπλέον, η παρουσία οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του υλικού μπορεί να ευνοήσει και τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, ιδιαίτερα όταν τα μικροπλαστικά έχουν υποστεί γήρανση και φέρουν περισσότερες πολικές ομάδες στην επιφάνειά τους (Luo et al., 2026).

Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση εξαρτάται από το φορτίο της επιφάνειας του biochar και των μικροπλαστικών, το οποίο μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με το pH, τη γήρανση των σωματιδίων και τη σύσταση του υδατικού μέσου. Η γήρανση των μικροπλαστικών συχνά μεταβάλλει αισθητά τη χημεία της επιφάνειάς τους, αυξάνοντας την παρουσία πολικών

λειτουργικών ομάδων και αλλάζοντας τον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν με το biochar. Αντίστοιχα, η τροποποίηση του biochar μπορεί να ενισχύσει την απομάκρυνση μικροπλαστικών, ιδίως όταν οδηγεί σε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, ευνοϊκότερο επιφανειακό φορτίο ή εντονότερο υδρόφοβο χαρακτήρα, γεγονός που εξηγεί γιατί τα τροποποιημένα υλικά εμφανίζουν συχνά υψηλότερη προσροφητική ικανότητα από τα μη τροποποιημένα (Junaid et al., 2026).

### **3.5.3 Ενδεικτικά παραδείγματα προσρόφησης μικροπλαστικών**

Η βιβλιογραφία δείχνει ότι το τροποποιημένο biochar μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την απομάκρυνση μικροπλαστικών και νανοπλαστικών από υδατικά συστήματα, με την απόδοσή του να εξαρτάται από την πρώτη ύλη, τη μέθοδο τροποποίησης, τη θερμοκρασία πυρόλυσης και τον τύπο του πολυμερούς. Ενδεικτικά παραδείγματα εφαρμογών του τροποποιημένου biochar για την απομάκρυνση μικροπλαστικών και νανοπλαστικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μαγνητικά και κατιονικά τροποποιημένα biochar, καθώς εμφανίζουν συνήθως υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης και μπορούν, σε ορισμένες περιπτώσεις, να διευκολύνουν την ανάκτηση του προσροφητικού υλικού μετά την επεξεργασία. Ενδεικτικά, στον Πίνακα 3.3 περιλαμβάνονται παραδείγματα από άχυρο ρυζιού, άχυρο ελαιοκράμβης, πριονίδι πεύκου, πούλπα ζαχαροκάλαμου, κέλυφος ντούριαν και υπόλειμμα καφέ, με ποσοστά απομάκρυνσης που σε αρκετές περιπτώσεις υπερβαίνουν το 95%. Οι υψηλές αυτές αποδόσεις αποδίδονται κυρίως στη βελτίωση της επιφανειακής χημείας, του φορτίου της επιφάνειας και της διαθεσιμότητας ενεργών θέσεων προσρόφησης μετά την τροποποίηση του υλικού (Li and Li, 2026).

Παράλληλα, η προσρόφηση μικροπλαστικών έχει μελετηθεί τόσο σε συστήματα ασυνεχούς λειτουργίας όσο και σε στήλες συνεχούς ροής. Στα συστήματα ασυνεχούς λειτουργίας έχουν αναφερθεί συνήθως αποδόσεις απομάκρυνσης της τάξης του 78–99%, ενώ στις στήλες συνεχούς ροής οι αντίστοιχες αποδόσεις κυμαίνονται συχνά από 85% έως σχεδόν 100%, ανάλογα με τον τύπο του πολυμερούς και τις συνθήκες λειτουργίας. Τα δεδομένα αυτά δείχνουν ότι το biochar αποτελεί υποσχόμενο υλικό για την απομάκρυνση μικροπλαστικών, αν και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση για τη μετάβαση από την εργαστηριακή κλίμακα σε πραγματικά συστήματα επεξεργασίας νερού (Chandravanshi et al., 2026).

**Πίνακας 3.3** Ενδεικτικά παραδείγματα προσρόφησης μικροπλαστικών και νανοπλαστικών με βιοεξανθράκωμα (διαμορφώθηκε από Li and Li, 2026)

| Πρώτη ύλη            | Τροποποίηση                                                                                                               | Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C) | Ρύπος                                                      | Προσροφητική ικανότητα (mg/g) | Ποσοστό απομάκρυνσης (%) |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Άχυρο ρυζιού         | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                                                                 | 500                        | Μικροπλαστικά                                              | 0.02                          | 99.96                    |
| Άχυρο ελαιοκράμβης   | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , βρωμιούχο κετυλο–τριμεθυλ–αμμώνιο | 800                        | Πολυστυρένιο και καρβοξυλιωμένο τροποποιημένο πολυστυρένιο | 0.008                         | 95.3, 97.8               |
| Πριονίδι πεύκου      | $\text{Fe}^{3+}$ / $\text{Mg}^{2+}$ / $\text{Zn}^{2+}$                                                                    | 550                        | Πολυστυρένιο                                               | 6.39                          | 96.24                    |
| Άχυρο                | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                     | 400                        | 3–υδροξυβουτυρικό–συν–3–υδροξυβαλερικό                     | 31.96                         | 98.53                    |
| Πούλπα ζαχαροκάλαμου | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$                                             | 750                        | Νανοπλαστικά                                               | 0.01                          | 85                       |
| Κέλυφος ντούριαν     | χιτοζάνη, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                                                       | –                          | Πολυστυρένιο                                               | 15.56                         | 97.22                    |
| Άχυρο                | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                     | –                          | Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET)                            | 4500 mg/g κατά Langmuir       | 91.69                    |
| Υπόλειμμα καφέ       | $\text{H}_3\text{PO}_4$ , αμμώνιο                                                                                         | 550                        | Πολυστυρένιο                                               | 4.85                          | –                        |

### **3.6 Προσρόφηση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) εκτός υδατικού περιβάλλοντος**

#### **3.6.1 Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) και χρήση βιοεξανθρακώματος**

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις αποτελούν σημαντική κατηγορία αέριων ρύπων, καθώς εξατμίζονται εύκολα, διασπείρονται γρήγορα στο περιβάλλον και συνδέονται με σοβαρές επιπτώσεις τόσο στην ποιότητα του αέρα όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Κύριες πηγές εκπομπής τους είναι οι βιομηχανικές διεργασίες, τα πετροχημικά συστήματα, οι μεταφορές και διάφορες αστικές δραστηριότητες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αρωματικές πτητικές οργανικές ενώσεις, όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο και τα ξυλόλια, οι οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλή τοξικότητα και θεωρούνται ρύποι προτεραιότητας. Η απομάκρυνση των VOCs από αέρια ρεύματα αποτελεί σημαντικό πεδίο εφαρμογής τεχνολογιών καθαρισμού του αέρα (Sadegh et al., 2024). Μεταξύ των διαθέσιμων τεχνικών ελέγχου των VOCs, η προσρόφηση θεωρείται μία από τις πιο αποτελεσματικές και οικονομικά αποδοτικές μεθόδους. Το biochar έχει μελετηθεί, επειδή μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πρώτες ύλες χαμηλού κόστους και να παρουσιάσει κατάλληλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά για την απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων.

Η προσρόφηση VOCs με χρήση biochar ως προσροφητή διαφοροποιείται από την προσρόφηση ρύπων σε υδατικό περιβάλλον, καθώς εδώ οι αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται σε αέρια φάση και επηρεάζονται έντονα από το μέγεθος του μορίου, τη μερική πίεση ατμών και τη συγγένεια του ρύπου με την επιφάνεια του προσροφητικού. Η αποτελεσματικότητα του biochar έναντι των VOCs συνδέεται στενά με τα δομικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά του υλικού, τα οποία καθορίζουν τη συνολική προσροφητική του συμπεριφορά (Sadegh et al., 2024).

#### **3.6.2 Μηχανισμοί προσρόφησης VOCs σε βιοεξανθράκωμα**

Η προσρόφηση πτητικών οργανικών ενώσεων από biochar εξαρτάται κυρίως από τη δομή των πόρων και από τα επιφανειακά λειτουργικά χαρακτηριστικά του υλικού. Στη βιβλιογραφία επισημαίνεται ότι η κατανομή του μεγέθους των πόρων μπορεί να ευνοήσει επιλεκτική φυσική προσρόφηση των VOCs ανάλογα με το μέγεθος του μορίου, ενώ οι

επιφανειακές λειτουργικές ομάδες μπορούν να διευκολύνουν ισχυρότερες επιφανειακές αλληλεπιδράσεις. Η απομάκρυνση VOCs αποδίδεται σε συνδυασμό φυσικών και επιφανειακών αλληλεπιδράσεων, η ένταση των οποίων εξαρτάται από τη φύση του ρύπου και τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού υλικού (Sadegh et al., 2024).

Η φυσική προσρόφηση σχετίζεται κυρίως με τη συγκράτηση των μορίων των VOCs στους πόρους του biochar, μέσω αλληλεπιδράσεων van der Waals και πλήρωσης των πόρων. Στο πλαίσιο αυτό, η ειδική επιφάνεια, ο όγκος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους τους επηρεάζουν σημαντικά την προσροφητική απόδοση του υλικού (Sadegh et al., 2024).

Η χημική προσρόφηση σχετίζεται με την παρουσία επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, οι οποίες μπορούν να αναπτύξουν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις με τα μόρια των VOCs. Επομένως, η τροποποίηση του biochar μπορεί να ενισχύσει την προσροφητική του ικανότητα, μεταβάλλοντας την επιφανειακή χημεία, την πολικότητα και τη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων (Sadegh et al., 2024).

Συνεπώς, η τελική προσροφητική συμπεριφορά του biochar έναντι VOCs προκύπτει από το συνδυασμό φυσικής και χημικής προσρόφησης. Η βελτιστοποίησή του ως προσροφητικού υλικού προϋποθέτει την αξιολόγηση των δομικών και χημικών χαρακτηριστικών του σε σχέση με τις ιδιότητες του εκάστοτε ρύπου (Sadegh et al., 2024).

### **3.6.3 Ενδεικτικά παραδείγματα προσρόφησης VOCs**

Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται ενδεικτικά παραδείγματα προσρόφησης VOCs από biochars διαφορετικής προέλευσης και τροποποίησης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το τολουόλιο, για το οποίο έχουν αναφερθεί υψηλές προσροφητικές ικανότητες σε biochar διαφορετικής προέλευσης και διαφορετικού βαθμού τροποποίησης. Ενδεικτικά, έχουν καταγραφεί τιμές 328 mg/g για biochar από στελέχη βαμβακιού, 274.72 mg/g για biochar από οστικά υπολείμματα βοοειδών και 223 mg/g για biochar από κέλυφος φιστικιού, ενώ ακόμη υψηλότερες τιμές έχουν αναφερθεί για τροποποιημένα υλικά, όπως Cu–BTC biochar από μπαμπού και πορώδες N–τροποποιημένο biochar από υπόλειμμα απόσταξης (stillage) (Sadegh et al., 2024).

Αντίστοιχα, για το βενζόλιο και το ο-ξυλόλιο έχουν επίσης αναφερθεί ικανοποιητικές προσροφητικές ικανότητες σε biochars που προέρχονται από διαφορετικές πρώτες ύλες, όπως οι πυρήνες χουρμάδων και το άχυρο. Επιπλέον, έχουν παρουσιαστεί εφαρμογές και για

άλλες πτητικές ενώσεις, όπως τα πτητικά μεθυλοσιλοξάνια, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το biochar μπορεί να αξιοποιηθεί σε ευρύ φάσμα VOCs και όχι μόνο σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Sadegh et al., 2024).

Συνεπώς, τα διαθέσιμα δεδομένα υποδηλώνουν ότι το biochar αποτελεί υποσχόμενο προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων από αέρια ρεύματα.

**Πίνακας 3.4** Ενδεικτικά παραδείγματα προσρόφησης πτητικών οργανικών ενώσεων από βιοεξανθράκωμα (διαμορφώθηκε από Sadegh et al., 2024)

| Biochar / πρώτη ύλη                                     | VOC                               | Τροποποίηση                                                     | Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g) | Προσροφητική ικανότητα (mg/g)   |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| Στελέχη βαμβακιού                                       | τολουόλιο                         | ZnCl <sub>2</sub>                                               | 1256                                 | 328                             |
| Πυρήνες χουρμάδων                                       | βενζόλιο                          | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                                 | 1100                                 | 93.7                            |
| Οστικά υπολείμματα βοοειδών                             | τολουόλιο                         | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 946                                  | 274.72                          |
| Άχυρο σίτου                                             | βενζόλιο, τολουόλιο και ο-ξυλόλιο | Microwave                                                       | 312.62                               | 53.9, 75.8 και 63.0             |
| Στελέχη καλαμποκιού                                     | βενζόλιο και ο-ξυλόλιο            | Microwave                                                       | 325.2                                | 6.82–54.75 και 7.43–48.73       |
| Κέλυφος καρύδας                                         | πτητικά μεθυλοσιλοξάνια           | Τροποποίηση με σίδηρο                                           | 1068.43                              | 356.4                           |
| Μπαμπού                                                 | τολουόλιο                         | Cu–BTC                                                          | 728.5                                | 501.8 (60 °C) και 88.8 (150 °C) |
| Υπόλειμμα απόσταξης (stillage) /πορώδες N–τροποποιημένο | τολουόλιο                         | Προ-οξείδωση με αέρα                                            | 762.9                                | 437.8                           |
| Υπόλειμμα απόσταξης (stillage)                          | τολουόλιο                         | Αζωτούχα φωσφορικά άλατα                                        | 798                                  | 175.9–496.2                     |
| Κέλυφος φιστικιού                                       | τολουόλιο                         | NaHCO <sub>3</sub> / K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>             | 1000                                 | 223                             |
| Πυρήνας καλαμποκιού                                     | τολουόλιο                         | KOH                                                             | 2349                                 | έως 573.5                       |
| Φλοιός ρυζιού                                           | ν-εξάνιο                          | H <sub>2</sub> O                                                | 351.23                               | 5.02                            |
| Πριονίδι ευκαλύπτου                                     | π-ξυλόλιο                         | Κιτρικό οξύ και KOH                                             | –                                    | 110.74                          |
| Ξύλο πεύκου (N–τροποποιημένο)                           | διγλωρομεθάνιο και τολουόλιο      | NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O                               | 1606.7                               | 54.9 και 308                    |

## **4. Κατάλυση με βιοεξανθράκωμα**

### **4.1 Βιοεξανθράκωμα ως καταλυτικό υλικό**

Στα προηγούμενα κεφάλαια το biochar εξετάστηκε κυρίως ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση ρύπων από υδατικά συστήματα. Ωστόσο, η εφαρμογή του δεν περιορίζεται στην προσρόφηση. Λόγω της πορώδους δομής, της ειδικής επιφάνειας, των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων και της παρουσίας ανόργανων συστατικών, το biochar μπορεί να αξιοποιηθεί και σε καταλυτικές διεργασίες. Στην περίπτωση αυτή, το υλικό μπορεί να λειτουργεί είτε ως καταλύτης είτε ως φορέας καταλυτικά ενεργών φάσεων, ενώ η απόδοσή του εξαρτάται από την πρώτη ύλη, τη μέθοδο παραγωγής και τη μεταγενέστερη τροποποίηση της επιφάνειας.

Η καταλυτική χρήση του biochar παρουσιάζει ενδιαφέρον επειδή συνδυάζει δύο βασικά πλεονεκτήματα. Αφενός, προέρχεται από βιομάζα ή απόβλητα βιομάζας, συμβάλλοντας στην αξιοποίηση χαμηλού κόστους πρώτων υλών. Αφετέρου, η επιφάνειά του μπορεί να τροποποιηθεί ώστε να αποκτήσει συγκεκριμένα όξινα, βασικά, μεταλλικά ή οξειδοαναγωγικά χαρακτηριστικά. Με αυτόν τον τρόπο, το biochar μπορεί να συμμετέχει ενεργά στην αντίδραση μέσω επιφανειακών θέσεων, λειτουργικών ομάδων ή μεταλλικών φάσεων, πέρα από τον ρόλο του ως πορώδους φορέα.

Η πρώτη ύλη και η θερμοχημική διεργασία παραγωγής επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες του τελικού υλικού. Η σύσταση της βιομάζας, όπως η περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη και ανόργανα συστατικά, επηρεάζει την ανθρακούχα δομή, την περιεκτικότητα σε τέφρα, την επιφανειακή χημεία και την καταλυτική συμπεριφορά του biochar. Η πυρόλυση αποτελεί τη συνηθέστερη μέθοδο παραγωγής, όμως διαφορετικές συνθήκες πυρόλυσης μπορούν να οδηγήσουν σε υλικά με διαφορετική ειδική επιφάνεια, πορώδες, σταθερότητα και δυνατότητα λειτουργικοποίησης, όπως έχει φανεί και προηγουμένως. Για καταλυτικές εφαρμογές, η επιλογή της μεθόδου παραγωγής πρέπει επομένως να συνδέεται με την αντίδραση στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί το υλικό (Abo El-Khair et al., 2026).

Μετά την παραγωγή του biochar, η επιφανειακή τροποποίηση αποτελεί σημαντικό μέσο

ενίσχυσης της καταλυτικής του συμπεριφοράς. Ανάλογα με τον στόχο της εφαρμογής, μπορούν να χρησιμοποιηθούν φυσικές ή χημικές κατεργασίες, όπως ενεργοποίηση με ατμό ή CO<sub>2</sub>, κατεργασία με KOH, ZnCl<sub>2</sub> ή H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, όξινη ή βασική τροποποίηση, εισαγωγή ετεροατόμων, φόρτωση μετάλλων ή μεταλλικών οξειδίων και ανάπτυξη σύνθετων ή διλειτουργικών υλικών. Οι τροποποιήσεις αυτές μπορούν να μεταβάλουν την ειδική επιφάνεια, την πορώδη δομή, την οξύτητα ή βασικότητα της επιφάνειας, την πυκνότητα των ενεργών θέσεων και τις ηλεκτρονιακές ή οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του υλικού. Ωστόσο, η σημασία κάθε χαρακτηριστικού διαφοροποιείται ανάλογα με την καταλυτική εφαρμογή και ο ρόλος των διαφορετικών τροποποιήσεων θα μελετηθεί στις επόμενες ενότητες, ανάλογα με την αντίδραση και τον μηχανισμό που μελετάται.

Στο παρόν κεφάλαιο θα εξεταστούν δύο χαρακτηριστικές καταλυτικές εφαρμογές του biochar. Η πρώτη αφορά τη χρήση του σε αντιδράσεις μετεστεροποίησης λιπιδικών πρώτων υλών με αλκοόλες, κυρίως μεθανόλη, οι οποίες είναι σημαντικές για την παραγωγή βιοντίζελ. Η δεύτερη αφορά τη χρήση του ως ενεργοποιητή υπερθεικών οξειδωτικών για την αποδόμηση οργανικών μικρορύπων σε υδατικά συστήματα. Οι δύο αυτές εφαρμογές βασίζονται σε διαφορετικά καταλυτικά χαρακτηριστικά. Στη μετεστεροποίηση κυριαρχεί ο ρόλος των όξινων και βασικών επιφανειακών θέσεων, ενώ στην ενεργοποίηση υπερθεικών οξειδωτικών ιδιαίτερη σημασία έχουν οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, η μεταφορά ηλεκτρονίων και ο σχηματισμός δραστικών οξειδωτικών ειδών.

## **4.2 Μετεστεροποίηση για παραγωγή βιοντίζελ**

### **4.2.1 Η αντίδραση της μετεστεροποίησης**

Το βιοντίζελ αποτελεί ανανεώσιμο υγρό καύσιμο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική λύση έναντι του συμβατικού πετρελαϊκού diesel. Σε αντίθεση με το πράσινο diesel, το οποίο αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες, το βιοντίζελ περιέχει οξυγονούχες ενώσεις και η χημική του σύσταση αντιστοιχεί κυρίως σε αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων. Συνήθως παράγεται από λιπιδικές πρώτες ύλες, όπως φυτικά έλαια, ζωικά λίπη, χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια ή άλλα λιπιδικά υποστρώματα, μέσω μετεστεροποίησης με μεθανόλη ή αιθανόλη παρουσία καταλύτη (Vakros, 2018).

Η μετεστεροποίηση είναι η αντίδραση κατά την οποία τα τριγλυκερίδια, που αποτελούν το κύριο συστατικό των ελαίων και των λιπών, αντιδρούν με μια αλκοόλη παρουσία καταλύτη, σχηματίζοντας εστέρες λιπαρών οξέων και γλυκερόλη. Η αλκοόλη που χρησιμοποιείται συχνότερα είναι η μεθανόλη, κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητάς της, ενώ η αιθανόλη μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί, ενισχύοντας τον ανανεώσιμο χαρακτήρα του τελικού καυσίμου. Η χρήση βρώσιμων φυτικών ελαίων για παραγωγή βιοντίζελ θεωρείται προβληματική, επειδή ανταγωνίζεται τη χρήση τους ως τρόφιμα με αποτέλεσμα να δίνεται ιδιαίτερη έμφαση σε μη βρώσιμες πρώτες ύλες, λιπίδια μικροαλγών και χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (Ntaflou and Vakros, 2020).

Η μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων δεν πραγματοποιείται ως μία απλή μονοσταδιακή μετατροπή, αλλά εξελίσσεται μέσω διαδοχικών αντιδράσεων. Αρχικά το τριγλυκερίδιο μετατρέπεται σε διγλυκερίδιο, στη συνέχεια σε μονογλυκερίδιο και τελικά σε εστέρες λιπαρών οξέων, με ταυτόχρονο σχηματισμό γλυκερόλης. Επειδή η αντίδραση είναι αντιστρεπτή, χρησιμοποιείται συνήθως περίσσεια αλκοόλης, ώστε η ισορροπία να μετατοπίζεται προς την παραγωγή των εστέρων. Η παρουσία καταλύτη είναι απαραίτητη για την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης και τη βελτίωση της απόδοσης σε βιοντίζελ (Vakros, 2018).

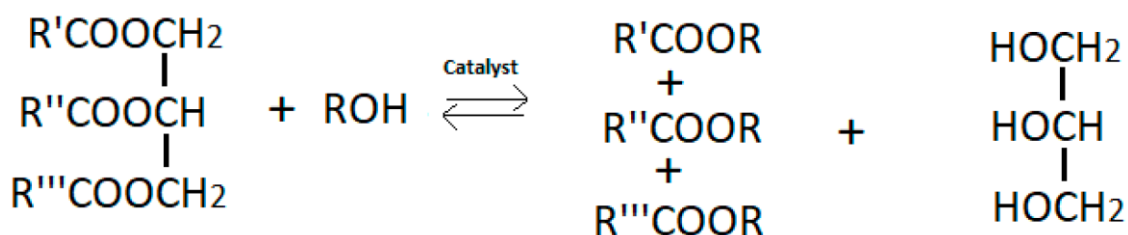
Η συνολική αντίδραση της μετεστεροποίησης μπορεί να αποδοθεί ως εξής

**Τριγλυκερίδιο + 3 αλκοόλη  $\rightleftharpoons$  3 αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων + γλυκερόλη**

ή, όταν χρησιμοποιείται μεθανόλη:

**Τριγλυκερίδιο + 3 μεθανόλη  $\rightleftharpoons$  3 μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων + γλυκερόλη**

Η συνολική πορεία της μετεστεροποίησης και ο σχηματισμός των εστέρων λιπαρών οξέων και της γλυκερόλης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1.



**Σχήμα 4.1 Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίου με αλκοόλη για την παραγωγή εστέρων λιπαρών οξέων και γλυκερόλης (Vakros, 2018).**

Η απόδοση της μετεστεροποίησης επηρεάζεται από παραμέτρους όπως η ποσότητα του καταλύτη, η θερμοκρασία, η αναλογία αλκοόλης προς έλαιο, ο χρόνος αντίδρασης και η ανάδευση.

Η επιλογή της πρώτης ύλης επηρεάζει επίσης τον σχεδιασμό της διεργασίας. Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια αποτελούν ελκυστική πρώτη ύλη, επειδή είναι απόβλητα υψηλού οργανικού φορτίου και η αξιοποίησή τους μπορεί να μειώσει το κόστος και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της παραγωγής βιοντίζελ. Ωστόσο, η μετατροπή τέτοιων πρώτων υλών απαιτεί κατάλληλη επιλογή καταλύτη, ιδιαίτερα όταν περιέχουν νερό ή ελεύθερα λιπαρά οξέα.

#### **4.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη μετεστεροποίηση**

Η απόδοση της μετεστεροποίησης επηρεάζεται από παραμέτρους που σχετίζονται τόσο με τις συνθήκες της αντίδρασης όσο και με τη σύσταση της λιπιδικής πρώτης ύλης. Οι σημαντικότεροι παράγοντες είναι η μοριακή αναλογία αλκοόλης προς έλαιο, η ποσότητα του καταλύτη, η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, η ανάδευση και η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε ελεύθερα λιπαρά οξέα ή νερό. Οι παράμετροι αυτές επηρεάζουν την ισορροπία της αντίδρασης, την ταχύτητα μετατροπής των τριγλυκεριδίων και τη μεταφορά μάζας μεταξύ της αλκοολικής και της λιπιδικής φάσης (Vakros, 2018).

Η μοριακή αναλογία αλκοόλης προς έλαιο είναι ιδιαίτερα σημαντική, επειδή η μετεστεροποίηση είναι αντιστρεπτή αντίδραση. Στοιχειομετρικά απαιτούνται τρία mol αλκοόλης για κάθε mol τριγλυκεριδίου, όμως στην πράξη χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης, ώστε η ισορροπία να μετατοπίζεται προς τον σχηματισμό των εστέρων λιπαρών οξέων. Στην ομογενή βασική μετεστεροποίηση, μια τυπική αναλογία μεθανόλης προς έλαιο είναι 6:1. Η αύξηση της ποσότητας της μεθανόλης μπορεί να ευνοήσει τη μετατροπή μέχρι ένα ορισμένο σημείο, πέρα από το οποίο δεν επιτυγχάνεται απαραίτητα περαιτέρω αύξηση της απόδοσης (Vakros, 2018).

Σε ετερογενή καταλυτικά συστήματα, η απαιτούμενη περίσσεια αλκοόλης μπορεί να είναι μεγαλύτερη, επειδή η αντίδραση πραγματοποιείται στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του στερεού καταλύτη. Επομένως, η ποσότητα της αλκοόλης επηρεάζει όχι μόνο την ισορροπία της αντίδρασης αλλά και την επαφή των αντιδρώντων με την καταλυτική επιφάνεια. Ωστόσο,

η υπερβολική ποσότητα μεθανόλης μπορεί να δυσχεράνει τον διαχωρισμό των προϊόντων, καθώς μπορεί να ευνοήσει τη γαλακτωματοποίηση του βιοντίζελ και τη διάλυση της γλυκερόλης στη μεθανόλη (Mohiddin et al., 2024).

Η ποσότητα του καταλύτη καθορίζει τον αριθμό των διαθέσιμων ενεργών θέσεων και επομένως επηρεάζει την ταχύτητα και την έκταση της αντίδρασης. Στην ομογενή βασική μετεστεροποίηση, τυπικές συνθήκες περιλαμβάνουν χρήση NaOH διαλυμένου σε μεθανόλη, με ποσότητα καταλύτη περίπου 1% w/w ως προς το έλαιο (Ntaflou and Vakros, 2020). Στα ετερογενή συστήματα, η αύξηση της ποσότητας του στερεού καταλύτη μπορεί να ενισχύσει την απόδοση μέχρι ένα βέλτιστο σημείο επειδή αυξάνεται ο αριθμός των επιφανειακών θέσεων στις οποίες μπορούν να προσροφηθούν και να αντιδράσουν τα μόρια της αλκοόλης και του ελαίου.

Η υπερβολική ποσότητα στερεού καταλύτη δεν οδηγεί απαραίτητα σε υψηλότερη απόδοση. Πέρα από ένα βέλτιστο σημείο, η αύξηση της ποσότητας του καταλύτη μπορεί να αυξήσει το ιξώδες του μίγματος, να δυσχεράνει την ανάδευση και να περιορίσει τη μεταφορά μάζας. Έτσι, η βέλτιστη φόρτιση καταλύτη πρέπει να προσδιορίζεται σε σχέση με τη φύση του καταλύτη, την ποιότητα της λιπιδικής πρώτης ύλης και τις υπόλοιπες συνθήκες της αντίδρασης (Mohiddin et al., 2024).

Η θερμοκρασία επηρεάζει τόσο την ταχύτητα της αντίδρασης όσο και τη μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων. Η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να επιταχύνει τη μετεστεροποίηση και να μειώσει το ιξώδες της λιπιδικής φάσης, διευκολύνοντας την επαφή μεταξύ ελαίου, αλκοόλης και καταλύτη. Όταν χρησιμοποιείται μεθανόλη, η θερμοκρασία δεν πρέπει να υπερβαίνει σημαντικά το σημείο βρασμού του αντιδρώντος μίγματος, το οποίο βρίσκεται περίπου στους 65 °C (Vakros, 2018). Σε ετερογενή συστήματα μπορεί να απαιτούνται ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες, ανάλογα με τη φύση της πρώτης ύλης και τη σταθερότητα του καταλύτη. Η υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας δεν είναι πάντα ευνοϊκή. Παρότι μπορεί να επιταχύνει την κινητική της αντίδρασης, σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να ενισχυθούν ανεπιθύμητες διεργασίες, όπως η σαπωνοποίηση των τριγλυκεριδίων, με αποτέλεσμα τη μείωση της παραγωγής βιοντίζελ (Mohiddin et al., 2024).

Ο χρόνος αντίδρασης καθορίζει τον βαθμό μετατροπής των τριγλυκεριδίων σε εστέρες λιπαρών οξέων. Σε ομογενή όξινα ή βασικά συστήματα, η αντίδραση μπορεί να ολοκληρωθεί

σε σχετικά μικρό χρόνο και σε ήπιες θερμοκρασίες, περίπου κοντά στους 60 °C (Ntaflou and Vakros, 2020). Σε ετερογενή συστήματα, ο απαιτούμενος χρόνος μπορεί να είναι μεγαλύτερος, επειδή η διεργασία εξαρτάται όχι μόνο από τη χημική αντίδραση αλλά και από τη διάχυση των αντιδρώντων προς τις ενεργές θέσεις του στερεού καταλύτη. Η αύξηση του χρόνου αντίδρασης είναι ευνοϊκή μέχρι ένα βέλτιστο σημείο καθώς επιτρέπει μεγαλύτερη μετατροπή της λιπιδικής πρώτης ύλης. Ωστόσο, η υπερβολική παράταση της αντίδρασης δεν οδηγεί απαραίτητα σε μεγαλύτερη απόδοση, επειδή η μετεστεροποίηση είναι αντιστρεπτή διεργασία και η σύσταση του μίγματος μπορεί να επηρεαστεί από την προσέγγιση της ισορροπίας ή από παράπλευρες διεργασίες (Mohiddin et al., 2024).

Η ανάδευση είναι κρίσιμη, επειδή η μετεστεροποίηση ξεκινά συνήθως σε διαφασικό σύστημα. Η αλκοόλη και το έλαιο δεν αναμιγνύονται πλήρως, με αποτέλεσμα η αντίδραση να λαμβάνει χώρα αρχικά κυρίως στη διεπιφάνεια μεταξύ της αλκοολικής και της λιπιδικής φάσης. Η επαρκής ανάδευση αυξάνει την επαφή των αντιδρώντων με τον καταλύτη και περιορίζει τους περιορισμούς μεταφοράς μάζας. Καθώς σχηματίζονται οι εστέρες λιπαρών οξέων, το μίγμα γίνεται σταδιακά πιο ομοιογενές, γεγονός που διευκολύνει περαιτέρω την εξέλιξη της αντίδρασης (Vakros, 2018).

Η ποιότητα της λιπιδικής πρώτης ύλης επηρεάζει άμεσα την επιλογή του καταλύτη. Πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα ή νερό δεν είναι κατάλληλες για απλή βασική κατάλυση, επειδή τα ελεύθερα λιπαρά οξέα μπορούν να αντιδράσουν με τη βάση και να σχηματίσουν σάπωνες. Η σαπωνοποίηση μειώνει την ενεργή ποσότητα του καταλύτη και δυσχεραίνει τον διαχωρισμό του βιοντίζελ από τη γλυκερόλη. Για πρώτες ύλες με αυξημένη περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, οι όξινοι καταλύτες είναι καταλληλότεροι, επειδή μπορούν να προωθήσουν την εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Επιπλέον, οι διλειτουργικοί καταλύτες, οι οποίοι διαθέτουν τόσο όξινες όσο και βασικές θέσεις, μπορούν να υποστηρίξουν παράλληλα την εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων και τη μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων (Ntaflou and Vakros, 2020).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μετεστεροποίηση δεν δρουν ανεξάρτητα. Η περίσσεια αλκοόλης μπορεί να μετατοπίσει την ισορροπία προς τους εστέρες αλλά σε υπερβολική ποσότητα δυσχεραίνει τον διαχωρισμό των προϊόντων. Η αύξηση της ποσότητας του καταλύτη μπορεί να αυξήσει τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις αλλά πέρα από ένα βέλτιστο

σημείο μπορεί να περιορίσει τη μεταφορά μάζας. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει την αντίδραση αλλά περιορίζεται από την πτητικότητα της μεθανόλης και από πιθανές ανεπιθύμητες αντιδράσεις. Επομένως, η βελτιστοποίηση της μετεστεροποίησης απαιτεί ταυτόχρονη ρύθμιση των συνθηκών αντίδρασης και κατάλληλη επιλογή καταλύτη ανάλογα με τη σύσταση και την ποιότητα της λιπιδικής πρώτης ύλης.

#### **4.2.3 Συμβατικοί καταλύτες μετεστεροποίησης**

Η μετεστεροποίηση πραγματοποιείται συνήθως παρουσία όξινου ή βασικού καταλύτη. Στα συμβατικά συστήματα χρησιμοποιούνται συχνά ομογενείς βασικοί καταλύτες, όπως NaOH και KOH, επειδή παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα και μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλές μετατροπές σε σχετικά ήπιες συνθήκες. Τυπικά, η βασική μεθανόλυση πραγματοποιείται με NaOH διαλυμένο σε μεθανόλη, ποσότητα καταλύτη περίπου 1% w/w ως προς το έλαιο, αναλογία ελαίου προς μεθανόλη 1:6 και θερμοκρασία κοντά στο σημείο βρασμού του αντιδρώντος μίγματος (Ntaflou and Vakros, 2020).

Παρά την υψηλή δραστηριότητά τους, οι ομογενείς καταλύτες παρουσιάζουν σημαντικούς περιορισμούς. Δεν ανακτώνται εύκολα μετά το τέλος της αντίδρασης, μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση του αντιδραστήρα και ευνοούν τον σχηματισμό σαπώνων, ενώ απαιτούνται επιπλέον στάδια καθαρισμού και εξουδετέρωσης που οδηγούν σε παραγωγή υγρών αποβλήτων. Τα προβλήματα αυτά αυξάνουν το κόστος της διεργασίας και δυσχεραίνουν την εφαρμογή της σε μεγαλύτερη κλίμακα (Ntaflou and Vakros, 2020).

Η σύσταση της λιπιδικής πρώτης ύλης επηρεάζει καθοριστικά την επιλογή καταλύτη. Όταν η πρώτη ύλη περιέχει σημαντική ποσότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων ή νερού, η βασική κατάλυση γίνεται λιγότερο αποτελεσματική, επειδή τα ελεύθερα λιπαρά οξέα μπορούν να εξουδετερώσουν τον βασικό καταλύτη και να οδηγήσουν σε σχηματισμό σαπώνων. Σε τέτοιες περιπτώσεις, οι όξινοι καταλύτες είναι καταλληλότεροι για την εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, ενώ οι διλειτουργικοί καταλύτες μπορούν να υποστηρίξουν τόσο την εστεροποίηση όσο και τη μετεστεροποίηση (Ntaflou and Vakros, 2020).

Η χρήση ετερογενών στερεών καταλυτών προτείνεται ως λύση σε αρκετούς από τους παραπάνω περιορισμούς. Οι στερεοί καταλύτες μπορούν να διαχωριστούν ευκολότερα από το μίγμα της αντίδρασης, να επαναχρησιμοποιηθούν και να περιορίσουν την ανάγκη για εκτεταμένο καθαρισμό των προϊόντων. Επιπλέον, μπορούν να μειώσουν την παραγωγή

υγρών αποβλήτων και να διευκολύνουν τον διαχωρισμό βιοντίζελ και γλυκερόλης (Vakros, 2018).

Ωστόσο, οι ετερογενείς καταλύτες δεν είναι απαλλαγμένοι από μειονεκτήματα. Η αντίδραση παρουσία στερεού καταλύτη πραγματοποιείται σε τριφασικό σύστημα, δηλαδή στερεό–αλκοόλη–έλαιο, με αποτέλεσμα οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας να γίνονται εντονότεροι. Επιπλέον, η δραστηριότητα εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια, την προσβασιμότητα των ενεργών θέσεων, τη σταθερότητα της καταλυτικής φάσης και την αντοχή του υλικού σε έκπλυση ή απενεργοποίηση. Επομένως, η αξιολόγηση ενός ετερογενούς καταλύτη πρέπει να λαμβάνει υπόψη όχι μόνο τη δραστηριότητα αλλά και την ευκολία ανάκτησης, τη σταθερότητα και τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης (Abo El-Khair et al., 2026).

Σε αυτό το πλαίσιο, η ανάπτυξη στερεών καταλυτών από ανθρακούχα υλικά έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, επειδή τέτοια υλικά μπορούν να λειτουργήσουν είτε ως ενεργοί καταλύτες είτε ως φορείς καταλυτικά ενεργών φάσεων. Ειδικά, το biochar παρουσιάζει ιδιαίτερη σημασία καθώς συνδέει την ετερογενή κατάλυση με την αξιοποίηση βιομάζας και τη δυνατότητα σχεδιασμού επιφανειακά τροποποιημένων υλικών.

#### **4.2.4 Βιοεξανθράκωμα ως ετερογενής καταλύτης**

Το biochar παρουσιάζει ενδιαφέρον ως ετερογενής καταλύτης ή ως φορέας καταλυτικά ενεργών φάσεων στη μετεστεροποίηση, επειδή συνδυάζει ανθρακούχα δομή, επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, ανόργανα συστατικά και δυνατότητα χημικής τροποποίησης. Η καταλυτική του συμπεριφορά δεν καθορίζεται μόνο από τη συνολική ειδική επιφάνεια, αλλά και από τη φύση των πόρων, την προσβασιμότητα των ενεργών θέσεων και την οξύτητα ή βασικότητα της επιφάνειας. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στη μετεστεροποίηση, επειδή τα τριγλυκερίδια είναι σχετικά μεγάλα μόρια και η πρόσβασή τους στις καταλυτικές θέσεις επηρεάζεται από την ανάπτυξη μεσοπορώδους δομής. Επομένως, ένα biochar με κατάλληλο πορώδες μπορεί να διευκολύνει τη μεταφορά των αντιδρώντων προς την επιφάνεια και να περιορίσει φαινόμενα διάχυσης που μειώνουν την ταχύτητα της αντίδρασης (Vakros, 2018).

Η επιφανειακή χημεία του biochar είναι εξίσου σημαντική με τη μορφολογία του. Η υδρόφοβη ανθρακούχα φάση μπορεί να ευνοήσει την αλληλεπίδραση με τις οργανικές αλυσίδες των λιπιδικών μορίων ενώ οι υδρόφιλες λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας μπορούν να συμμετέχουν στην ενεργοποίηση των αντιδρώντων ή στη σταθεροποίηση

καταλυτικά ενεργών ειδών. Με αυτόν τον τρόπο, το biochar δεν λειτουργεί απλώς ως αδρανές πορώδες υπόστρωμα, αλλά μπορεί να συμμετέχει ενεργά στη μετεστεροποίηση μέσω των επιφανειακών του θέσεων ή να λειτουργεί ως φορέας για όξινες, βασικές ή μεταλλικές φάσεις (Vakros, 2018).

Η δυνατότητα χρήσης του biochar ως φορέα είναι ιδιαίτερα σημαντική για την ανάπτυξη ετερογενών καταλυτών. Η πορώδης ανθρακούχα δομή μπορεί να διευκολύνει τη διασπορά ενεργών φάσεων, όπως όξινων λειτουργικών ομάδων, βασικών οξειδίων, αλκαλικών ειδών ή μεταλλικών/μεταλλοξειδικών σωματιδίων. Οπότε, μπορούν να αυξηθούν η πυκνότητα και η προσβασιμότητα των ενεργών θέσεων ενώ παράλληλα ο στερεός καταλύτης μπορεί να ανακτηθεί ευκολότερα από το μίγμα της αντίδρασης σε σχέση με τους ομογενείς καταλύτες (Abo El-Khair et al., 2026).

Ωστόσο, η χρήση biochar ως ετερογενούς καταλύτη συνοδεύεται από ορισμένους περιορισμούς. Η σύσταση του υλικού εξαρτάται έντονα από την πρώτη ύλη και τις συνθήκες πυρόλυσης, με αποτέλεσμα να μπορεί να μεταβάλλονται η περιεκτικότητα σε τέφρα, η κατανομή των πόρων και η επιφανειακή χημεία. Επιπλέον, σε στερεούς καταλύτες η αντίδραση πραγματοποιείται σε πολυφασικό σύστημα, όπου η μεταφορά μάζας μεταξύ ελαίου, αλκοόλης και καταλυτικής επιφάνειας μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την ταχύτητα της διεργασίας. Για τον λόγο αυτό, η αξιολόγηση ενός καταλύτη biochar δεν πρέπει να βασίζεται μόνο στη μέγιστη απόδοση σε βιοντίζελ, αλλά και στη σταθερότητα, την ανακυκλωσιμότητα, την αντοχή σε έκπλυση και τη συμπεριφορά του σε διαφορετικές λιπιδικές πρώτες ύλες (Abo El-Khair et al., 2026).

Γενικά, το biochar αποτελεί ευέλικτο υλικό για την ανάπτυξη ετερογενών καταλυτών μετεστεροποίησης. Η καταλυτική του δράση μπορεί να οφείλεται σε εγγενείς ιδιότητες της επιφάνειας, σε ανόργανα συστατικά της πρώτης ύλης ή σε μεταγενέστερες τροποποιήσεις που θα αναλυθούν στην επόμενη ενότητα.

#### **4.2.5 Τροποποιήσεις βιοεξανθρακώματος για μετεστεροποίηση**

Η καταλυτική χρήση του biochar στη μετεστεροποίηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική κατάσταση και την προσβασιμότητα της επιφάνειάς του. Το αρχικό biochar μπορεί να εμφανίζει καταλυτική δράση λόγω ανόργανων αποθέσεων, οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων ή βασικών/όξινων επιφανειακών θέσεων, όμως η στοχευμένη τροποποίηση επιτρέπει

καλύτερη ρύθμιση της οξύτητας, της βασικότητας, της πορώδους δομής και της σταθερότητας των ενεργών φάσεων. Για τον λόγο αυτό, οι τροποποιήσεις των βιοεξανθρακωμάτων για παραγωγή βιοντίξελ μπορούν να διακριθούν κυρίως σε όξινες, βασικές, διλειτουργικές και μεταλλικές ή μαγνητικές (Abo El-Khair et al., 2026).

Οι όξινες τροποποιήσεις αποσκοπούν στη δημιουργία όξινων επιφανειακών θέσεων, οι οποίες είναι ιδιαίτερα χρήσιμες όταν η λιπιδική πρώτη ύλη περιέχει αυξημένη ποσότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων. Χαρακτηριστική στρατηγική αποτελεί η σουλφόνωση, μέσω της οποίας εισάγονται ομάδες  $-SO_3H$  στην ανθρακούχα επιφάνεια. Οι ομάδες αυτές παρέχουν ισχυρές όξινες θέσεις Bronsted και μπορούν να ευνοήσουν την εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, περιορίζοντας τα προβλήματα που εμφανίζονται όταν τέτοιες πρώτες ύλες υποβάλλονται απευθείας σε βασική μετεστεροποίηση (Vakros, 2018).

Οι βασικές τροποποιήσεις στοχεύουν στη δημιουργία ή ενίσχυση βασικών θέσεων, οι οποίες είναι απαραίτητες για την ενεργοποίηση της αλκοόλης και την προώθηση της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων. Η βασικότητα μπορεί να προέρχεται είτε από εγγενή ανόργανα συστατικά της βιομάζας είτε από μεταγενέστερη κατεργασία με αλκαλικά διαλύματα, ανθρακικά άλατα ή οξειδία μετάλλων. Οι βασικές θέσεις διευκολύνουν τον σχηματισμό αλκοξειδικών ειδών, όπως το μεθοξείδιο, τα οποία συμμετέχουν στην πυρηνόφιλη προσβολή των γλυκεριδίων. Επομένως, δεν αρκεί μόνο η αύξηση της ειδικής επιφάνειας ή του πορώδους αλλά και η επιφάνεια πρέπει να διαθέτει κατάλληλες βασικές θέσεις για τη συγκεκριμένη αντίδραση (Ntaflou and Vakros, 2020).

Τα διλειτουργικά biochar συνδυάζουν όξινες και βασικές θέσεις στο ίδιο υλικό. Η προσέγγιση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική όταν χρησιμοποιούνται χαμηλής ποιότητας ή χρησιμοποιημένες λιπιδικές πρώτες ύλες επειδή μπορεί να περιέχουν τόσο τριγλυκερίδια όσο και ελεύθερα λιπαρά οξέα. Οι όξινες θέσεις μπορούν να ευνοήσουν την εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων ενώ οι βασικές θέσεις μπορούν να βοηθήσουν στη μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων. Με αυτόν τον τρόπο, τα διλειτουργικά υλικά μπορούν να μειώσουν την ανάγκη για ξεχωριστά στάδια προεπεξεργασίας της πρώτης ύλης (Abo El-Khair et al., 2026).

Η μεταλλική και μαγνητική τροποποίηση μπορεί να προσφέρει επιπλέον λειτουργικότητα, είτε μέσω εισαγωγής νέων ενεργών φάσεων είτε μέσω ευκολότερης ανάκτησης του στερεού

καταλύτη. Η εναπόθεση μετάλλων ή μεταλλικών οξειδίων μπορεί να αυξήσει την πυκνότητα όξινων ή βασικών θέσεων, να βελτιώσει τη διασπορά των ενεργών φάσεων και να ενισχύσει τη σταθερότητα του καταλύτη. Παράλληλα, η εισαγωγή μαγνητικών συστατικών επιτρέπει τον διαχωρισμό του καταλύτη με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, ιδιαίτερα χρήσιμο χαρακτηριστικό σε λεπτόκοκκα στερεά συστήματα. Ωστόσο, η μαγνητική ανάκτηση δεν αρκεί από μόνη της καθώς απαιτείται και σταθερότητα των ενεργών θέσεων ώστε ο καταλύτης να διατηρεί τη δραστηριότητά του σε διαδοχικούς κύκλους (Abo El-Khair et al., 2026).

Οι διαφορετικές τροποποιήσεις του biochar δεν έχουν τον ίδιο καταλυτικό ρόλο. Οι όξινες τροποποιήσεις είναι κατάλληλες κυρίως για εστεροποίηση ελεύθερων λιπαρών οξέων, οι βασικές τροποποιήσεις για μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων, ενώ τα διλειτουργικά υλικά είναι χρήσιμα όταν η πρώτη ύλη περιέχει και τις δύο κατηγορίες ενώσεων. Οι μεταλλικές και μαγνητικές τροποποιήσεις μπορούν να προσθέσουν λειτουργίες όπως ευκολότερη ανάκτηση, βελτίωση της διασποράς ή της σταθερότητας των ενεργών φάσεων και ανάλογα με το σύστημα ενίσχυση της δραστηριότητας. Η πρακτική εφαρμογή αυτών των τροποποιήσεων αποτυπώνεται στα παραδείγματα της επόμενης ενότητας, όπου εξετάζονται συγκεκριμένοι καταλύτες, μηχανισμοί και δεδομένα επαναχρησιμοποίησης.

#### **4.2.6 Ενδεικτικά παραδείγματα βιοεξανθρακωμάτων στη μετεστεροποίηση**

Η εφαρμογή biochar στη μετεστεροποίηση πρέπει να λαμβάνει υπόψη πέρα από τη μέγιστη απόδοση σε βιοντίζελ και τον τρόπο που η τροποποίηση επηρεάζει τις ενεργές θέσεις, τον μηχανισμό της αντίδρασης και τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη. Στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται παραδείγματα που καλύπτουν βασικά, όξινα, μαγνητικά και διλειτουργικά biochar, με διαφορετικές λιπιδικές πρώτες ύλες και διαφορετική σταθερότητα κατά τους κύκλους χρήσης.

**Πίνακας 4.1 Ενδεικτικά παραδείγματα βιοεξανθρακώματος στη μετεστεροποίηση**

| Λιπιδική πρώτη ύλη / υπόστρωμα             | Biochar / πρώτη ύλη                    | Τροποποίηση / ενεργή φάση                                          | Συνθήκες                                                      | Απόδοση / βασικό εύρημα                                                                                                | Πηγή                     |
|--------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Τριακετίνη ως πρότυπη ένωση τριγλυκεριδίων | Biochar από υπολείμματα ριζιδίων βύνης | Μη τροποποιημένο biochar (BioC) , τροποποίηση με NaOH (BioC/NaOH), | Μεθανόλη ως αλκοόλη• σύγκριση καταλυτικής δράσης διαφορετικών | Υψηλότερη δραστηριότητα για το BioC και το BioC/NaOH biochar– BioC/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> είχε σχεδόν μηδενική | Ntaflou and Vakros, 2020 |

|                                                   |                                                               | τροποποίηση με $H_2SO_4$ (BioC/ $H_2SO_4$ ) και τροποποίηση με $H_2O$ (BioC/ $H_2O$ )             | τροποποιήσεων                                                                                            | δραστικότητα                                                                                                                          |                            |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Λιπίδια μικροάλης <i>Scenedesmus rubescens</i>    | Biochar από υπολείμματα ριζιδίων βύνης                        | Μη τροποποιημένο biochar (BC) και $H_2SO_4$ -τροποποιημένο biochar (H-BC)                         | Μεθανόλη:λιπίδια 600:1 • 60 °C • 20 h • καλύτερος λόγος καταλύτη:λιπίδια 0,7:1 για BC και 0,1:1 για H-BC | 47% μετατροπή για το BC και 24% για το $H_2SO_4$ -τροποποιημένο H-BC                                                                  | Tsavatopoulou et al., 2020 |
| Έλαιο από ποικιλία δέντρου <i>Jatropha curcas</i> | Ενεργοποιημένο biochar GZF- $SO_3H$ από γλυκόζη               | Σύνθεση από γλυκόζη με $ZnCl_2$ και $FeCl_3$ και τροποποίηση με 4-διαζωνιακό βενζοσουλφονικό άλας | 50,3 min • μεθανόλη:έλαιο 22,9:1 • 96,2 °C • 7,7 wt.% καταλύτης                                          | 97,1 ± 0,4% απόδοση βιοντίζελ • 92,5 ± 0,4% στον 7ο κύκλο                                                                             | Ao et al., 2024            |
| Χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο                   | Μαγνητικό biochar από λιγνοκυτταρινούχα απόβλητα φοινικέλαιου | Εμποτισμός με $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , ανθρακοποίηση και κατεργασία με $H_2SO_4$                    | 10,25 wt.% καταλύτης • μεθανόλη:έλαιο 28:1 • 70 °C • 8 h                                                 | 91,50% απόδοση FAME • 67,37% μετά από 5 κύκλους                                                                                       | Mohiddin et al., 2024      |
| Φοινικέλαιο                                       | Biochar από φλούδα πόμελο                                     | KOH ενεργοποίηση και εναπόθεση 25 wt.% $K_2CO_3$ • πύρωση στους 600 °C                            | 6 wt.% καταλύτης • μεθανόλη:έλαιο 8:1 • 65 °C • 150 min                                                  | 98,0% FAME • >82% μετά από 8 κύκλους • απενεργοποίηση κυρίως λόγω έκπλυσης $K^+$                                                      | Zhao et al., 2018          |
| Ηλιέλαιο                                          | Biochar από κέλυφος πυρήνων φοινικόδεντρου                    | CaO-βασικός καταλύτης                                                                             | 3 wt.% καταλύτης • μεθανόλη:έλαιο 9:1 • 65 °C • 4 h                                                      | 99% FAME • επαναχρησιμοποίηση για 3 κύκλους χωρίς σημαντική απώλεια δραστηριότητας • ανάγκη καθαρισμού λόγω έκπλυσης Ca στο biodiesel | Kostić et al., 2016        |
| Χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο                   | Biochar από φύκη (sargassum) και κέλυφος υδρόβιου σαλιγκαριού | Μαγνητικός διλειτουργικός καταλύτης CoFe/biochar/CaO                                              | 3 wt.% καταλύτης • μεθανόλη:έλαιο 16:1 • 73 °C • 157 min                                                 | 99,21% απόδοση βιοντίζελ • 91,70% μετά τον 5ο κύκλο                                                                                   | Xia et al., 2024           |

Τα παραδείγματα του Πίνακα 4.1 δείχνουν ότι η δραστηριότητα των βιοεξανθρακωμάτων δεν καθορίζεται μόνο από την ύπαρξη πορώδους ανθρακούχας δομής, αλλά κυρίως από τη χημική φύση των ενεργών θέσεων. Στα βασικά συστήματα, ο καταλύτης διευκολύνει την ενεργοποίηση της μεθανόλης και τον σχηματισμό μεθοξειδίου, το οποίο στη συνέχεια

προσβάλλει πυρηνόφιλα το καρβονυλικό κέντρο των γλυκεριδίων. Επομένως, η βασικότητα της επιφάνειας αποτελεί καθοριστική παράμετρο στη μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων.

Στα biochar από υπολείμματα ριζιδίων βύνης, η τροποποίηση επηρέασε άμεσα την καταλυτική δράση. Το αρχικό biochar (BioC) και το τροποποιημένο υλικό με NaOH (BioC/NaOH) ήταν τα πιο ενεργά, επειδή διατηρούσαν ή ενίσχυαν βασικές επιφανειακές θέσεις. Αντίθετα, η κατεργασία με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> αύξησε τον όξινο χαρακτήρα και την ειδική επιφάνεια, αλλά απομάκρυνε τα βασικά ανόργανα αποθέματα που ήταν κρίσιμα για τη μετεστεροποίηση της τριακετίνης. Οπότε, το τροποποιημένο υλικό με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (BioC/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) εμφάνισε σχεδόν μηδενική δραστηριότητα, γεγονός που δείχνει ότι η αύξηση της ειδικής επιφάνειας δεν αρκεί όταν δεν συνοδεύεται από κατάλληλες βασικές θέσεις. Η επαναχρησιμοποίηση εξετάστηκε για το αρχικό biochar και το NaOH-τροποποιημένο biochar, καθώς τα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- και H<sub>2</sub>O-τροποποιημένα υλικά δεν παρουσίασαν ουσιαστικό ενδιαφέρον λόγω πολύ χαμηλής δραστηριότητας. Και οι δύο καταλύτες διατήρησαν τη δραστηριότητά τους τουλάχιστον για τρεις κύκλους, με το BioC/NaOH να εμφανίζει μεγαλύτερη σταθερότητα. Επιπλέον, δεν παρατηρήθηκε έκπλυση της βασικής φάσης κατά την επαφή με μεθανόλη, στοιχείο που δείχνει ότι το BioC/NaOH biochar μπορεί να λειτουργήσει ως ανακυκλώσιμος στερεός βασικός καταλύτης και να περιορίσει προβλήματα που συνδέονται με τη χρήση ομογενούς NaOH, όπως η σαπωνοποίηση (Ntaflou and Vakros, 2020).

Ανάλογο παράδειγμα είναι και η περίπτωση των λιπιδίων μικροάλης *Scenedesmus rubescens*. Το αρχικό biochar από υπολείμματα ριζιδίων βύνης έδωσε υψηλότερη μετατροπή από το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-τροποποιημένο υλικό, με μέγιστες τιμές 47% και 24%, αντίστοιχα. Η διαφορά αυτή δεν αποδίδεται σε διαφοροποίηση της σύστασης των παραγόμενων μεθυλεστέρων, καθώς οι μεθυλεστέρες που σχηματίστηκαν ήταν σχεδόν ίδιοι στις περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Αντίθετα, η υψηλότερη δραστηριότητα του αρχικού biochar συσχετίζεται με την παρουσία βασικών ανόργανων συστατικών στην επιφάνειά του, ενώ η κατεργασία με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> οδήγησε σε έντονα όξινο υλικό. Στη συγκεκριμένη διεργασία η διατήρηση των βασικών επιφανειακών χαρακτηριστικών ήταν πιο ευνοϊκή από την όξινη τροποποίηση (Tsavatoroulou et al., 2020). Η όξινη τροποποίηση είναι χρήσιμη όταν απαιτείται εστεροποίηση ελεύθερων λιπαρών οξέων, ενώ για τη μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων, η βασικότητα μπορεί να είναι σημαντικότερη.

Αντίστοιχα, στην εργασία του Zhao et al. (2018), η υψηλή απόδοση συνδέεται με τον συνδυασμό ενεργοποιημένου ανθρακούχου φορέα και ισχυρών βασικών φάσεων. Η KOH-ενεργοποίηση του biochar από φλούδα πόμελο αύξησε σημαντικά την ειδική επιφάνεια και τον όγκο πόρων του φορέα, ενώ οι πόροι του καταλύτη παρέμειναν επαρκείς για τη διείδυση των μορίων των τριγλυκεριδίων και την αξιοποίηση των περισσότερων ενεργών θέσεων. Η εναπόθεση  $K_2CO_3$  και η πύρωση οδήγησαν στον σχηματισμό βασικών ειδών  $K_2CO_3/K_2O$ , τα οποία αύξησαν τη συνολική βασικότητα και ήταν καθοριστικά για την καταλυτική δράση. Ο προτεινόμενος μηχανισμός βασίζεται στην προσρόφηση και ενεργοποίηση της μεθανόλης στις βασικές θέσεις του καταλύτη, με σχηματισμό  $CH_3O^-$ . Το μεθοξείδιο προσβάλλει πυρηνόφιλα το γλυκερίδιο, οδηγώντας τελικά στον σχηματισμό FAME και γλυκερόλης. Η απόδοση μειώθηκε από 98,0% σε 82,4% μετά από οκτώ κύκλους, γεγονός που δείχνει ικανοποιητική, αλλά όχι πλήρως σταθερή, ανακυκλωσιμότητα. Η μείωση αυτή αποδόθηκε κυρίως στην έκπλυση  $K^+$  από την επιφάνεια του καταλύτη, γεγονός που δείχνει ότι η σταθερή συγκράτηση των καλιούχων βασικών ειδών στον ανθρακούχο φορέα αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τη μακροχρόνια χρήση και την ανακυκλωσιμότητα του υλικού.

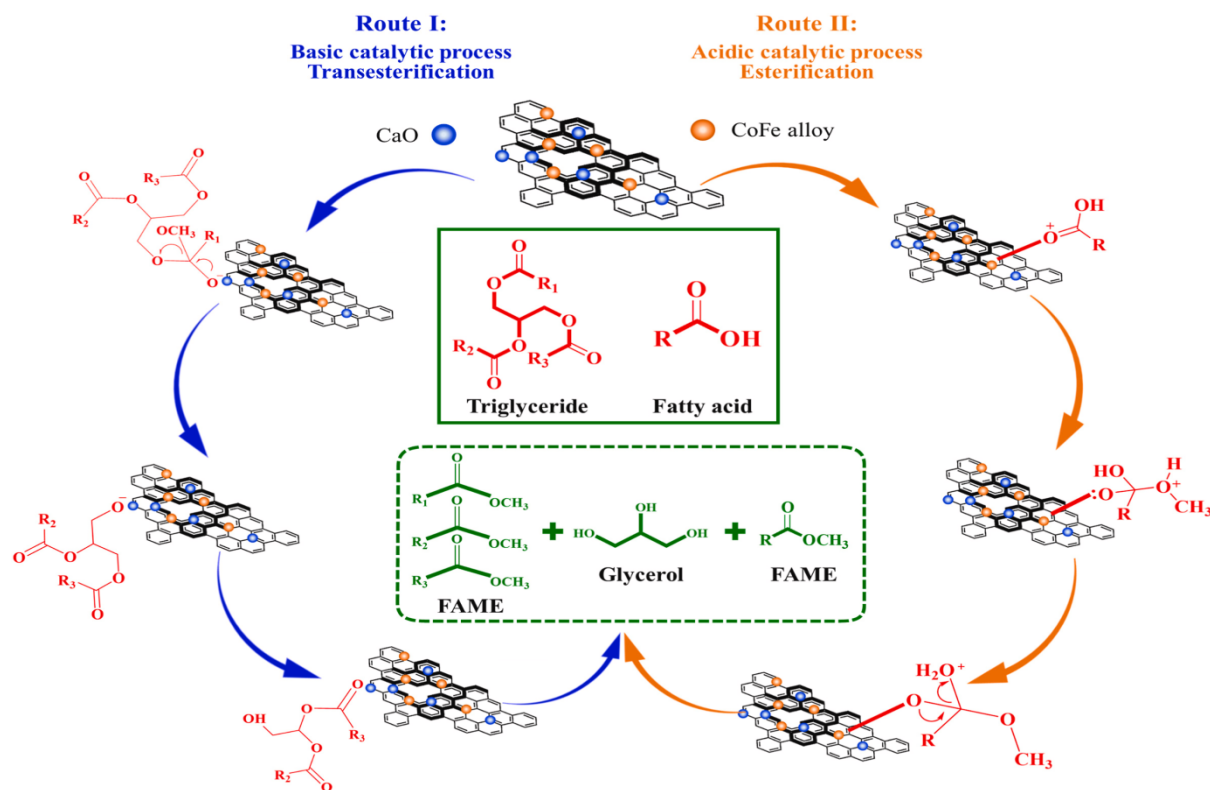
Το biochar από κέλυφος πυρήνων φοινικόδεντρου αποτελεί αντίστοιχο παράδειγμα βασικού καταλύτη, καθώς μετά την πύρωση η καταλυτική του δράση αποδίδεται κυρίως στο CaO, το οποίο παρέχει βασικές ενεργές θέσεις για τη μεθανόλυση ηλιελαίου. Υπό βέλτιστες συνθήκες, δηλαδή 3 wt.% καταλύτη, αναλογία μεθανόλης προς έλαιο 9:1 και θερμοκρασία 65 °C, επιτεύχθηκε περιεκτικότητα FAME 99%, γεγονός που δείχνει την υψηλή δραστηριότητα των CaO βασικών θέσεων. Η κινητική ανάλυση έδειξε ότι η θερμοκρασία και η αναλογία μεθανόλης προς έλαιο επηρεάζουν σημαντικά τη σύνθεση FAME ενώ η υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, 108,8 kJ/mol, αποδόθηκε στην τριφασική ετερογένεια του συστήματος στερεού καταλύτη-μεθανόλης-ελαίου και στους περιορισμούς μεταφοράς μάζας. Ο καταλύτης μπορούσε να επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς επεξεργασία για τρεις διαδοχικούς κύκλους, με FAME 99,0%, 98,8% και 96,2%, όμως στον τέταρτο κύκλο η δραστηριότητα μειώθηκε έντονα, με FAME μόλις 2,2%. Παράλληλα, η έκπλυση Ca στο βιοντίζελ οδήγησε σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από το επιτρεπόμενο όριο, καθιστώντας απαραίτητο πρόσθετο στάδιο καθαρισμού. Επομένως, το παράδειγμα αυτό δείχνει ότι ένας CaO-βασικός καταλύτης μπορεί να εμφανίζει πολύ υψηλή αρχική δραστηριότητα, αλλά η

πρακτική του εφαρμογή εξαρτάται από τη σταθερότητα του CaO και την ποιότητα του τελικού προϊόντος (Kostić et al., 2016).

Τα όξινα ή σουλφονωμένα biochar ακολουθούν διαφορετική καταλυτική λογική, καθώς στοχεύουν στη δημιουργία ισχυρών όξινων θέσεων. Στο παράδειγμα του Ao et al. (2024), το υλικό είναι σουλφονωμένος καταλύτης ενεργοποιημένου biochar GZF-SO<sub>3</sub>H. Το biochar προέκυψε από γλυκόζη με χρήση ZnCl<sub>2</sub> και FeCl<sub>3</sub> και στη συνέχεια ενεργοποιήθηκε με 4-διαζωνιακό βενζολοσουλφονικό άλας. Η υψηλή απόδοση βιοντίζελ δείχνει ότι οι σουλφονικές όξινες θέσεις μπορούν να είναι αποτελεσματικές για τη μετατροπή ελαίου από ποικιλία δέντρου *Jatropha curcas*. Η απόδοση παρέμεινε υψηλή μέχρι τον έβδομο κύκλο με μείωση από 97,1 ± 0,4% σε 92,5 ± 0,4%. Η μείωση αυτή αποδόθηκε κυρίως σε απώλεια θείου κατά το πλύσιμο του καταλύτη, ενώ τα φάσματα FTIR και XRD μετά τον έβδομο κύκλο δεν παρουσίασαν έντονες διαφοροποιήσεις σε σχέση με τον φρέσκο καταλύτη. Επομένως, στην περίπτωση των σουλφονωμένων καταλυτών, η ανακυκλωσιμότητα δεν εξαρτάται μόνο από τη διατήρηση της ανθρακούχας δομής του υλικού, αλλά και από τη σταθερότητα των όξινων -SO<sub>3</sub>H ομάδων κατά τα στάδια πλύσης και επαναχρησιμοποίησης (Ao et al., 2024).

Στο μαγνητικό biochar από λιγνοκυτταρινούχα απόβλητα φοινικέλαιου, εμφάνισε την υψηλότερη πυκνότητα όξινων θέσεων μεταξύ των πρώτων υλών που εξετάστηκαν και χρησιμοποιήθηκε στη βελτιστοποίηση της διεργασίας. Η προτεινόμενη πορεία της μετεστεροποίησης περιλαμβάνει αντίδραση πάνω στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του ετερογενούς καταλύτη. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει αρχική αλληλεπίδραση του τριγλυκεριδίου με πρωτόνια στην επιφάνεια του ετερογενούς καταλύτη, σχηματισμό καρβοκατιονικού ενδιάμεσου, προσβολή από τη μεθανόλη και δημιουργία ασταθούς τετραεδρικού ενδιάμεσου. Η διάσπαση του ενδιάμεσου οδηγεί σταδιακά στη μετατροπή τριγλυκεριδίου σε διγλυκερίδιο, μονογλυκερίδιο και τελικά σε τρία μόρια FAME και ένα μόριο γλυκερόλης. Η κινητική μελέτη πραγματοποιήθηκε στις βέλτιστες συνθήκες με 10,25 wt.% καταλύτη, μεθανόλη:έλαιο 28:1 και χρόνο 8 h, σε θερμοκρασίες 50–70 °C. Η ανακυκλωσιμότητα έδειξε σταδιακή μείωση της απόδοσης, από 91,27% στον πρώτο κύκλο σε 67,37% στον πέμπτο κύκλο, γεγονός που δείχνει ότι ο μαγνητικός χαρακτήρας διευκολύνει την ανάκτηση του καταλύτη, αλλά δεν εξασφαλίζει από μόνος του τη διατήρηση της καταλυτικής δραστηριότητας σε επαναλαμβανόμενη χρήση (Mohiddin et al., 2024).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα όξινου–βασικού διλειτουργικού σχεδιασμού αποτελεί ο καταλύτης CoFe/biochar/CaO, ο οποίος παρασκευάστηκε από φύκη (Sargassum) και κέλυφος υδρόβιου σαλιγκαριού για τη μετατροπή χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου σε βιοντίζελ. Στο σύστημα αυτό συνυπάρχουν όξινες και βασικές ενεργές θέσεις. Το CaO λειτουργεί ως βασική φάση, δέχεται πρωτόνιο από τη μεθανόλη και οδηγεί στον σχηματισμό  $\text{CH}_3\text{O}^-$ , το οποίο προσβάλλει πυρηνόφιλα το  $\text{C}=\text{O}$  του τριγλυκεριδίου οδηγώντας σταδιακά στον σχηματισμό μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων. Παράλληλα, ο CoFe προσδίδει σιδηρομαγνητικές ιδιότητες στον καταλύτη και παρέχει όξινες θέσεις. Οι όξινες θέσεις μπορούν να ενεργοποιήσουν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα μέσω προσρόφησης στην επιφάνεια και ενεργοποίησης του καρβονυλίου, διευκολύνοντας την εστεροποίηση. Επομένως, ο διλειτουργικός χαρακτήρας του καταλύτη είναι ιδιαίτερα χρήσιμος για χρησιμοποιημένο μαγειρικό έλαιο, επειδή τέτοιες πρώτες ύλες μπορεί να περιέχουν τόσο τριγλυκερίδια όσο και ελεύθερα λιπαρά οξέα (Xia et al., 2024). Ο προτεινόμενος ρόλος των όξινων και βασικών θέσεων του CoFe/biochar/CaO στη μετατροπή του χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2 Προτεινόμενος μηχανισμός μετεστεροποίησης χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου με μαγνητικό διεισδυτικό καταλύτη CoFe/biochar/CaO (Xia et al., 2024)

Η σταθερότητα του CoFe/biochar/CaO συνδέεται με τον ρόλο του biochar ως φορέα των ενεργών φάσεων. Οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες του biochar βοηθούν στην αγκύρωση των ειδών Ca και άλλων μεταλλικών ειδών στην επιφάνεια, περιορίζοντας την απώλεια CaO κατά την επαναχρησιμοποίηση. Η απόδοση σε biodiesel παρέμεινε 91,70% μετά τον πέμπτο κύκλο, ενώ η σύγκριση του φρέσκου και του ανακτημένου καταλύτη με FTIR και XRD έδειξε ότι τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά του υλικού διατηρήθηκαν σε μεγάλο βαθμό. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι ο συνδυασμός biochar ως φορέα βασικών θέσεων CaO, όξινων θέσεων CoFe και μαγνητικής ανάκτησης μπορεί να βελτιώσει όχι μόνο την αρχική δραστηριότητα, αλλά και την πρακτική επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη (Xia et al., 2024). Τα παραδείγματα του Πίνακα 4.1 δείχνουν ότι η επιλογή biochar ως καταλύτη μετεστεροποίησης πρέπει να βασίζεται στη σύσταση της λιπιδικής πρώτης ύλης και στον επιθυμητό καταλυτικό μηχανισμό. Σε πρώτες ύλες όπου κυριαρχούν τα τριγλυκερίδια και η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι χαμηλή, οι βασικές επιφανειακές θέσεις, όπως αυτές που σχετίζονται με NaOH-τροποποιημένα υλικά,  $K_2CO_3/K_2O$  ή CaO, ευνοούν την

ενεργοποίηση της μεθανόλης και τον σχηματισμό μεθοξειδίου. Αντίθετα, σε χαμηλότερης ποιότητας ή χρησιμοποιημένες λιπιδικές πρώτες ύλες, όπου μπορεί να συνυπάρχουν τριγλυκερίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα, οι όξινες ή όξινες-βασικές διλειτουργικές επιφάνειες είναι καταλληλότερες, επειδή μπορούν να υποστηρίξουν τόσο την εστεροποίηση όσο και τη μετεστεροποίηση. Παράλληλα, τα παραδείγματα δείχνουν ότι η υψηλή αρχική απόδοση δεν αποτελεί από μόνη της επαρκές κριτήριο αξιολόγησης. Η κινητική συμπεριφορά, οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας, η έκπλυση μεταλλικών ή αλκαλικών ειδών, η απώλεια λειτουργικών ομάδων και η διατήρηση της δραστηριότητας σε διαδοχικούς κύκλους είναι εξίσου κρίσιμες παράμετροι. Επομένως, τα πιο υποσχόμενα βιοεξανθράκωματα για παραγωγή βιοντίζελ είναι εκείνα που συνδυάζουν κατάλληλες όξινες ή/και βασικές ενεργές θέσεις, προσβάσιμη πορώδη δομή, δυνατότητα ανάκτησης και σταθερή καταλυτική συμπεριφορά κατά την επαναχρησιμοποίηση.

### **4.3 Ενεργοποίηση υπερθευκών για αποδόμηση οργανικών ρύπων**

#### **4.3.1 Αρχή της διεργασίας**

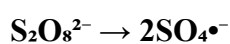
Η παρουσία ανθεκτικών οργανικών ρύπων στα υδατικά συστήματα αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα καθώς πολλές από αυτές τις ενώσεις δεν απομακρύνονται πλήρως με συμβατικές διεργασίες επεξεργασίας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν φαρμακευτικές ενώσεις και αντιβιοτικά επειδή μπορεί να εμφανίζουν χαμηλή βιοαποδομησιμότητα και να παραμένουν στο υδατικό περιβάλλον.

Οι προηγμένες οξειδωτικές διεργασίες (Advanced Oxidation Processes, AOPs) αποτελούν ομάδα διεργασιών που αποσκοπούν στην απομάκρυνση οργανικών ενώσεων από νερά και λύματα μέσω οξειδωτικών αντιδράσεων. Η βασική τους διαφορά από διεργασίες όπως η απλή προσρόφηση είναι ότι δεν στοχεύουν μόνο στη μεταφορά του ρύπου από την υδατική φάση σε ένα στερεό υλικό αλλά στη χημική μετατροπή της οργανικής ένωσης σε ενδιάμεσα προϊόντα και ιδανικά στην περαιτέρω ανοργανοποίησή της. Για αυτό, οι AOPs θεωρούνται κατάλληλες για ρύπους που είναι ανθεκτικοί στη συμβατική βιολογική επεξεργασία (Ntzoufra et al., 2021).

Στο πλαίσιο των AOPs, οι διεργασίες που βασίζονται στα υπερθειικά οξειδωτικά έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Τα υπερθειικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών ειδών και παρουσιάζουν πρακτικά πλεονεκτήματα, όπως αυξημένη σχετική σταθερότητα, δυνατότητα μεταφοράς και χρήσης σε στερεή μορφή ή σε διάλυμα και χαμηλότερο κόστος σε σχέση με οξειδωτικά όπως το όζον ή το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Τα χαρακτηριστικά αυτά διευκολύνουν τη χρήση τους σε συστήματα επεξεργασίας νερού και λυμάτων (Ntizoufra et al., 2021).

Τα κυριότερα υπερθειικά οξειδωτικά που χρησιμοποιούνται είναι το υπερθειικό ή περοξοδιθειικό ανιόν,  $S_2O_8^{2-}$ , και το μονοϋπερθειικό ανιόν,  $HSO_5^-$ . Στην πράξη, το υπερθειικό ανιόν χρησιμοποιείται συχνά με τη μορφή υπερθειικού νατρίου (sodium persulfate, SPS), ενώ το μονοϋπερθειικό ανιόν αναφέρεται συνήθως ως peroxymonosulfate (PMS). Παρότι τα οξειδωτικά αυτά είναι θερμοδυναμικά ισχυρά, η απλή παρουσία τους στο υδατικό μέσο δεν οδηγεί πάντα σε γρήγορη αποδόμηση των ρύπων. Για να αυξηθεί η δραστηριότητά τους απαιτείται ενεργοποίηση, δηλαδή διάσπαση του δεσμού O–O και παραγωγή δραστικών οξειδωτικών ειδών.

Η ενεργοποίηση του υπερθειικού ανιόντος μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό θεικών ριζών σύμφωνα με τη γενική αντίδραση:



Οι θεικές ρίζες που παράγονται μπορούν να οξειδώσουν οργανικούς ρύπους απευθείας ενώ μπορούν επίσης να οδηγήσουν στον σχηματισμό υδροξυλικών ριζών μέσω αντίδρασης με το νερό. Σε σύγκριση με τις υδροξυλικές ρίζες, οι θεικές ρίζες εμφανίζουν υψηλό οξειδωτικό δυναμικό, μεγαλύτερο χρόνο ζωής και διαφορετική εκλεκτικότητα. Επομένως, τα συστήματα υπερθειικών μπορούν να είναι αποτελεσματικά για την αποδόμηση οργανικών μικρορύπων σε υδατικά συστήματα (Lykoudi et al., 2020).

Η αποδόμηση μέσω υπερθειικών δεν περιορίζεται αποκλειστικά στις θεικές ρίζες. Ανάλογα με το οξειδωτικό, το pH, τη σύσταση του νερού και τον τρόπο ενεργοποίησης, μπορούν να συμμετέχουν και άλλα δραστικά είδη, όπως υδροξυλικές ρίζες, υπεροξειδικές ρίζες ή μη ριζικά οξειδωτικά είδη. Επομένως, οι διεργασίες υπερθειικών είναι μηχανιστικά πιο σύνθετες από μια απλή ριζική οξείδωση και η αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται από τις συνθήκες του συστήματος και από τον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται το οξειδωτικό.

Η ενεργοποίηση των υπερθεικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους όπως θερμότητα, υπεριώδη ακτινοβολία, υπερήχους, αλκαλικές συνθήκες, μεταβατικά μέταλλα ή στερεούς καταλύτες. Οι μέθοδοι αυτές έχουν κοινό στόχο την αύξηση της παραγωγής δραστικών οξειδωτικών ειδών αλλά διαφέρουν ως προς την ενεργειακή απαίτηση, την πιθανή δημιουργία δευτερογενούς ρύπανσης και τη δυνατότητα εφαρμογής σε πραγματικά υδατικά συστήματα. Οι ετερογενείς καταλύτες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή μπορούν να διαχωριστούν ευκολότερα από το επεξεργασμένο νερό και να επαναχρησιμοποιηθούν (Lykoudi et al., 2020).

Συνεπώς, οι διεργασίες υπερθεικών αποτελούν σημαντική κατηγορία AOPs επειδή συνδυάζουν τη χρήση σχετικά σταθερών οξειδωτικών με τη δυνατότητα παραγωγής ισχυρών δραστικών ειδών μετά από κατάλληλη ενεργοποίηση. Η επιλογή του τρόπου ενεργοποίησης είναι κρίσιμη για την απόδοση της διεργασίας καθώς επηρεάζει το είδος των οξειδωτικών ειδών, την ταχύτητα αποδόμησης και τη δυνατότητα εφαρμογής σε πραγματικά νερά ή λύματα. Στο πλαίσιο αυτό, τα ανθρακούχα υλικά και ειδικότερα το biochar εξετάζονται ως ετερογενείς ενεργοποιητές υπερθεικών όπως αναλύεται στην επόμενη ενότητα.

#### **4.3.2 Βιοεξανθράκωμα ως καταλύτης ενεργοποίησης υπερθεικών**

Το biochar παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στις διεργασίες ενεργοποίησης υπερθεικών καθώς αποτελεί ανθρακούχο υλικό που μπορεί να συνδυάσει προσρόφηση και καταλυτική δράση. Η προέλευσή του από θερμική επεξεργασία βιομάζας το καθιστά υλικό σχετικά χαμηλού κόστους ενώ η πορώδης δομή, η επιφανειακή χημεία και η παρουσία ανόργανων συστατικών μπορούν να του προσδώσουν ενεργό ρόλο σε οξειδωτικές διεργασίες. Ιδιαίτερα σε συστήματα biochar–υπερθεικού, το στερεό υλικό δεν λειτουργεί μόνο ως επιφάνεια συγκράτησης του ρύπου, αλλά ως καταλυτική επιφάνεια όπου μπορούν να πραγματοποιηθούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ οξειδωτικού, οργανικού ρύπου και ενεργών θέσεων (Ntzoufra et al., 2021).

Η καταλυτική δράση του biochar συνδέεται αρχικά με την ικανότητά του να φέρνει σε επαφή τα αντιδρώντα στην επιφάνειά του. Η ειδική επιφάνεια και το πορώδες αυξάνουν τις διαθέσιμες θέσεις επαφής διευκολύνοντας την προσέγγιση του υπερθεικού και του οργανικού μορίου. Ωστόσο, η αύξηση της επιφάνειας δεν εξηγεί από μόνη της την ενεργοποίηση του οξειδωτικού. Για να αποκτήσει το υλικό καταλυτικό ρόλο, η επιφάνεια

πρέπει να διαθέτει χημικά ενεργές θέσεις, όπως οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας, ικανές να συμμετέχουν σε μεταφορά ηλεκτρονίων, σχηματισμό επιφανειακών ειδών ή παραγωγή δραστικών οξειδωτικών μορφών. Συγκεκριμένα οι υδροξυλικές, καρβοξυλικές και καρβονυλικές ομάδες μπορούν να επηρεάσουν τόσο την προσρόφηση του υπερθεϊκού όσο και τη μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα στον οργανικό ρύπο και το οξειδωτικό διαμέσου του biochar. Συγκεκριμένα, οι επιφανειακές ομάδες μπορούν να συνεισφέρουν στη μεταφορά ηλεκτρονίων προς το υπερθεϊκό ανιόν με αποτέλεσμα τον σχηματισμό θεϊκών ριζών και στη συνέχεια άλλων δραστικών ειδών. Η διεργασία αυτή μπορεί να γίνει είτε παρουσία του οργανικού ρύπου, οπότε τα ηλεκτρόνια προς το οξειδωτικό παρέχονται από τον οργανικό ρύπο που έχει προσροφηθεί στο biochar, είτε απουσία του ρύπου οπότε τα ηλεκτρόνια παρέχονται από τις επιφανειακές ομάδες του biochar. Συνεπώς, η επιφανειακή χημεία αποτελεί σημαντικό παράγοντα που καθορίζει τον τρόπο με τον οποίο ξεκινά η οξειδωτική διεργασία (Gupta et al., 2022).

Παράλληλα, η ίδια η ανθρακούχα δομή του biochar επηρεάζει την καταλυτική του συμπεριφορά. Η ανάπτυξη αρωματικών και γραφιτικών περιοχών μπορεί να διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια, ενώ οι δομικές ατέλειες της ανθρακούχας φάσης μεταβάλλουν την ηλεκτρονιακή κατανομή και μπορούν να δημιουργούν θέσεις ευνοϊκές για την ενεργοποίηση του οξειδωτικού (Annamalai and Shin, 2022). Η σημασία της ανθρακούχας δομής γίνεται ακόμη πιο εμφανής σε συστήματα όπου η αποδόμηση δεν αποδίδεται αποκλειστικά σε ελεύθερες ρίζες στο διάλυμα. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η επιφάνεια του biochar μπορεί να λειτουργεί ως μεσολαβητής μεταφοράς ηλεκτρονίων ανάμεσα στον οργανικό ρύπο και το υπερθεϊκό. Η οξειδωτική διεργασία επομένως δεν περιορίζεται στην παραγωγή ριζών στο υδατικό μέσο αλλά μπορεί να πραγματοποιείται κοντά στην επιφάνεια ή μέσω επιφανειακά ενεργοποιημένων ειδών. Η δυνατότητα αυτή διαφοροποιεί τα ανθρακούχα υλικά από απλούς προσροφητές και εξηγεί γιατί η καταλυτική απόδοση εξαρτάται από τη χημική και ηλεκτρονική κατάσταση της επιφάνειας (Lykoudi et al., 2020).

Στην ενεργοποίηση των υπερθεϊκών μπορούν επίσης να συμβάλουν οι επίμονες ελεύθερες ρίζες (persistent free radicals, PFRs) του biochar, όπως τονίστηκε προηγουμένως. Οι ρίζες αυτές σχηματίζονται κατά την πυρόλυση της βιομάζας και η συγκέντρωσή τους επηρεάζεται από τις συνθήκες παρασκευής, όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής. Μέσω

μεταφοράς ηλεκτρονίων προς το υπερθεικό ανιόν, μπορούν να συμβάλουν στον σχηματισμό θεικών ριζών και γενικότερα δραστικών οξειδωτικών ειδών (Gupta et al., 2022).

Τα ανόργανα συστατικά του biochar μπορούν επίσης να επηρεάσουν την καταλυτική συμπεριφορά, αν και ο ρόλος τους εξαρτάται από τη σύσταση της πρώτης ύλης και τις συνθήκες πυρόλυσης. Μεταλλικά είδη ή ιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών που παραμένουν στην τέφρα ή στην επιφάνεια του υλικού μπορούν να μεταβάλουν την οξύτητα, τη βασικότητα και τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες της επιφάνειας. Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορούν να συμβάλουν στην ενεργοποίηση του υπερθεικού ενώ σε άλλες η καταλυτική δράση συνδέεται περισσότερο με την ανθρακούχα φάση και τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες. Επομένως, η ανόργανη σύσταση πρέπει να αξιολογείται σε συνδυασμό με τη δομή και τη χημική κατάσταση της επιφάνειας και όχι ως ανεξάρτητος παράγοντας

Η ενεργοποίηση υπερθεικών από biochar προκύπτει από τη συνδυασμένη δράση φυσικών, χημικών και ηλεκτρονιακών χαρακτηριστικών της επιφάνειας. Το πορώδες διευκολύνει την επαφή των αντιδρώντων, οι λειτουργικές ομάδες και οι επίμονες ελεύθερες ρίζες μπορούν να συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές διεργασίες, ενώ η αρωματική ή γραφιτική δομή επηρεάζει τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Επομένως, η αξιολόγηση του biochar ως ενεργοποιητή υπερθεικών απαιτεί ταυτόχρονη εξέταση της δομής, της επιφανειακής χημείας και της σταθερότητας των ενεργών θέσεων.

#### **4.3.3 Μηχανισμοί ενεργοποίησης υπερθεικών από βιοεξανθράκωμα**

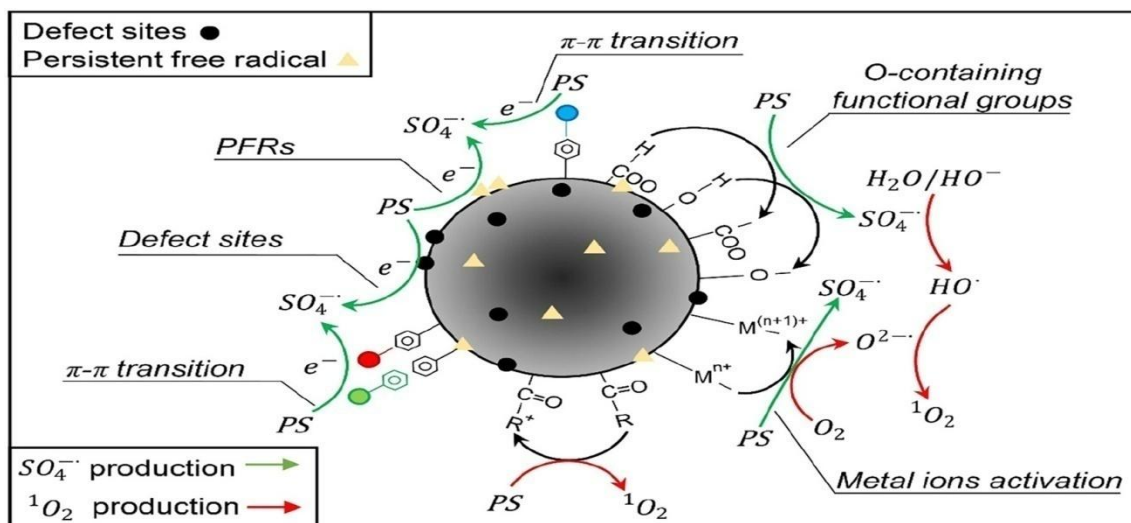
Η ενεργοποίηση υπερθεικών από biochar δεν αποδίδεται σε έναν μοναδικό μηχανισμό. Αντίθετα, η οξειδωτική διεργασία μπορεί να εξελίσσεται μέσω περισσότερων από μία οδών, ανάλογα με το είδος του υπερθεικού, τη χημική κατάσταση της επιφάνειας, τη δομή της ανθρακούχας φάσης και τη σύσταση του υδατικού μέσου. Γενικά, οι μηχανισμοί διακρίνονται συνήθως σε ριζικές και μη ριζικές οδούς. Οι ριζικές οδοί περιλαμβάνουν κυρίως τον σχηματισμό θεικών ριζών, υδροξυλικών ριζών και υπεροξειδικών ριζών ενώ οι μη ριζικές οδοί συνδέονται με τη δημιουργία διεγερμένου μοριακού οξυγόνου απλής κατάστασης,  $^1\text{O}_2$  singlet oxygen, την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων και τα επιφανειακά ενεργοποιημένα σύμπλοκα (Jiang et al., 2023).

Στη ριζική οδό, το biochar λειτουργεί ως επιφανειακός ενεργοποιητής του υπερθεικού. Η ενεργοποίηση αυτή σχετίζεται με τη διάσπαση του δεσμού O–O του υπερθεικού και τον

σχηματισμό θεικών ριζών. Οι θεικές ρίζες μπορούν στη συνέχεια να οξειδώσουν απευθείας τον οργανικό ρύπο ή να αντιδράσουν με νερό και υδροξυλιόντα, σχηματίζοντας υδροξυλικές ρίζες. Επομένως, η ριζική οδός αφορά ένα σύνολο διαδοχικών αντιδράσεων στις οποίες οι θεικές ρίζες μπορούν να λειτουργήσουν είτε ως κύρια οξειδωτικά είδη είτε ως πρόδρομο στάδιο για τον σχηματισμό άλλων ριζών (Gupta et al., 2022).

Σημαντική συμβολή στη ριζική ενεργοποίηση έχουν οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας. Ομάδες όπως C–OH, C=O και –COOH μπορούν να συμμετέχουν σε μεταφορά ηλεκτρονίων προς το υπερθεικό ανιόν, ευνοώντας τον σχηματισμό θεικών ριζών. Στη συνέχεια, οι θεικές ρίζες μπορούν να αντιδράσουν με το νερό ή τα υδροξυλιόντα και να οδηγήσουν στον σχηματισμό υδροξυλικών ριζών. Με αυτόν τον τρόπο, οι λειτουργικές ομάδες του biochar δεν επηρεάζουν μόνο την προσρόφηση του οξειδωτικού, αλλά μπορούν να συμμετέχουν άμεσα στην έναρξη της οξειδωτικής διεργασίας (Gupta et al., 2022).

Η ριζική ενεργοποίηση μπορεί επίσης να συνδεθεί με τις επίμονες ελεύθερες ρίζες (persistent free radicals, PFRs) που υπάρχουν στη δομή του biochar. Οι PFRs μπορούν να λειτουργήσουν ως δότες ηλεκτρονίων προς το υπερθεικό ανιόν, οδηγώντας στη διάσπαση του οξειδωτικού και στον σχηματισμό θεικών ριζών. Παράλληλα, οι θεικές ρίζες που σχηματίζονται μπορούν να αντιδράσουν περαιτέρω και να οδηγήσουν στον σχηματισμό υδροξυλικών ριζών. Η συμμετοχή των PFRs δείχνει ότι το biochar μπορεί να ενεργοποιεί το υπερθεικό μέσω των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων της ίδιας της ανθρακούχας επιφάνειας και όχι μόνο μέσω προσροφημένων μεταλλικών ή ανόργανων ειδών (Gupta et al., 2022). Η συμμετοχή των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων και των επίμονων ελεύθερων ριζών του biochar στην παραγωγή δραστικών οξειδωτικών ειδών παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3 Σχηματική απεικόνιση του ρόλου των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων και των επίμονων ελεύθερων ριζών του biochar στην παραγωγή δραστικών οξειδωτικών ειδών (Gupta et al., 2022).

Εκτός από τις λειτουργικές ομάδες και τις PFRs, σημαντικό ρόλο μπορούν να έχουν οι δομικές ατέλειες της ανθρακούχας φάσης. Σε biochar με πιο διαταραγμένη ή ατελή γραφίτική δομή, η κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στην επιφάνεια μπορεί να μεταβάλλεται δημιουργώντας θέσεις με αυξημένη δραστηριότητα. Οι θέσεις αυτές μπορούν να διευκολύνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς το υπερθεϊκό και να ενισχύσουν την παραγωγή δραστικών ειδών (Annamalai and Shin, 2022).

Παρότι οι ριζικές οδοί είναι σημαντικές, σε πολλά συστήματα biochar και υπερθεϊκού, η αποδόμηση δεν εξηγείται πλήρως από ελεύθερες ρίζες στο διάλυμα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, σημαντικό ρόλο αποκτούν οι μη ριζικές οδοί. Μία από αυτές είναι ο σχηματισμός singlet oxygen, το οποίο μπορεί να οξειδώσει οργανικούς ρύπους με μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε σχέση με τις ελεύθερες ρίζες. Η συμμετοχή του singlet oxygen είναι ιδιαίτερα σημαντική σε συστήματα όπου αντιδραστήρια παγίδευσης δραστικών οξειδωτικών ειδών δεν οδηγούν σε πλήρη αναστολή της αποδόμησης, γεγονός που δείχνει ότι ο ρύπος δεν αποδομείται μόνο μέσω ελεύθερων SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> ή OH<sup>•</sup> στο διάλυμα (Jiang et al., 2023).

Μία άλλη μη ριζική οδός είναι η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων. Σε αυτή την περίπτωση, το biochar λειτουργεί ως μεσολαβητής μεταξύ του οργανικού ρύπου και του υπερθεϊκού. Ο

ρύπος μπορεί να προσροφηθεί ή να προσεγγίσει την ανθρακούχα επιφάνεια ενώ το υπερθεϊκό ενεργοποιείται στην ίδια ή σε γειτονική επιφανειακή θέση. Η επιφάνεια του biochar διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ρύπο προς το οξειδωτικό, οδηγώντας σε οξείδωση του ρύπου χωρίς να απαιτείται απαραίτητα η απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων ελεύθερων ριζών στο διάλυμα. Η οδός αυτή συνδέεται ιδιαίτερα με γραφιτικές περιοχές, δομικές ατέλειες και ετεροατομικές θέσεις που βελτιώνουν την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του υλικού (Jiang et al., 2023).

Στις μη ριζικές διεργασίες περιλαμβάνεται επίσης ο σχηματισμός επιφανειακά ενεργοποιημένων συμπλόκων. Στην περίπτωση αυτή, το υπερθεϊκό μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια του biochar και να σχηματίσει ένα ενεργοποιημένο σύμπλοκο με τις επιφανειακές θέσεις. Το σύμπλοκο αυτό έχει αυξημένη οξειδωτική ικανότητα και μπορεί να αντιδράσει με τον οργανικό ρύπο που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια. Συνεπώς, η αποδόμηση εξελίσσεται κυρίως στην επιφάνεια του καταλύτη και όχι αποκλειστικά στον υδατικό όγκο. Οπότε, η προσρόφηση του ρύπου και του οξειδωτικού στο biochar μπορεί να είναι καθοριστική για την απόδοση της διεργασίας (Jiang et al., 2023).

Η διάκριση μεταξύ ριζικών και μη ριζικών οδών γίνεται συνήθως με συνδυασμό πειραματικών τεχνικών. Τα πειράματα παγίδευσης δραστικών οξειδωτικών ειδών χρησιμοποιούνται για να εκτιμηθεί η συμμετοχή ριζικών ειδών όπως  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{OH}^{\cdot}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  και μη ριζικών  $^1\text{O}_2$ . Παράλληλα, η φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού, όπως ESR ή EPR, μπορεί να επιβεβαιώσει την παρουσία συγκεκριμένων δραστικών ειδών. Σε πιο σύνθετα συστήματα χρησιμοποιούνται και ηλεκτροχημικές τεχνικές, οι οποίες επιβεβαιώνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του καταλύτη.

Σε τροποποιημένα biochar, οι μηχανισμοί γίνονται ακόμη πιο σύνθετοι, επειδή προστίθενται νέες ενεργές θέσεις. Η εισαγωγή μετάλλων μπορεί να δημιουργήσει οξειδοαναγωγικά ζεύγη που διευκολύνουν τη διάσπαση του δεσμού O–O του PMS ή του υπερθεϊκού, ενώ η ετεροατομική τροποποίηση μπορεί να μεταβάλει την ηλεκτρονιακή δομή της ανθρακούχας φάσης.

Καταλήγοντας η ενεργοποίηση υπερθεϊκών από biochar πρέπει να αντιμετωπίζεται ως διεργασία πολλών μηχανισμών. Οι ριζικές οδοί εξηγούν την παραγωγή ιδιαίτερα δραστικών ειδών όπως  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  και  $\text{OH}^{\cdot}$  ενώ οι μη ριζικές οδοί δείχνουν ότι η οξείδωση μπορεί να

πραγματοποιείται μέσω singlet oxygen, επιφανειακών συμπλόκων ή άμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η επικράτηση κάθε οδού εξαρτάται από τη χημική και ηλεκτρονιακή δομή του biochar, το είδος του υπερθευκού, τη σύσταση του νερού και τη φύση του οργανικού ρύπου. Επομένως, η κατανόηση των μηχανισμών είναι απαραίτητη για τον στοχευμένο σχεδιασμό τροποποιημένων biochar με υψηλή δραστικότητα και σταθερότητα.

#### **4.3.4 Τροποποιήσεις βιοεξανθρακώματος για ενεργοποίηση υπερθευκών**

Η καταλυτική δράση του biochar στην ενεργοποίηση υπερθευκών μπορεί να βελτιωθεί μέσω στοχευμένων τροποποιήσεων της δομής και της επιφάνειάς του. Το αρχικό biochar μπορεί να εμφανίζει δραστικότητα λόγω της ανθρακούχας δομής, των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, των επίμονων ελεύθερων ριζών και των ανόργανων συστατικών του ωστόσο τα χαρακτηριστικά αυτά εξαρτώνται έντονα από την πρώτη ύλη και τις συνθήκες πυρόλυσης. Η τροποποίηση του δεν αποσκοπεί μόνο στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας αλλά κυρίως στη ρύθμιση των ενεργών θέσεων, της ηλεκτρονιακής δομής, της επιφανειακής χημείας και της σταθερότητας του καταλύτη (Hama Aziz et al., 2025).

Μία βασική παράμετρος που επηρεάζει τη δραστικότητα είναι η θερμοκρασία πυρόλυσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε πιο συμπυκνωμένη, αρωματική και γραφιτική ανθρακούχα δομή, η οποία διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του biochar. Παράλληλα, μεταβάλλεται η ποσότητα και το είδος των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων, καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες μέρος αυτών απομακρύνεται ενώ η ανθρακούχα φάση γίνεται πιο σταθερή. Επομένως, η θερμική ρύθμιση του biochar πρέπει να αξιολογείται σε σχέση με τον επιθυμητό μηχανισμό ενεργοποίησης καθώς μπορεί να ευνοήσει μη ριζικές οδούς μεταφοράς ηλεκτρονίων αλλά ταυτόχρονα να μειώσει ορισμένες επιφανειακές ομάδες που συμμετέχουν στη ριζική ενεργοποίηση (Jiang et al., 2023).

Η φυσική τροποποίηση, όπως η άλεση με σφαιρόμυλο (ball milling), αποτελεί έναν ακόμη τρόπο βελτίωσης της καταλυτικής συμπεριφοράς. Με την άλεση μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων και αυξάνεται η προσβασιμότητα της επιφάνειας. Παράλληλα, μπορούν να δημιουργηθούν περισσότερες δομικές ατέλειες στην ανθρακούχα φάση, οι οποίες μεταβάλλουν την ηλεκτρονιακή κατανομή του υλικού και μπορούν να ευνοήσουν τη μεταφορά φορτίου κατά την ενεργοποίηση του υπερθευκού. Οπότε, η φυσική τροποποίηση

λειτουργεί μέσω αύξησης της διαθέσιμης επιφάνειας και παράλληλα μπορεί να επηρεάσει την ηλεκτρονιακή δραστικότητα του biochar (Annamalai and Shin, 2022).

Ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία αποτελεί η ετεροατομική ενίσχυση (heteroatom doping), δηλαδή η εισαγωγή στοιχείων όπως άζωτο, θείο ή βόριο στην ανθρακούχα δομή. Η αζωτούχος τροποποίηση (N-doping) έχει μελετηθεί διεξοδικά επειδή το άζωτο μπορεί να μεταβάλει την ηλεκτρονική πυκνότητα της ανθρακούχας επιφάνειας και να δημιουργήσει νέες ενεργές θέσεις. Ανάλογα με τη μορφή του, όπως πυριδινικό, πυρρολικό ή γραφιτικό άζωτο, μπορεί να επηρεάσει διαφορετικά την προσρόφηση του υπερθευκού, τη μεταφορά ηλεκτρονίων και τον σχηματισμό δραστικών οξειδωτικών ειδών. Με αυτόν τον τρόπο, η ετεροατομική τροποποίηση μπορεί να ενισχύσει τόσο ριζικές όσο και μη ριζικές οδούς ενεργοποίησης (Annamalai and Shin, 2022).

Η τροποποίηση με μεταλλα ή μεταλλικά οξείδια αποτελεί άλλη σημαντική στρατηγική για την ενίσχυση της ενεργοποίησης υπερθευκών. Η εισαγωγή ειδών όπως Fe, Co, Mn ή των αντίστοιχων οξειδίων τους μπορεί να προσθέσει οξειδοαναγωγικές ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του biochar. Τα κέντρα αυτά μπορούν να διευκολύνουν τη διάσπαση του δεσμού O-O του υπερθευκού ή του μονοϋπερθευκού και να ενισχύσουν την παραγωγή δραστικών οξειδωτικών ειδών. Παράλληλα, το biochar μπορεί να λειτουργήσει ως φορέας, βελτιώνοντας τη διασπορά των μεταλλικών ειδών και περιορίζοντας τη συσσωμάτωσή τους. Ωστόσο, η πρακτική εφαρμογή τέτοιων υλικών απαιτεί αξιολόγηση της σταθερότητας των μεταλλικών φάσεων και της πιθανής έκπλυσης μετάλλων κατά την επαναχρησιμοποίηση (Hama Aziz et al., 2025).

Ο συνδυασμός μεταλλικής και ετεροατομικής τροποποίησης μπορεί να οδηγήσει σε πιο σύνθετα καταλυτικά συστήματα. Σε τέτοια υλικά, τα μεταλλικά είδη προσφέρουν οξειδοαναγωγικά ενεργές θέσεις ενώ τα ετεροάτομα τροποποιούν την ηλεκτρονιακή δομή της ανθρακούχας φάσης. Η συνύπαρξη αυτών των χαρακτηριστικών μπορεί να διευκολύνει την προσρόφηση του οξειδωτικού, τη μεταφορά ηλεκτρονίων και την παραγωγή περισσότερων δραστικών ειδών (Liu et al., 2024).

Ξεχωριστή περίπτωση αποτελεί η οξειδωτική κατεργασία του biochar με υπερθευκό νάτριο (SPS treatment). Η κατεργασία αυτή μπορεί να μεταβάλει σημαντικά την επιφανειακή χημεία του υλικού, να απομακρύνει ανόργανα αποθέματα και να επηρεάσει την οργανική

ανθρακούχα φάση. Σε κατάλληλες συνθήκες μπορεί να αυξήσει την ειδική επιφάνεια, να εμπλουτίσει την επιφάνεια με οξυγονούχες ομάδες ή να οδηγήσει στη δημιουργία σουλφονικών ομάδων. Ωστόσο, η έντονη ή παρατεταμένη οξειδωτική κατεργασία δεν είναι απαραίτητα ευνοϊκή καθώς μπορεί να προκαλέσει υπερβολική οξείδωση σημαντικών ανθρακούχων ομάδων και να μειώσει την καταλυτική δραστηριότητα. Επομένως, η κατεργασία με υπερθειικό νάτριο πρέπει να ελέγχεται ως προς τη συγκέντρωση, τη διάρκεια και τις συνθήκες εφαρμογής (Ntzoufra et al., 2021).

Συνοψίζοντας, οι τροποποιήσεις του biochar αποσκοπούν στη ρύθμιση των χαρακτηριστικών που ελέγχουν την ενεργοποίηση υπερθεικών. Η θερμική επεξεργασία και η άλεση επηρεάζουν κυρίως τη δομή, την προσβασιμότητα και τη μεταφορά ηλεκτρονίων, ενώ η ετεροατομική και μεταλλική τροποποίηση δημιουργούν νέες ενεργές θέσεις και οξειδοαναγωγικές δυνατότητες. Η οξειδωτική κατεργασία μπορεί να αναδιαμορφώσει την επιφάνεια, αλλά απαιτεί προσεκτικό έλεγχο ώστε να μην οδηγήσει σε απώλεια κρίσιμων ανθρακούχων ομάδων. Επομένως, η επιλογή της κατάλληλης τροποποίησης πρέπει να συνδέεται με τον επιθυμητό μηχανισμό ενεργοποίησης, τη φύση του ρύπου και την ανάγκη σταθερότητας και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη.

#### **4.3.5 Ενδεικτικά παραδείγματα ενεργοποίησης υπερθεικών από βιοεξανθράκωμα**

Με βάση τα παραπάνω, η ενεργοποίηση υπερθεικών από biochar μπορεί να πραγματοποιηθεί με διαφορετικούς τύπους υλικών, από αρχικά biochar έως θερμικά, φυσικά, ετεροατομικά ή μεταλλικά τροποποιημένα συστήματα. Η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από τη φύση της πρώτης ύλης, τη θερμοκρασία πυρόλυσης, την επιφανειακή χημεία, την προσρόφηση του ρύπου και του οξειδωτικού, το pH, τη σύσταση της υδατικής μήτρας και τη σταθερότητα των ενεργών θέσεων.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται ενδεικτικές εφαρμογές biochar για την ενεργοποίηση υπερθεικών και την αποδόμηση οργανικών ρύπων. Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν κυρίως φαρμακευτικές ενώσεις, όπως η σουλφαμεθοξαζόλη (SMX) και η τριμεθοπρίμη (TMP) και δείχνουν πώς η επιλογή και η τροποποίηση του biochar επηρεάζουν τόσο την απόδοση όσο και τον προτεινόμενο μηχανισμό οξείδωσης.

**Πίνακας 4.2 Ενδεικτικά παραδείγματα ενεργοποίησης υπερθευκών από βιοεξανθράκωμα**

| Ρύπος | Biochar / πρώτη ύλη                    | Τροποποίηση / καταλύτης                                                        | Συνθήκες                                                                                                              | Απόδοση / βασικό εύρημα                                                                                                                                                                                                     | Πηγή                     |
|-------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| SMX   | Biochar από υπολείμματα ριζιδίων βύνης | Αρχικό biochar ως ενεργοποιητής υπερθευκού                                     | 250 µg/L SMX • 90 mg/L biochar • 100–250 mg/LSPS • υπερκάθαρο νερό                                                    | 82% απομάκρυνση με 100 mg/LSPS και 94% με 250 mg/LSPS σε 90 min • $k = 0,019-0,030 \text{ min}^{-1}$                                                                                                                        | Kemmou et al., 2018      |
| SMX   | Biochar από υπολείμματα καφέ           | Αρχικό biochar ως ενεργοποιητής υπερθευκού                                     | 500 µg/L SMX • 200 mg/L biochar • 1000 mg/L SPS • pH 3–10 • υπερκάθαρο νερό/εμφιαλωμένο νερό/λύματα                   | Σχεδόν πλήρης απομάκρυνση SMX σε 75 min σε υπερκάθαρο νερό • 55% σε λύματα σε 60 min • 45% σε διάλυμα με $\text{HCO}_3^-$ σε 75 min                                                                                         | Lykoudi et al., 2020     |
| TMP   | Biochar από υπολείμματα ριζιδίων βύνης | Αρχικό biochar σε συνδυασμό με SPS και υπερήχους                               | 150–500 µg/L TMP • 90 mg/L biochar • 100–500 mg/L SPS • pH 4–9 • διαφορετικές υδατικές μήτρες                         | 95% αποδόμηση TMP σε 120 min με υπερήχους + SPS + biochar • συνεργιστική δράση $S=45,7\%$                                                                                                                                   | Grilla et al., 2020      |
| SMX   | Biochar από φλοιό ρυζιού               | Πυρόλυση σε διαφορετικές θερμοκρασίες, 400–850 °C                              | 500 µg/L SMX • 100 mg/L biochar • 500 mg/L SPS • υπερκάθαρο νερό, εμφιαλωμένο νερό και λύματα • διαφορετικές τιμές pH | 96% απομάκρυνση με RHB850 σε 120 min σε υπερκάθαρο νερό • 41% απομάκρυνση σε λύματα σε 90 min • 52% σε διάλυμα με $\text{HCO}_3^-$ σε 90 min                                                                                | Avramiotis et al., 2021  |
| TMP   | Biochar από μουριά (MB)                | Αζωτούχα τροποποίηση, άλεση με σφαιρόμυλο και πυρόλυση στους 900 °C (BMNMB900) | 6 mg/L TMP • 1 g/L καταλύτης • 9 mM υπερθευκό νάτριο (PS) • pH 6,7 • θερμοκρασία δωματίου                             | >97% αποδόμηση TMP σε 240 min • $k = 1,41 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ • 75,6% ανοργανοποίηση TOC • κυρίαρχη συμμετοχή $^1\text{O}_2$ και μη ριζικής μεταφοράς ηλεκτρονίων • 68% και 66% αποδόμηση στον 2ο και 3ο κύκλο | Annamalai and Shin, 2022 |

|     |                                        |                                             |                                                                                               |                                                                                                                                                                                                              |                       |
|-----|----------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| SMX | Biochar συν-τροποποιημένο με Fe και N  | Fe/N συν-τροποποιημένο biochar              | 10 mg/L SMX • Fe@Nbiochar/PMS • βέλτιστες συνθήκες συστήματος                                 | 90,2% αποδόμηση SMX σε 40 min • συμμετοχή $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , $\text{OH}^{\cdot-}$ και $^1\text{O}_2^{\cdot-}$ • το πυρρολικό N συνδέθηκε με την ενεργοποίηση του PMS                                   | Liu et al., 2024      |
| SMX | Biochar από υπολείμματα ριζιδίων βύνης | Κατεργασία του biochar με υπερθειικό νάτριο | 500 μg/L SMX • 200 mg/L SPS • 90 mg/L biochar • σύγκριση αρχικού και SPS-κατεργασμένων υλικών | Σύντομη κατεργασία με SPS βελτίωσε τη δραστηριότητα • παρατεταμένη/έντονη κατεργασία μείωσε τη δραστηριότητα • απομάκρυνση ανόργανων αποθεμάτων, αύξηση ειδικής επιφάνειας και μεταβολή οξύτητας/βασικότητας | Ntzoufra et al., 2021 |

Τα παραδείγματα του Πίνακα 4.2 δείχνουν ότι η ενεργοποίηση υπερθεικών από biochar μπορεί να επιτευχθεί τόσο με αρχικά όσο και με τροποποιημένα υλικά. Η καταλυτική απόδοση εξαρτάται από το συνδυασμό δομικών και επιφανειακών χαρακτηριστικών, όπως η ειδική επιφάνεια, οι λειτουργικές ομάδες, η αρωματική ή γραφιτική δομή, οι ετεροατομικές θέσεις και τα μεταλλικά είδη. Παράλληλα, η απόδοση επηρεάζεται σημαντικά από τις συνθήκες του συστήματος, όπως η συγκέντρωση του υπερθεικού, η ποσότητα του biochar, το pH, η συγκέντρωση του ρύπου και η σύσταση του υδατικού μέσου.

Στην περίπτωση της σουλφαμεθοξαζόλης (SMX) με biochar από υπολείμματα ριζιδίων βύνης, η προσθήκη υπερθεικού νατρίου αύξησε την απομάκρυνση του ρύπου από τα επίπεδα της απλής προσρόφησης σε 82–94%, ανάλογα με τη συγκέντρωση του υπερθεικού νατρίου (SPS). Ο προτεινόμενος μηχανισμός βασίζεται στην επιφανειακή αλληλεπίδραση του υπερθεικού με λειτουργικές ομάδες του biochar και στον σχηματισμό δραστικών ειδών κοντά στην καταλυτική επιφάνεια. Το γεγονός ότι η προσθήκη ενώσεων παγίδευσης δραστικών ειδών δεν επηρέασε σημαντικά τη διεργασία υποδηλώνει ότι τα οξειδωτικά είδη δεν απελευθερώνονται σε μεγάλο βαθμό στο διάλυμα αλλά δρουν κυρίως κοντά στην επιφάνεια του biochar. Το παράδειγμα αυτό αναδεικνύει τον ρόλο της επιφανειακής ενεργοποίησης σε αρχικά biochar χωρίς ανάγκη σύνθετης μεταλλικής ή ετεροατομικής τροποποίησης (Kemmu et al., 2018).

Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και στο biochar από υπολείμματα καφέ, όπου η αποδόμηση της σουλφαμεθοξαζόλης (SMX) ήταν σχεδόν πλήρης σε υπερκάθαρο νερό. Η αύξηση της ποσότητας του biochar και της συγκέντρωσης του SPS ενίσχυσε τον ρυθμό αποδόμησης, ενώ η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της SMX οδήγησε σε μείωση της φαινόμενης σταθεράς ταχύτητας. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με τον ανταγωνισμό για διαθέσιμες ενεργές θέσεις και δραστικά οξειδωτικά είδη. Το pH επηρέασε κυρίως την προσρόφηση της SMX και λιγότερο την αποδόμηση, η οποία διατηρήθηκε σε σχετικά ευρύ εύρος pH. Αντίθετα, η σύσταση του υδατικού μέσου είχε σαφώς εντονότερη επίδραση. Η απόδοση μειώθηκε σε εμφιαλωμένο νερό και σε επεξεργασμένα λύματα ενώ η παρουσία διττανθρακικών ανέστειλε σημαντικά τη διεργασία. Επομένως, η αξιολόγηση τέτοιων συστημάτων δεν πρέπει να βασίζεται αποκλειστικά σε πειράματα υπερκάθολου νερού αλλά να επεκτείνεται σε πιο σύνθετα υδατικά μέσα, τα οποία προσεγγίζουν καλύτερα τις πραγματικές συνθήκες εφαρμογής (Lykoudi et al., 2020).

Η αποδόμηση της τριμεθοπρίμης (TMP) με biochar από υπολείμματα ριζιδίων βύνης δείχνει ότι η ενεργοποίηση του SPS μπορεί να ενισχυθεί όταν συνδυάζεται με υπερήχους. Στο σύστημα υπερήχων–SPS–biochar επιτεύχθηκε υψηλή αποδόμηση της TMP, ενώ ο δείκτης συνέργειας  $S=45,7\%$  επιβεβαίωσε τη δράση μεταξύ υπερήχων και biochar στην ενεργοποίηση του SPS. Η ενίσχυση αυτή μπορεί να αποδοθεί στη συνδυασμένη ενεργοποίηση του υπερθειικού, στη βελτίωση της επαφής μεταξύ οξειδωτικού, ρύπου και καταλυτικής επιφάνειας, καθώς και στην ενίσχυση της μεταφοράς μάζας λόγω των υπερήχων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι το pH στο εύρος 4–9 δεν επηρέασε σημαντικά την αποδόμηση, στοιχείο που δείχνει ότι το σύστημα μπορεί να διατηρεί δραστηριότητα σε διαφορετικές συνθήκες οξύτητας. Ωστόσο, η απόδοση μειώθηκε σε πιο σύνθετα υδατικά μέσα, γεγονός που επιβεβαιώνει ξανά τη σημασία των συνυπαρχόντων ιόντων και της φυσικής οργανικής ύλης. Ο προτεινόμενος μηχανισμός περιλαμβάνει προσρόφηση του ρύπου και του SPS στην επιφάνεια, σχηματισμό  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  και  $\bullet\text{OH}$ , καθώς και μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω του biochar (Grilla et al., 2020).

Η θερμοκρασία πυρόλυσης αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη διαμόρφωση της καταλυτικής συμπεριφοράς. Σε biochar από φλοιό ρυζιού, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης από 400 έως 850 °C οδήγησε σε αύξηση της δραστηριότητας για ενεργοποίηση SPS και αποδόμηση της SMX. Η υψηλότερη δραστηριότητα του υλικού που παρασκευάστηκε

στους 850 °C μπορεί να συνδεθεί με την ανάπτυξη πιο συμπυκνωμένης και αρωματικής ανθρακούχας δομής, η οποία ευνοεί τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Στο συγκεκριμένο σύστημα, το pH επηρέασε περισσότερο την προσρόφηση του ρύπου και λιγότερο την αποδόμηση, κάτι που υποδηλώνει ότι η οξείδωση δεν ελέγχεται αποκλειστικά από την ποσότητα της SMX που προσροφάται. Αντίθετα, η παρουσία διττανθρακικών και η χρήση επεξεργασμένων λυμάτων μείωσαν σημαντικά την απόδοση. Η αναστολή από αζίδιο του νατρίου ( $\text{NaN}_3$ ) και η περιορισμένη επίδραση των αλκοολών υποδεικνύουν συμμετοχή μη ριζικών οδών, όπως singlet oxygen, επιφανειακά δεσμευμένα είδη ή μεταφορά ηλεκτρονίων, αντί για κυριαρχία ελεύθερων ριζών  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  και  $\bullet\text{OH}$  στο διάλυμα (Avramiotis et al., 2021).

Η φυσική και ετεροατομική τροποποίηση μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την καταλυτική απόδοση του biochar. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το αζωτούχα τροποποιημένο biochar από μουριά, το οποίο παρασκευάστηκε με άλεση με σφαιρόμυλο, εισαγωγή αζώτου και πυρόλυση στους 900 °C (δείγμα BMNMB900). Η συγκεκριμένη τροποποίηση οδήγησε σε υλικό με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, μικρότερο μέγεθος σωματιδίων, υψηλότερη κολλοειδή σταθερότητα και περισσότερες ατελείς γραφιτικές θέσεις. Τα χαρακτηριστικά αυτά ευνόησαν την επαφή του καταλύτη με το SPS και την τριμεθοπρίμη, καθώς και τη μεταφορά φορτίου στην επιφάνεια. Η βέλτιστη απόδοση παρατηρήθηκε σε ουδέτερο pH, όπου η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ της TMP και της επιφάνειας του BMNMB900 ήταν πιο ευνοϊκή. Η σημαντική μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) δείχνει ότι η διεργασία δεν περιορίστηκε στην αρχική διάσπαση του ρύπου, αλλά οδήγησε και σε περαιτέρω οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων. Τα πειράματα παγίδευσης δραστικών οξειδωτικών ειδών, η φασματοσκοπία συντονισμού ηλεκτρονικού σπιν (ESR) και οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έδειξαν συνύπαρξη ριζικών και μη ριζικών οδών, με κυρίαρχη συμμετοχή του  $^1\text{O}_2$  και σημαντικό ρόλο της μη ριζικής μεταφοράς ηλεκτρονίων. Παρά την υψηλή αρχική δραστηριότητα, η απόδοση μειώθηκε στον δεύτερο και τρίτο κύκλο, γεγονός που αποδόθηκε σε οξείδωση της επιφάνειας, μείωση του περιεχομένου σε άζωτο και μεταβολή της γραφιτικής δομής. Επομένως, η βελτίωση της αρχικής δραστηριότητας πρέπει να συνοδεύεται από αξιολόγηση της σταθερότητας των ενεργών θέσεων κατά την επαναχρησιμοποίηση (Annamalai and Shin, 2022).

Στα συν-τροποποιημένα biochar, η ενίσχυση της δραστηριότητας συνδέεται με τη συνεργιστική δράση μεταλλικών και ετεροατομικών θέσεων. Το Fe/N συν-τροποποιημένο

biochar για ενεργοποίηση PMS αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας προσέγγισης. Τα είδη σιδήρου μπορούν να συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικούς κύκλους που διευκολύνουν τη διάσπαση του μονοϋπερθεϊκού, ενώ οι αζωτούχες θέσεις μεταβάλλουν την ηλεκτρονική δομή της ανθρακούχας επιφάνειας. Η συμμετοχή  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\bullet\text{OH}$  και  $^1\text{O}_2$  δείχνει ότι η αποδόμηση της SMX εξελίσσεται μέσω συνδυασμού ριζικών και μη ριζικών οδών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η μεταβολή του αζώτου πυρρολικού τύπου μετά την αντίδραση καθώς η μείωσή του συνδέθηκε με τη συμμετοχή του στην ενεργοποίηση του PMS. Το παράδειγμα αυτό δείχνει ότι η υψηλή δραστηριότητα δεν οφείλεται μόνο στην παρουσία μεταλλικών ειδών, αλλά στη συνδυασμένη επίδραση μετάλλου, αζωτούχων θέσεων και ανθρακούχας δομής. Παράλληλα, η μεταβολή των ενεργών θέσεων κατά την αντίδραση αναδεικνύει την ανάγκη αξιολόγησης της πιθανής απενεργοποίησης σε διαδοχικούς κύκλους χρήσης (Liu et al., 2024).

Η κατεργασία του biochar με υπερθεϊκό νάτριο αποτελεί διαφορετική μορφή τροποποίησης, επειδή το ίδιο το οξειδωτικό χρησιμοποιείται για την αναδιαμόρφωση της επιφάνειας. Στο biochar από υπολείμματα ριζιδίων βύνης, η σύντομη κατεργασία με SPS βελτίωσε τη δραστηριότητα, ενώ η παρατεταμένη ή έντονη κατεργασία οδήγησε σε μείωση της απόδοσης. Η θετική επίδραση της ήπιας κατεργασίας συνδέεται με την απομάκρυνση ανόργανων αποθεμάτων, την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και τη μεταβολή της οξύτητας ή βασικότητας της επιφάνειας. Αντίθετα, η υπερβολική οξειδωτική κατεργασία μπορεί να οξειδώσει κρίσιμες ανθρακούχες ομάδες που συμμετέχουν στην ενεργοποίηση του υπερθεϊκού. Το παράδειγμα αυτό δείχνει ότι η τροποποίηση δεν είναι απαραίτητα γραμμικά ευνοϊκή. Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας μπορεί να μην οδηγεί σε υψηλότερη δραστηριότητα, εάν συνοδεύεται από απώλεια σημαντικών ενεργών θέσεων. Επομένως, η κατεργασία με SPS πρέπει να ελέγχεται ως προς την ένταση και τη διάρκεια, ώστε να επιτυγχάνεται βελτίωση της επιφάνειας χωρίς απενεργοποίηση του υλικού (Ntzoufra et al., 2021).

Τα παραδείγματα του Πίνακα 4.2 δείχνουν ότι η ενεργοποίηση υπερθεϊκών από biochar είναι επιφανειακά και μηχανιστικά σύνθετη διεργασία. Η ειδική επιφάνεια και το πορώδες διευκολύνουν την επαφή των αντιδρώντων, αλλά η τελική καταλυτική απόδοση καθορίζεται κυρίως από τη χημική και ηλεκτρονιακή κατάσταση της επιφάνειας. Τα αρχικά biochar μπορούν να είναι αποτελεσματικά όταν διαθέτουν κατάλληλες λειτουργικές ομάδες, ενώ η

θερμική, φυσική, ετεροατομική ή μεταλλική τροποποίηση μπορεί να ενισχύσει τη μεταφορά ηλεκτρονίων και την παραγωγή δραστικών ειδών. Παράλληλα, η υψηλή απόδοση σε υπερκάθαρο νερό δεν εξασφαλίζει αντίστοιχη συμπεριφορά σε πραγματικές μήτρες, όπου τα ανόργανα ιόντα και η φυσική οργανική ύλη μπορούν να αναστείλουν την αποδόμηση. Επομένως, η πρακτική αξία ενός biochar ως ενεργοποιητή υπερθευκών πρέπει να αξιολογείται με βάση τη μέγιστη αποδόμηση, τη συμπεριφορά σε πραγματικά νερά, τη σταθερότητα των ενεργών θέσεων, την ανακυκλωσιμότητα και τη διατήρηση της καταλυτικής δράσης μετά από επαναλαμβανόμενη χρήση.

## 5. Συμπεράσματα – Προτάσεις

### 5.1 Συμπεράσματα

Η παρούσα εργασία εξέτασε τη χρήση του biochar ως υλικού περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, με έμφαση στην προσρόφηση ρύπων, στην καταλυτική παραγωγή βιοντίζελ μέσω μετεστεροποίησης και στην ενεργοποίηση υπερθευκών για οξειδωτική αποδόμηση οργανικών ρύπων. Από τη βιβλιογραφική ανάλυση προκύπτει ότι το biochar δεν αποτελεί ένα ενιαίο υλικό με σταθερές ιδιότητες αλλά μια κατηγορία ανθρακούχων υλικών των οποίων η συμπεριφορά εξαρτάται έντονα από την πρώτη ύλη, τις συνθήκες πυρόλυσης και τις μεταγενέστερες τροποποιήσεις.

Στην περίπτωση της προσρόφησης, το biochar παρουσιάζει σημαντικές δυνατότητες για την απομάκρυνση διαφορετικών κατηγοριών ρύπων από υδατικά συστήματα. Η προσροφητική του ικανότητα συνδέεται με την ειδική επιφάνεια, την πορώδη δομή, την επιφανειακή φόρτιση, τις λειτουργικές ομάδες και το ανόργανο κλάσμα του υλικού. Ωστόσο, η υψηλή ειδική επιφάνεια δεν επαρκεί από μόνη της για να εξηγήσει την απόδοση. Η χημική συμβατότητα μεταξύ της επιφάνειας του biochar και του ρύπου αποτελεί καθοριστικό παράγοντα.

Για τα βαρέα μέταλλα, οι κυριότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης περιλαμβάνουν επιφανειακή συμπλοκοποίηση, ιοντοανταλλαγή, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, καταβύθιση και σε μικρότερο βαθμό, συγκράτηση στους πόρους. Η μορφή του μετάλλου στο υδατικό μέσο και το pH επηρεάζουν σημαντικά την προσρόφηση. Για κατιονικά μέταλλα, όπως Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) και Hg(II), ιδιαίτερη σημασία έχουν οι αποπρωτονιωμένες οξυγονούχες ομάδες, οι αμινούχες θέσεις, τα θειούχα κέντρα και τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Αντίθετα για ρύπους όπως το Cr(VI) και το As(III), η απομάκρυνση απαιτεί διαφορετική προσέγγιση, καθώς η χημική τους μορφή μπορεί να είναι ανιονική ή ουδέτερη και να εξαρτάται έντονα από το pH και την οξειδωτική κατάσταση.

Για τις οργανικές ενώσεις, η προσρόφηση επηρεάζεται κυρίως από τη μοριακή δομή, την πολικότητα, την υδροφοβικότητα, την αρωματικότητα και τον βαθμό ιονισμού του ρύπου. Οι π-π αλληλεπιδράσεις, οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις, οι δεσμοί υδρογόνου, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και η πλήρωση πόρων μπορούν να συνυπάρχουν στο ίδιο σύστημα. Η τροποποίηση του biochar με αλκαλικές κατεργασίες, ετεροάτομα, μεταλλικά είδη ή μαγνητικές φάσεις μπορεί να ενισχύσει την προσρόφηση αλλά η αποτελεσματικότητα κάθε τροποποίησης εξαρτάται από τον ρύπο προς απομάκρυνση.

Στην περίπτωση των μικροπλαστικών, η απομάκρυνση με biochar φαίνεται να εξαρτάται από τη μορφολογία, το μέγεθος, τον τύπο του πολυμερούς και τον βαθμό γήρανσης των σωματιδίων. Οι κυριότεροι μηχανισμοί περιλαμβάνουν φυσική παγίδευση, συγκράτηση στους πόρους, υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και δεσμούς υδρογόνου. Η γήρανση των μικροπλαστικών μπορεί να μεταβάλει σημαντικά την επιφανειακή τους χημεία και κατά συνέπεια, τον τρόπο αλληλεπίδρασής τους με το biochar.

Για τις πτητικές οργανικές ενώσεις, η προσρόφηση διαφοροποιείται από την προσρόφηση σε υδατικό περιβάλλον επειδή πραγματοποιείται σε αέρια φάση. Η αποτελεσματικότητα του biochar εξαρτάται κυρίως από τη δομή των πόρων, την ειδική επιφάνεια, την κατανομή μεγέθους πόρων και τη χημική συγγένεια των VOCs με την επιφάνεια του υλικού. Η φυσική προσρόφηση μέσω πλήρωσης πόρων και αλληλεπιδράσεων van der Waals έχει ιδιαίτερη σημασία ενώ η χημική τροποποίηση μπορεί να ενισχύσει τη συγγένεια του υλικού με συγκεκριμένες πτητικές ενώσεις.

Στην παραγωγή βιοντίζελ, το biochar μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως ετερογενής καταλύτης είτε ως φορέας καταλυτικά ενεργών φάσεων. Η καταλυτική του δράση στη μετεστεροποίηση συνδέεται με την οξύτητα ή βασικότητα της επιφάνειας, τη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων, την πορώδη δομή και τη σταθερότητα των καταλυτικών ειδών. Τα βασικά βιοεξανθράκωμα είναι καταλληλότερα για λιπιδικές πρώτες ύλες με χαμηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, ενώ τα όξινα και διλειτουργικά συστήματα είναι πιο κατάλληλα για χαμηλότερης ποιότητας πρώτες ύλες, όπως χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια ή μη εξευγενισμένα έλαια. Η πρακτική αξία ενός καταλύτη δεν καθορίζεται μόνο από τη μέγιστη απόδοση σε βιοντίζελ. Εξίσου σημαντικές είναι η κινητική της αντίδρασης, η μεταφορά μάζας, η αντοχή των ενεργών θέσεων, η πιθανή έκπλυση μεταλλικών ή αλκαλικών

ειδών και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης. Η μαγνητική τροποποίηση μπορεί να διευκολύνει την ανάκτηση του καταλύτη αλλά δεν εξασφαλίζει από μόνη της τη σταθερότητα της καταλυτικής δράσης.

Στην ενεργοποίηση υπερθεικών, το biochar λειτουργεί ως επιφανειακός ενεργοποιητής του οξειδωτικού και μπορεί να οδηγήσει σε αποδόμηση οργανικών ρύπων μέσω ριζικών και μη ριζικών οδών. Οι θεικές ρίζες, οι υδροξυλικές ρίζες, το μονήρες οξυγόνο, τα επιφανειακά ενεργοποιημένα σύμπλοκα και η μη ριζική μεταφορά ηλεκτρονίων μπορούν να συμμετέχουν στη διεργασία, ανάλογα με τη δομή και τη χημεία του biochar. Η ειδική επιφάνεια και το πορώδες διευκολύνουν την επαφή μεταξύ ρύπου, οξειδωτικού και καταλύτη όμως η ηλεκτρονιακή δομή, οι λειτουργικές ομάδες, οι ατέλειες της ανθρακούχας φάσης, τα ετεροάτομα και τα μεταλλικά είδη είναι καθοριστικά για τον μηχανισμό ενεργοποίησης.

Καταλήγοντας, το biochar αποτελεί ευέλικτο και υποσχόμενο υλικό για περιβαλλοντικές εφαρμογές, επειδή μπορεί να παραχθεί από απόβλητα βιομάζας και να προσαρμοστεί χημικά ανάλογα με τον ρύπο ή τη διεργασία. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητά του δεν πρέπει να αξιολογείται μόνο με βάση υψηλές αποδόσεις σε ιδανικά εργαστηριακά συστήματα. Η συμπεριφορά σε πραγματικά υδατικά μέσα, η σταθερότητα, η αναγέννηση, η ανακυκλωσιμότητα, η πιθανή έκπλυση ενεργών ειδών και το κόστος παρασκευής αποτελούν κρίσιμα κριτήρια για την πρακτική εφαρμογή του.

## **5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα**

Παρά τις σημαντικές δυνατότητες του biochar, απαιτείται περαιτέρω έρευνα ώστε η χρήση του να μεταφερθεί με ασφάλεια και αποτελεσματικότητα από την εργαστηριακή κλίμακα σε πραγματικές εφαρμογές.

Ιδιαίτερη σημασία έχει η αξιολόγηση των βιοεξανθρακωμάτων σε πραγματικά υδατικά μέσα. Πολλά πειραματικά δεδομένα βασίζονται σε υπερκάθαρο νερό ή απλά πρότυπα διαλύματα, τα οποία δεν αποτυπώνουν την πολυπλοκότητα πραγματικών νερών και λυμάτων. Η παρουσία ανόργανων ιόντων, φυσικής οργανικής ύλης, αιωρούμενων στερεών και συνυπαρχόντων ρύπων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την προσρόφηση, την καταλυτική δράση και την ενεργοποίηση οξειδωτικών. Συνεπώς, οι μελλοντικές μελέτες πρέπει να

περιλαμβάνουν πιο σύνθετα υδατικά μέσα και συνθήκες που προσεγγίζουν καλύτερα τις πραγματικές εφαρμογές.

Σημαντική μελλοντική κατεύθυνση αποτελεί και η αξιοποίηση εργαλείων τεχνητής νοημοσύνης για τον σχεδιασμό biochar με στοχευμένες ιδιότητες. Στο πλαίσιο αυτό, προτείνεται η ανάπτυξη μοντέλων που θα συσχετίζουν τον τρόπο παρασκευής και τροποποίησης του biochar με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την τελική προσροφητική ή καταλυτική του απόδοση. Μια τέτοια προσέγγιση θα μπορούσε να περιορίσει την ανάγκη εκτεταμένων πειραματικών δοκιμών και να επιταχύνει την ανάπτυξη αποδοτικότερων υλικών. Για τον σκοπό αυτό, απαιτείται η δημιουργία τυποποιημένων και συγκρίσιμων βάσεων δεδομένων, στις οποίες θα καταγράφονται με ενιαίο τρόπο παράμετροι, όπως η ειδική επιφάνεια, το pH, το σημείο μηδενικού φορτίου, η σύσταση της πρώτης ύλης, η δόση του υλικού, η αρχική συγκέντρωση του ρύπου και η σύσταση του υδατικού μέσου.

Τέλος, η πρακτική εφαρμογή του biochar πρέπει να αξιολογείται με βάση την αναγέννηση, την επαναχρησιμοποίηση, την πιθανή έκπλυση ενεργών ειδών και την τελική διαχείριση του κορεσμένου υλικού. Η υψηλή αρχική απόδοση δεν αρκεί εάν το υλικό χάνει γρήγορα τη δραστηριότητά του ή εάν η τροποποίησή του αυξάνει σημαντικά το κόστος και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Οι μελλοντικές εργασίες πρέπει να ενσωματώνουν τεχνοοικονομική ανάλυση, εκτίμηση κύκλου ζωής και έλεγχο οικοτοξικότητας ώστε να αξιολογείται συνολικά η βιωσιμότητα των συστημάτων biochar σε πραγματικές περιβαλλοντικές εφαρμογές.

## Βιβλιογραφία

- Abo El-Khair, M.A., Yadav, K.K., Aldosari, F.M., Fallatah, A.M., Alreshidi, M.A., Hameed, T.A., Ewies, E.F. and Morshedy, A.S. (2026)** ‘Activated carbon and biochar–based catalysts for sustainable biodiesel production: A comparative insight into transesterification efficiency, mechanism, and design’, *Materials Research Bulletin*, 201, 114119.
- Ahmed, H.R., Kayani, K.F., Ealias, A.M. and George, G. (2024)** ‘Biochar as an eco–friendly adsorbent for ibuprofen removal via adsorption: A review’, *Inorganic Chemistry Communications*, 170, 113397.
- Annamalai, S. and Shin, W.S. (2022)** ‘Efficient degradation of trimethoprim with ball–milled nitrogen–doped biochar catalyst via persulfate activation’, *Chemical Engineering Journal*, 440, 135815.
- Ao, S., Gouda, S.P., Selvaraj, M., Boddula, R., Al–Qahtani, N., Mohan, S. and Rokhum, S.L. (2024)** ‘Transesterification of *Jatropha curcas* oil to biodiesel using highly porous sulfonated biochar catalyst: Optimization and characterization dataset’, *Data in Brief*, 53, 110096.
- Avramiotis, E., Frontistis, Z., Manariotis, I. D., Vakros, J., & Mantzavinos, D. (2021).** On the Performance of a Sustainable Rice Husk Biochar for the Activation of Persulfate and the Degradation of Antibiotics. *Catalysts*, 11(11), 1303.
- Avramiotis, E., Frontistis, Z., Manariotis, I.D., Vakros, J. and Mantzavinos, D. (2021)** ‘Oxidation of sulfamethoxazole by rice husk biochar–activated persulfate’, *Catalysts*, 11, 850.
- Bernal, M.P., Albuquerque, J.A. and Moral, R. (2009)** ‘Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment: A review’, *Bioresource Technology*, 100, pp. 5444–5453.
- Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S.C., Ryu, C., Jeon, J.K., Shin, M.C. and Park, Y.K. (2016)** ‘Production and utilization of biochar: A review’, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, pp. 1–15.

- Chandravanshi, R., Tiwari, A., Tiwari, A., Dubey, R. and Pandey, S.K. (2026)** ‘Biochar as an adsorbent for microplastics present in aquatic environments: A comparative review between batch and column adsorption’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, article in press, 122530.
- Cheng, N., Wang, B., Wu, P., Lee, X., Xing, Y., Chen, M. and Gao, B. (2021)** ‘Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review’, *Environmental Pollution*, 273, 116448.
- Choudhury, P., Manna, M.S. and Nag, S. (2025)** ‘A critical review on green synthesis and modification techniques of biochar: Comparison of efficacies towards adsorption capacities’, *Biomass and Bioenergy*, 198, 107859.
- Dong, X., Chu, Y., Tong, Z., Sun, M., Meng, D., Yi, X., Gao, T., Wang, M. and Duan, J. (2024)** ‘Mechanisms of adsorption and functionalization of biochar for pesticides: A review’, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 272, 116019.
- Gupta A.D., Singh, H., Varjani, S., Awasthi, M.K., Giri, B.S. and Pandey, A. (2022)** ‘A critical review on biochar–based catalysts for the abatement of toxic pollutants from water via advanced oxidation processes (AOPs)’, *Science of the Total Environment*, 849, 157831.
- Giannakopoulos, S., Vakros, J., Dracopoulos, V., Manariotis, I.D., Mantzavinos, D. and Lianos, P. (2022)** ‘Enhancement of the photoelectrocatalytic degradation rate of a pollutant in the presence of a supercapacitor’, *Journal of Cleaner Production*, 377, 134456.
- Grilla, E., Vakros, J., Konstantinou, I., Manariotis, I.D. and Mantzavinos, D. (2020)** ‘Activation of persulfate by biochar from spent malt rootlets for the degradation of trimethoprim in the presence of inorganic ions’, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95, pp. 2348–2358.
- Hama Aziz, K.H., Mustafa, F.S., Karim, M.A.H. and Hama, S. (2025)** ‘Biochar–based catalysts: an efficient and sustainable approach for water remediation from organic pollutants via advanced oxidation processes’, *Journal of Environmental Management*, 390, 126245.
- Jiang, T., Wang, B., Gao, B., Cheng, N., Feng, Q., Chen, M. and Wang, S. (2023)** ‘Degradation of organic pollutants from water by biochar–assisted advanced oxidation processes: Mechanisms and applications’, *Journal of Hazardous Materials*, 442, 130075.

- Junaid, M., Cairns, S., Robertson, I. and Holliman, P.J. (2026)** ‘Pristine and modified biochar comparison for environmental micro(nano)plastic removal: adsorption dynamics, influencing factors, mechanisms, and regeneration potential’, *Water Research X*, 31, 100527.
- Kambo, H.S. and Dutta, A. (2015)** ‘A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico–chemical properties and applications’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, pp. 359–378.
- Kemmou, L., Frontistis, Z., Vakros, J., Manariotis, I.D. and Mantzavinos, D. (2018)** ‘Degradation of antibiotic sulfamethoxazole by biochar–activated persulfate: Factors affecting the activation and degradation processes’, *Catalysis Today*, 313, pp. 128–133.
- Kostić, M.D., Bazargan, A., Stamenković, O.S., Veljković, V.B. and McKay, G. (2016)** ‘Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide–based catalyst derived from palm kernel shell biochar’, *Fuel*, 163, pp. 304–313.
- Kothari, R., Pandey, A.K., Kumar, S., Tyagi, V.V. and Tyagi, S.K. (2014)** ‘Different aspects of dry anaerobic digestion for bio–energy: An overview’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, pp. 174–195.
- Kottis, T., Soursos, N., Govatsi, K., Sygellou, L., Vakros, J., Manariotis, I. D., Mantzavinos, D., & Lianos, P. (2024).** Biochar from olive tree twigs and spent malt rootlets as electrodes in Zn–air batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 665, 10–18.
- Lee, J., Kim, K.–H. and Kwon, E.E. (2017)** ‘Biochar as a catalyst’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, pp. 70–79.
- Li, X. and Li, Z. (2026)** ‘Application and development of biochar adsorbents for emerging contaminants removal from wastewater: Critical synthesis and scientometric perspective’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 14(2), 121189.
- Lin, H., Huang, Y., Jin, Q., Ma, T. and Dong, Y. (2025)** ‘Effects of biomass components and pyrolysis temperature on the adsorption properties of biochar for heavy metals: A review’, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 192, 107321.
- Liu, C. and Zhang, H.–X. (2022)** ‘Modified–biochar adsorbents (MBAs) for heavy–metal ions adsorption: a critical review’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107393.

**Liu, T., Li, C., Chen, X., Chen, Y., Cui, K., Wang, D. and Wei, Q. (2024)**

‘Peroxymonosulfate Activation by Fe@N Co–Doped Biochar for the Degradation of Sulfamethoxazole: The Key Role of Pyrrolic N’, *International Journal of Molecular Sciences*, 25, 10528.

**Luo, H., Xu, S., Zhang, Q., He, D., Sun, J., Xu, J. and Pan, X. (2026)** ‘Recent advances in biochar–mediated mitigation of microplastics: A comprehensive review on removal mechanisms, toxicity alleviation strategies, and synergistic environmental impacts’, *Environmental Pollution*, 397, 127920.

**Luo, T., Wu, L., Jia, B., Zeng, Y., Hao, J., He, S. and Liang, L. (2024)** ‘Research on adsorption mechanisms of levofloxacin over fungus chaff biochar modified by combination of alkali activation and copper–cobalt metallic oxides’, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, pp. 16615–16629.

**Luo, Z., Yao, B., Yang, X., Wang, L., Xu, Z., Yan, X., Tian, L. and Zhou, Y. (2022)** ‘Novel insights into the adsorption of organic contaminants by biochar: A review’, *Chemosphere*, 287, 132113.

**Lykoudi, A., Frontistis, Z., Vakros, J., Manariotis, I.D. and Mantzavinos, D. (2020)** ‘Degradation of sulfamethoxazole with persulfate using spent coffee grounds biochar as activator’, *Journal of Environmental Management*, 271, 111022.

**Magioglou, E., Frontistis, Z., Vakros, J., Manariotis, I.D. and Mantzavinos, D. (2019)** ‘Activation of persulfate by biochars from valorized olive stones for the degradation of sulfamethoxazole’, *Catalysts*, 9, 419.

**Mata–Alvarez, J., Dosta, J., Romero–Güiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M. and Astals, S. (2014)** ‘A critical review on anaerobic co–digestion achievements between 2010 and 2013’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, pp. 412–427.

**Mei, Y., Zhuang, S. and Wang, J. (2025)** ‘Adsorption of heavy metals by biochar in aqueous solution: a review’, *Science of the Total Environment*, 968, 178898.

**Mohan, D., Pittman, C.U. and Steele, P.H. (2006)** ‘Pyrolysis of wood/biomass for bio–oil: A critical review’, *Energy & Fuels*, 20, pp. 848–889.

- Mohiddin, M.N.B., Tan, Y.H., Kansedo, J., Mubarak, N.M., Chan, Y.S., Khalid, M. and Lee, K.T. (2024)** ‘Transesterification of used cooking oil by palm lignocellulosic biomass magnetic biochar catalyst: Optimization and kinetic analysis’, *Renewable Energy*, 229, 120750.
- Muritala, K.B., Afolabi, F.O., Musonge, P. and Adewoye, T.L. (2026)** ‘Enhanced heavy metals adsorption performance of corncob and bagasse derived biochars’, *Biomass and Bioenergy*, 210, 109139.
- Ngernyen, Y., Petsri, D., Sribanthao, K., Kongpennit, K., Pinijnam, P., Pedsakul, R. and Hunt, A.J. (2023)** ‘Adsorption of the non-steroidal anti-inflammatory drug (ibuprofen) onto biochar and magnetic biochar prepared from chrysanthemum waste of the beverage industry’, *RSC Advances*, 13, pp. 14712–14728.
- Nguyen, V.-T., Vo, T.-D.-H., Nguyen, T.-B., Dat, N.D., Huu, B.T., Nguyen, X.-C., Tran, T., Le, T.-N.-C., Duong, T.-G.-H., Bui, M.-H., Dong, C.-D. and Bui, X.-T. (2022)** ‘Adsorption of norfloxacin from aqueous solution on biochar derived from spent coffee ground: Master variables and response surface method optimized adsorption process’, *Chemosphere*, 288, 132577.
- Nikolaou, S., Vakros, J., Diamadopoulos, E. and Mantzavinos, D. (2020)** ‘Sonochemical degradation of propylparaben in the presence of agro-industrial biochar’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 104010.
- Ntaflou, M. and Vakros, J. (2020)** ‘Transesterification activity of modified biochars from spent malt rootlets using triacetin’, *Journal of Cleaner Production*, 259, 120931.
- Ntzoufra, P., Vakros, J., Frontistis, Z., Tsatsos, S., Kyriakou, G., Kennou, S., Manariotis, I.D. and Mantzavinos, D. (2021)** ‘Effect of sodium persulfate treatment on the physicochemical properties and catalytic activity of biochar prepared from spent malt rootlets’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105071.
- Ravindran, R. and Jaiswal, A.K. (2016)** ‘A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities’, *Bioresource Technology*, 199, pp. 92–102.

**Sadegh, F., Sadegh, N., Wongniramaikul, W., Apiratikul, R. and Choodum, A. (2024)**

‘Adsorption of volatile organic compounds on biochar: A review’, *Process Safety and Environmental Protection*, 182, pp. 559–578.

**Tang, Y., Li, Y., Zhan, L., Wu, D., Zhang, S., Pang, R. and Xie, B. (2022)** ‘Removal of emerging contaminants (bisphenol A and antibiotics) from kitchen wastewater by alkali-modified biochar’, *Science of the Total Environment*, 805, 150158.

**Tomczyk, A., Sokółowska, Z. and Boguta, P. (2020)** ‘Biochar physicochemical properties: Pyrolysis temperature and feedstock kind effects’, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19, pp. 191–215.

**Tsavatopoulou, V.D., Vakros, J. and Manariotis, I.D. (2020)** ‘Biochar from spent malt rootlets and its application for the production of biodiesel from microalgae’, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95, pp. 2421–2429.

**Vakros, J. (2018)** ‘Biochars and Their Use as Transesterification Catalysts for Biodiesel Production: A Short Review’, *Catalysts*, 8, 562.

**Varkolu, M., Gundekari, S., Omvesh, Palla, V.C.S., Kumar, P., Bhattacharjee, S. and Vinodkumar, T. (2025)** ‘Recent Advances in Biochar Production, Characterization, and Environmental Applications’, *Catalysts*, 15, 243.

**Xia, S., Tao, J., Zhao, Y., Men, Y., Chen, C., Hu, Y., Zhu, G., Chu, Y., Yan, B. and Chen, G. (2024)** ‘Application of waste derived magnetic acid–base bifunctional CoFe/biochar/CaO as an efficient catalyst for biodiesel production from waste cooking oil’, *Chemosphere*, 350, 141104.

**Xiong, X., Yu, I.K.M., Cao, L., Tsang, D.C.W., Zhang, S. and Ok, Y.S. (2017)** ‘A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control’, *Bioresource Technology*, 246, pp. 254–270.

**Yaashikaa, P.R., Kumar, P.S., Varjani, S. and Saravanan, A. (2020)** ‘A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy’, *Biotechnology Reports*, 28, e00570.

**Zhao, C., Lv, P., Yang, L., Xing, S., Luo, W. and Wang, Z. (2018)** ‘Biodiesel synthesis over biochar–based catalyst from biomass waste pomelo peel’, *Energy Conversion and Management*, 160, pp. 477–485.

**Zubair, M., Mu’azu, N.D., Jarrah, N., Blaisi, N.I., Aziz, H.A. and Al–Harthi, M.A. (2020)** ‘Adsorption Behavior and Mechanism of Methylene Blue, Crystal Violet, Eriochrome Black T, and Methyl Orange Dyes onto Biochar–Derived Date Palm Fronds Waste Produced at Different Pyrolysis Conditions’, *Water, Air, & Soil Pollution*, 231, 240.

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.