



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ
ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΦΕΡΙΑΚΗΣ ΑΡΙΣΤΕΙΑΣ

ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

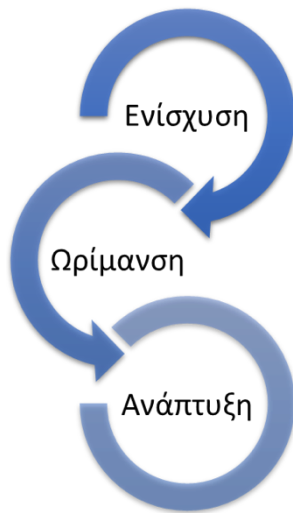
«Ανταγωνιστικότητα Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία»

ΑΞΟΝΑΣ ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΑΣ

«03 Ανάπτυξη μηχανισμών στήριξης της επιχειρηματικότητας»

Τίτλος Έργου

Ανάπτυξη Νέων Καινοτόμων Ενεργειακών Τεχνολογιών
Χαμηλού Ανθρακικού Αποτυπώματος για την Ενίσχυση της
Αριστείας στην Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας



EXCEL-W-Mac

Παραδοτέο 6.13

Τεχνική έκθεση για τις πειραματικές δοκιμές πιλοτικής διάταξης διαχείρισης υγρών αποβλήτων

Τεχνική έκθεση για τις πειραματικές δοκιμές πιλοτικής διάταξης διαχείρισης υγρών αποβλήτων

Έργο	Ανάπτυξη Νέων Καινοτόμων Ενεργειακών Τεχνολογιών Χαμηλού Ανθρακικού Αποτυπώματος για την Ενίσχυση της Αριστείας στην Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας
Ακρωνύμιο/Κωδικός	EXCEL-W-Mac / MIS 5047197
Φορέας	Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
Υποέργο	ΥΕ1 – Υποέργο Αυτεπιστασίας ΠΔΜ
Ενότητα Εργασίας	ΕΕ2 – ΑΠΕ και Υλικά
Πακέτο Εργασίας	ΠΕ 6 – Ανάπτυξη και Εφαρμογή Εναλλακτικών Ενεργειακών και Περιβαλλοντικών Συστημάτων
Δράση	Πειραματικές δοκιμές πιλοτικής διάταξης διαχείρισης υγρών αποβλήτων
Παραδοτέο	Π6.13 – Τεχνική έκθεση για τις πειραματικές δοκιμές πιλοτικής διάταξης διαχείρισης υγρών αποβλήτων
Διαβάθμιση	Δημόσιο Έγγραφο
Μήνας Παράδοσης	Σεπτέμβριος 2023 (Μ40)
Έκδοση	1 (Τελικό)
Όνομα Αρχείου/Μέγεθος	“EXCEL-W-Mac-Π6.13_v1.docx” / 1717 Kb
Συγγραφείς	Κ. Λάλας, Ζ/ Φροντιστής
Άδεια χρήσης	Το παραδοτέο υπόκειται στην άδεια χρήσης Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported (CC BY-SA 3.0) http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/
Αποποίηση Ευθύνης	Το έγγραφο αυτό αντικατοπτρίζει μόνο τις απόψεις των δημιουργών του

Ιστορικό Τροποποιήσεων Παραδοτέου

Έκδοση	Ημ/νια	Τροποποιήσεις	
		Περιγραφή Τροποποίησης	Τροποποιήθηκε από
V1	14/09/2023	Ολοκλήρωση και υποβολή	Ζαχαρίας Φροντιστής

Περιεχόμενα

Ιστορικό Τροποποιήσεων Παραδοτέου	3
Περίληψη	6
1. Εισαγωγή.....	7
1.1. Γενική περιγραφή	7
1.2. Παρασκευή καταλυτών	8
1.2.1. Παρασκευή CoP/BiVO₄	8
1.2.2. Παρασκευή BiOCl	8
1.3. Πειραματικό μέρος	8
1.3.1. Πειραματική διαδικασία – Εργαστηριακή κλίμακα	9
1.3.2. Πειραματική διαδικασία – Πιλοτική κλίμακα	10
2. Αποτελέσματα	12
2.1. Μελέτη της ηλιακής φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της SMX με τη χρήση του καταλύτη CoP/BiVO₄.....	12
2.1.1. Φωτοκαταλυτική απόδοση.....	12
2.1.2. Επίδραση φόρτισης καταλύτη	13
2.1.3. Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης SMX	14
2.1.4. Επίδραση της υδατικής μήτρας.....	15
2.1.5. Επίδραση τύπου ακτινοβολίας	16
2.1.6. Δοκιμή σε πιλοτική κλίμακα	17
2.2. Μελέτη της ηλιακής φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της λοσαρτάνης (LOS) με τη χρήση του καταλύτη BiOCl	18
2.2.1. Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης καταλύτη	18
2.2.2. Ο ρόλος του pH	19
2.2.3. Επίδραση της υδατικής μήτρας.....	20

2.2.4.	Επίδραση τύπου ακτινοβολίας	23
2.2.5.	Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός	23
2.2.6.	Επαναχρησιμοποίηση φωτοκαταλύτη	24
2.2.7.	Δοκιμή σε πιλοτική κλίμακα	25
2.3.	Ενεργοποίηση υπερθεϊκού άλας για την εξουδετέρωση της δισφαινόλης – S (BPS) 26	
3.	Συμπεράσματα	28
	Βιβλιογραφία	30

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας αναφοράς είναι η ανάπτυξη προηγμένων διεργασιών οξείδωσης οι οποίες θα στηρίζονται στη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας και στον έλεγχο των διεργασιών αυτών σε πιλοτική κλίμακα. Μέσα σε αυτά τα πλαίσια πραγματοποιήθηκε αναζήτηση και παρασκευή καταλυτών χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης που είναι απαλλαγμένοι από ευγενή μέταλλα. Πιο συγκεκριμένα, σχεδιάστηκαν ετερογενείς και ομογενείς διεργασίες που στόχευαν στην απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από διάφορες υδατικές μήτρες. Οι διεργασίες αυτές δοκιμάστηκαν τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα, όσο και σε διάταξη πιλοτικής εγκατάστασης. Εντός της αναφοράς παρατίθενται πληροφορίες σχετικά με το επιστημονικό υπόβαθρο των τεχνολογιών, τις πειραματικές διατάξεις, καθώς και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν.

Κεφαλαίο 1

1. Εισαγωγή

1.1. Γενική περιγραφή

Η αναποτελεσματικότητα των συμβατικών φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας που εφαρμόζονται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων έχει τεκμηριωθεί από ερευνητές που δραστηριοποιούνται στον τομέα της περιβαλλοντικής προστασίας. Με την αύξηση του αριθμού των φαρμακευτικών προϊόντων που εντοπίζονται τόσο στα επεξεργασμένα λύματα όσο και στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, η ανάγκη για αναθεώρηση των τρεχουσών πρακτικών είναι προφανής. Συνεπώς, η έρευνα επικεντρώνεται στην ανάπτυξη αποτελεσματικότερων τεχνολογιών επεξεργασίας νερού για την απομάκρυνση των ανθεκτικών αυτών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης (Advanced oxidation processes ή AOPs).

Οι AOPs αναφέρονται σε μια σειρά προηγμένων τεχνικών και διεργασιών που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό και την απολύμανση υδάτων. Αυτές οι τεχνικές βασίζονται στην δράση ισχυρών οξειδωτικών ειδών, όπως είναι η παραγωγή υψηλά δραστικών ελεύθερων ριζών υδροξυλίου (HO^{\bullet}) ή θειικών ριζών ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) για την αφαίρεση ρύπων και επικίνδυνων ουσιών από τα ύδατα και τα λύματα [1]. Ορισμένες από τις κύριες τεχνικές που ανήκουν στις AOPs περιλαμβάνουν την φωτοκατάλυση, τον οζονισμό την διεργασία Fenton και photo – Fenton, ηλεκτροχημική οξείδωση και την ενεργοποίηση υπερθειικών αλάτων.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης έρευνας, η μελέτη επικεντρώθηκε στην αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας με δύο διαφορετικές τεχνολογίες: μέσω της φωτοκατάλυσης και μέσω της ενεργοποίησης υπερθειικών αλάτων.

Αναφορικά, οι διεξαγόμενες μελέτες είναι:

- Μελέτη της ηλιακής φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της σουλφαμεθοξαζόλης (SMX) με τη χρήση του καταλύτη CoP/BiVO₄.
- Μελέτη της ηλιακής φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της λοσαρτάνης (LOS) με τη χρήση του καταλύτη BiOCl.
- Ενεργοποίηση υπερθειικού άλας για την εξουδετέρωση της δισφαινόλης – S (BPS)

1.2. Παρασκευή καταλυτών

1.2.1. Παρασκευή CoP/BiVO₄

Για την εναπόθεση νανωσωματιδίων CoP στην επιφάνεια του BiVO₄ παρασκευάστηκαν 2 διαφορετικά αιωρήματα, το ένα περιείχε CoP σε εξάνιο και το άλλο που περιείχε BiVO₄ σε DMF. Αρχικά, 160 mg BiVO₄ προστέθηκαν σε 20 mL DMF, ενώ διάφορες ποσότητες CoP προστέθηκαν σε 20 mL εξανίου. Στη συνέχεια, το διάλυμα υποβλήθηκε σε περαιτέρω επεξεργασία με αιθανόλη και εφαρμογή υπερήχων. Το προϊόν διαχωρίστηκε μέσω διήθησης κενού, προστέθηκε σε τολουόλιο και υποβλήθηκε σε πρόσθετο sonication. Μετά από 24 ώρες, το ίζημα διαχωρίστηκε, ξεπλύθηκε με αιθανόλη και ξηράθηκε σε φούρνο υπό κενό.

Οι χαρακτηρισμοί του καταλύτη υπάρχουν αναλυτικά [2].

1.2.2. Παρασκευή BiOCl

Για τη σύνθεση του BiOCl, παρασκευάστηκαν πρώτα 100 mL διαλύματος αιθυλενογλυκόλης/νερού (αναλογία 1:1 v/v). Το προαναφερθέν διάλυμα υποβλήθηκε σε ανάδευση με την προσθήκη Bi(NO₃)₃·5H₂O (4,85 g). Μετά από 1 ώρα, πραγματοποιήθηκε η προσθήκη 10 mL διαλύματος θειουρίας (CH₄N₂S 1.0 mol L⁻¹) και 0.01 mol KCl. Το τελικό στάδιο περιλάμβανε την στάγδην προσθήκη ενός διαλύματος CH₃COOH 2% (v/v) (100 mL) και ανάδευση για άλλη 1 ώρα. Χρησιμοποιήθηκε διήθηση κενού για τον διαχωρισμό του υλικού που λήφθηκε, το οποίο στη συνέχεια ξηράθηκε στους 70 °C για 12 ώρες.

Οι χαρακτηρισμοί του καταλύτη υπάρχουν αναλυτικά [3].

1.3. Πειραματικό μέρος

Τα πειράματα για τις εξεταζόμενες μεθόδους πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή αλλά και πιλοτική κλίμακα. Το πρόδρομο οξειδωτικό που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη ήταν το

υπερθειικό νάτριο (sodium persulfate ή SPS). Συνοπτικά, οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν:

- Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης του καταλύτη ή του SPS
- Μελέτη φαινομένων προσρόφησης
- Δοκιμές σε πραγματικές και συνθετικές υδατικές μήτρες
- Επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος
- Μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης
- Επίδραση τύπου ακτινοβολίας
- Σταθερότητα του καταλύτη

Μετά το πέρας της μελέτης της επίδρασης των παραπάνω παραμέτρων σε εργαστηριακή κλίμα, το σύστημα μεταφέρθηκε σε πιλοτικό αντιδραστήρα, όπου πραγματοποιήθηκαν ορισμένα από αυτά τα πειράματα με τη χρήση ηλιακής ακτινοβολίας.

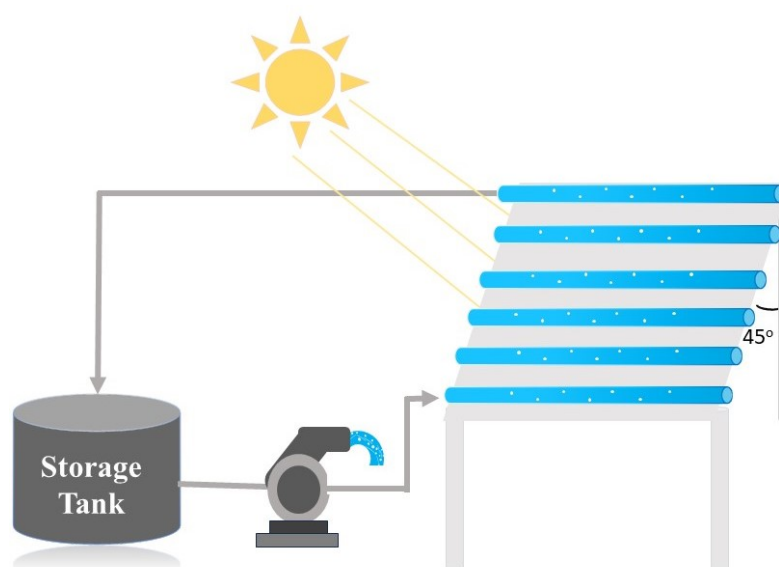
1.3.1. Πειραματική διαδικασία – Εργαστηριακή κλίμακα

Αρχικά, παρασκευάζεται ένα αποθεματικό διάλυμα του επιλεγμένου ρύπου σε υπερκάθαρο νερό (ultrapure water ή UPW). Μια τυπική πειραματική διαδικασία σε εργαστηριακή κλίμακα περιλάμβανε την προσθήκη 150 ml της επιθυμητής υδατικής μήτρας σε ένα ποτήρι ζέσεως και στη συνέχεια η προσθήκη της αντίστοιχης ποσότητας του αποθεματικού διαλύματος του ρύπου ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή αρχική συγκέντρωση. Τα πειράματα γίνονται υπό συνθήκες περιβάλλοντος, στο φυσικό pH της μήτρας και υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Έπειτα, αφού ζυγίσουμε την επιθυμητή ποσότητα καταλύτη ή SPS την προσθέτουμε στο διάλυμα και ενεργοποιούμε τον ηλιακός λαμπτήρας προσομοίωσης. Στα φωτοκαταλυτικά πειράματα, το διάλυμα αφήνεται για ένα διάστημα 15 min χωρίς ακτινοβολία για να εξισορροπήσουν τα φαινόμενα προσρόφησης πριν ξεκινήσει την πειραματική διαδικασία. Σε τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνονταν δείγματα 1.2 mL, τα οποία στη συνέχεια διηθήθηκαν με φίλτρο σύριγγας Whatman PVDF 0.22 μm. Η ανάλυση αυτών των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) [3].

1.3.2. Πειραματική διαδικασία – Πιλοτική κλίμακα

Για την αναβάθμιση της κλίμακας των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας τύπου ανακλαστήρα επίπεδης πλάκας (FPR) από ανοξείδωτο χάλυβα. Η διαμόρφωση του φωτοαντιδραστήρα αποτελούνταν από οκτώ borosilicate σωλήνες με εξωτερική διάμετρο 32 mm, συμπληρωμένους από μια δεξαμενή όγκου 35 L και μια φυγοκεντρική αντλία [2].

Για την διαδικασία των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, ο αντιδραστήρας καλύφθηκε και διατηρήθηκε στο σκοτάδι για 15 min για να επιτραπεί στις αντιδράσεις προσρόφησης-εκρόφησης να φτάσουν σε ισορροπία. Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας εκτέθηκε στο ηλιακό φως, ξεκινώντας έτσι τη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Για να ληφθούν υπόψη οι διακυμάνσεις στην ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε διαφορετικές ημέρες, η αποικοδόμηση του ρύπου στον φωτοαντιδραστήρα πιλοτικής κλίμακας εκφράστηκε ως συνάρτηση της συσσωρευμένης ενέργειας UV Q_{uv} (kJ L⁻¹).



Εικόνα 1: Σχηματική διάταξη πιλοτικής εγκατάστασης



Εικόνα 2: Πιλοτική μονάδα

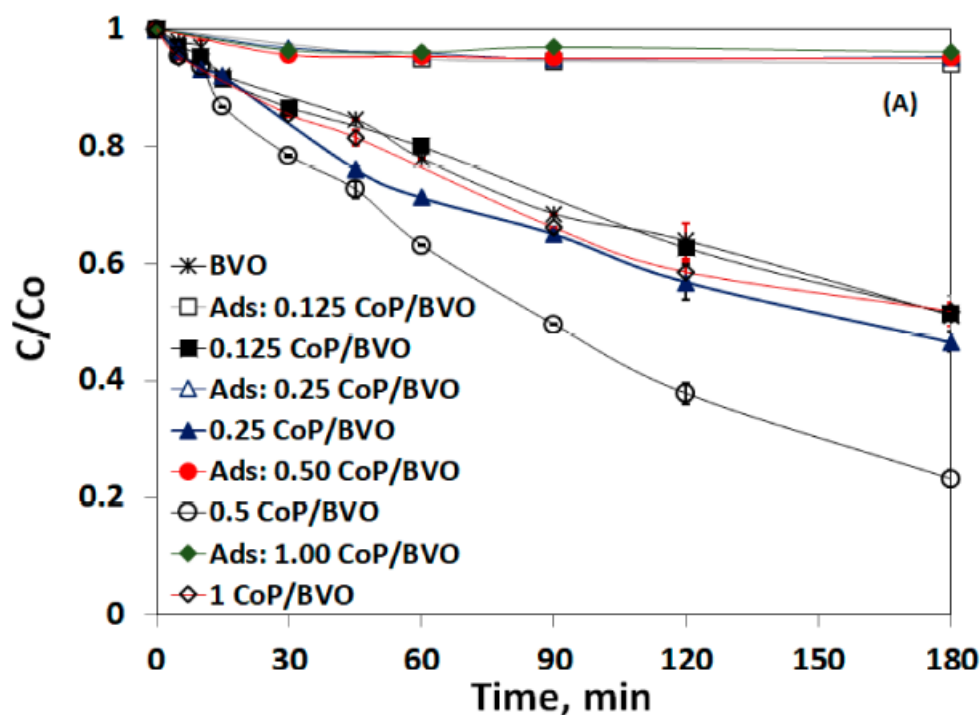
Κεφαλαίο 2

2. Αποτελέσματα

2.1. Μελέτη της ηλιακής φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της SMX με τη χρήση του καταλύτη CoP/BiVO₄

2.1.1. Φωτοκαταλυτική απόδοση

Η απόδοση του CoP/BVO για την αντιμετώπιση της SMX σε UPW υπό προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας και τα ληφθέντα δεδομένα απεικονίζονται στο Διάγραμμα 2. Τα ευρήματα υποδηλώνουν ότι η εισαγωγή μικρής αναλογίας φωσφιδίου κοβαλτίου (<0.25 wt.%) στην επιφάνεια του BiVO₄ οδηγεί σε μειωμένους χρόνους εξουδετέρωσης του SMX. Τα βέλτιστα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν με το δείγμα 0.5 CoP/BVO. Αντίθετα, υψηλότερη φόρτιση CoP (1.00 wt.%) έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Το παρατηρούμενο φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί από την περίσσεια παρουσία μεταλλικών φωσφιδίων επάνω την επιφάνεια του BiVO₄, ιδιαίτερα σε υψηλότερες φορτίσεις, που οδηγεί στο σχηματισμό αδρανών [4]. Τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο ίδιο σχήμα περιλαμβάνουν επίσης δεδομένα που συλλέχθηκαν απουσία ακτινοβολίας (που υποδεικνύονται με ανοιχτά σύμβολα) για την αξιολόγηση της επίδρασης των φαινομένων προσρόφησης στην απομάκρυνση του SMX. Όπως αποδείχθηκε, η προσρόφηση αντιπροσώπευε λιγότερο από 8% σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν.



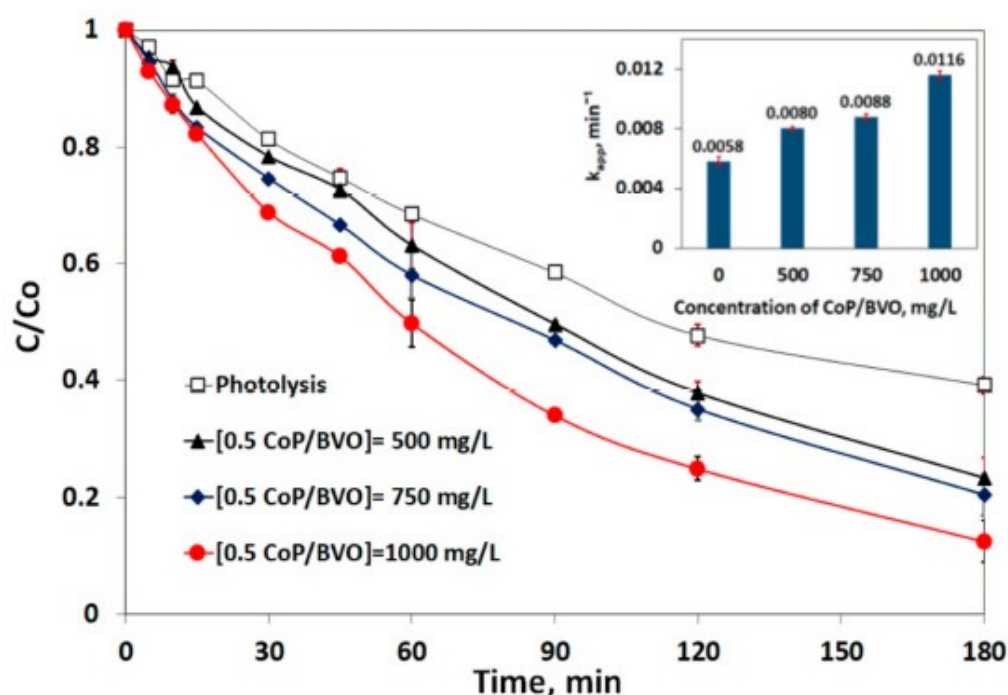
Διάγραμμα 1: Φωτοκαταλυτική απόδοση

[SMX] = 500 $\mu\text{g/L}$, [wt.% CoP/BVO] = 500 mg/L, pH = 5.5, UPW

2.1.2. Επίδραση φόρτισης καταλύτη

Η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη στην απομάκρυνση του SMX μελετήθηκε μεταβάλλοντας τη φόρτιση 0.50 CoP/BVO από 0 σε 1000 mg L⁻¹, και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Διάγραμμα 1. Η αύξηση της φόρτισης του φωτοκαταλύτη στο αιώρημα βρέθηκε ότι επιταχύνει την αφαίρεση του SMX. Συγκεκριμένα, η αφαίρεση του SMX

επιτυγχάνεται σε επίπεδα 77%, 80% και 89% μετά από 180 λεπτά ακτινοβόλησης χρησιμοποιώντας 500, 750 1000 mg L⁻¹ 0.50 CoP/BVO αντίστοιχα.

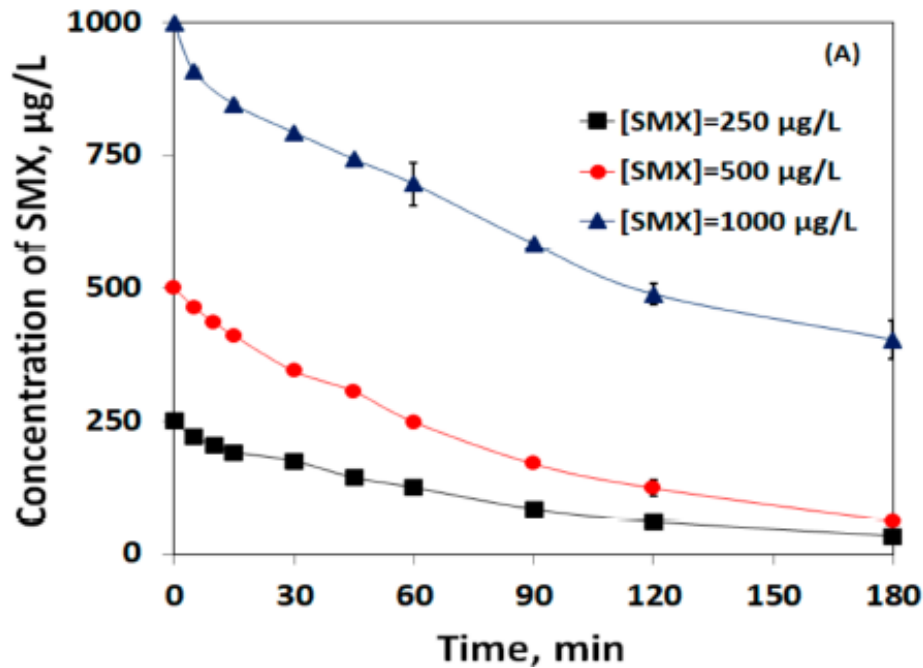


Διάγραμμα 2: Επίδραση φόρτισης του καταλύτη

[SMX] = 500 μg/L, pH = 5.5, UPW

2.1.3. Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης SMX

Πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω δοκιμές για τον προσδιορισμό της επίδρασης της αρχικής φόρτωσης SMX στην απόδοση της διαδικασίας φωτογραφίας. Συγκεκριμένα, διεξήχθησαν πρόσθετες αξιολογήσεις σε 250, 500 και 1000 μg L⁻¹ SMX παρουσία 1 g L⁻¹ 0.50 CoP/BVO (Διάγραμμα 3). Είναι ενδιαφέρον ότι για τη χαμηλότερη συγκέντρωση SMX που μελετήθηκε (250 μg/L), ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη αποδόμηση είναι μόνο 180 min. Στην περίπτωση της υψηλότερης συγκέντρωσης SMX που μελετήθηκε (1000 μg/L), παρατηρήθηκε ποσοστό αφαίρεσης της τάξης του 60% κατά την ίδια περίοδο.

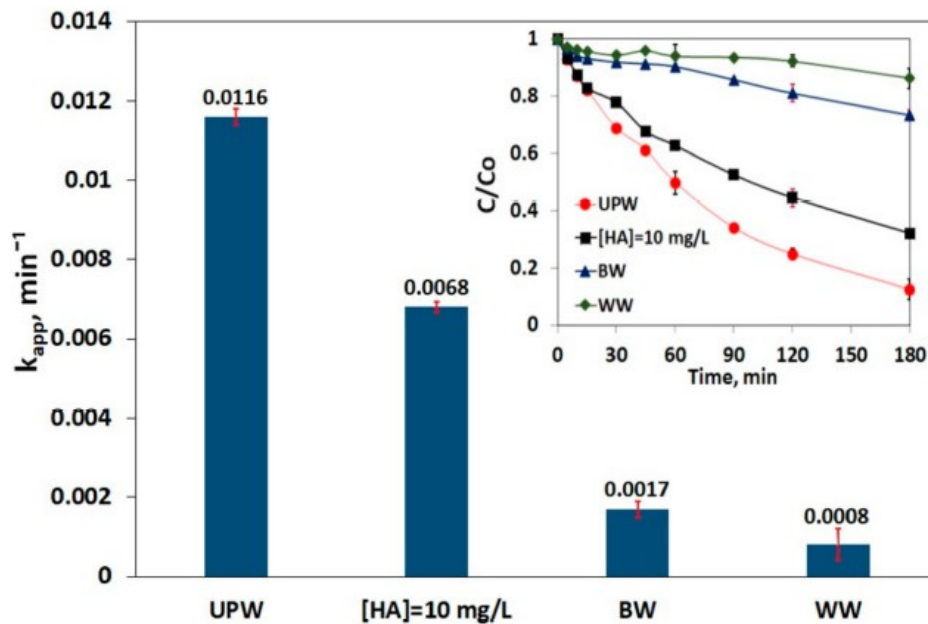


Διάγραμμα 3: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ρύπου

[0.50 CoP/BVO] = 1000 mg/L, [SMX] = 500 µg/L, pH = 5.5, UPW.

2.1.4. Επίδραση της υδατικής μήτρας

Η μελέτη είχε ως στόχο να αξιολογήσει την επίδραση διαφορετικών υδατικών μητρών στην απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος. Οι δοκιμές διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας wastewater (WW) και bottled water (BW) αντί για UPW. Επίσης, τα πειράματα περιλάμβαναν την προσθήκη χουμικού οξέος (HA) για την προσομοίωση φυσικής οργανικής ύλης. Τα αποτελέσματα, που παρουσιάζονται ως τιμές k_{app} στο Διάγραμμα 4 έδειξαν μείωση στο k_{app} από 0.0116 min^{-1} στο UPW σε 0.0017 min^{-1} στο BW και 0.0008 min^{-1} στο WW. Αυτή η μείωση είναι χαρακτηριστική στα φωτοκαταλυτικά συστήματα λόγω των παρεμποδιστικών επιδράσεων από ανόργανες και οργανικές ουσίες στο νερό. Όταν το HA χρησιμοποιήθηκε στο UPW, διαπιστώθηκε ότι η οργανική ύλη αλληλοεπιδρά με φωτοπαραγόμενα είδη στην επιφάνεια του καταλύτη, μειώνοντας την αφαίρεση του SMX. Ωστόσο, η τιμή k_{app} για το HA (0.0068 min^{-1}) ήταν σημαντικά υψηλότερη από αυτή στα BW και WW (0.0017 min^{-1} , 0.0008 min^{-1}), υποδηλώνοντας ότι ανόργανα είδη, όπως τα διττανθρακικά και τα ιόντα χλωρίου βρίσκονται και στα δύο BW και WW, εμποδίζουν σημαντικά την απόδοση της διεργασίας.

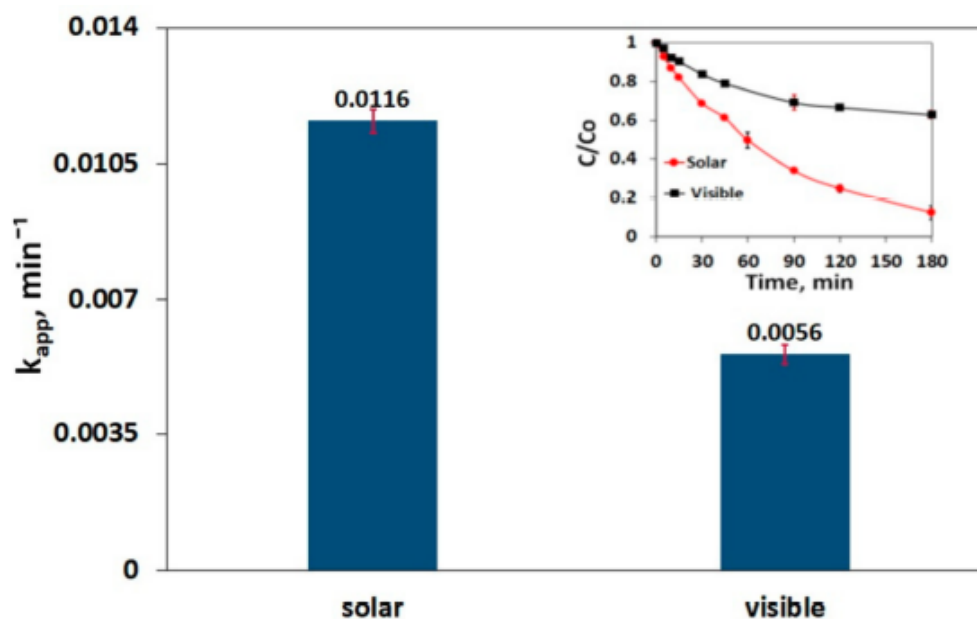


Διάγραμμα 4: Επίδραση της υδατικής μήτρας

500 $\mu\text{g/L}$ SMX degradation, [0.50 CoP/BVO] = 1000 mg/L, pH = 5.5, UPW.

2.1.5. Επίδραση τύπου ακτινοβολίας

Η απόδοση του 0.50 CoP/BVO μόνο υπό ορατό φως αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο φίλτρο αποκοπής και τα ευρήματα απεικονίζονται στο Διάγραμμα 5. Όπως απεικονίζεται μέσα στο ένθετο του Διαγράμματος 5, περίπου 40% αφαίρεση του SMX επιτυγχάνεται εντός 180 min μόνο κάτω από το ορατό φως. Αντίθετα, η σχεδόν πλήρης αφαίρεση του SMX επιτυγχάνεται εντός της ίδιας διάρκειας υπό προσομοίωση ηλιακής ακτινοβολίας.



Διάγραμμα 5: Επίδραση τύπου ακτινοβολίας

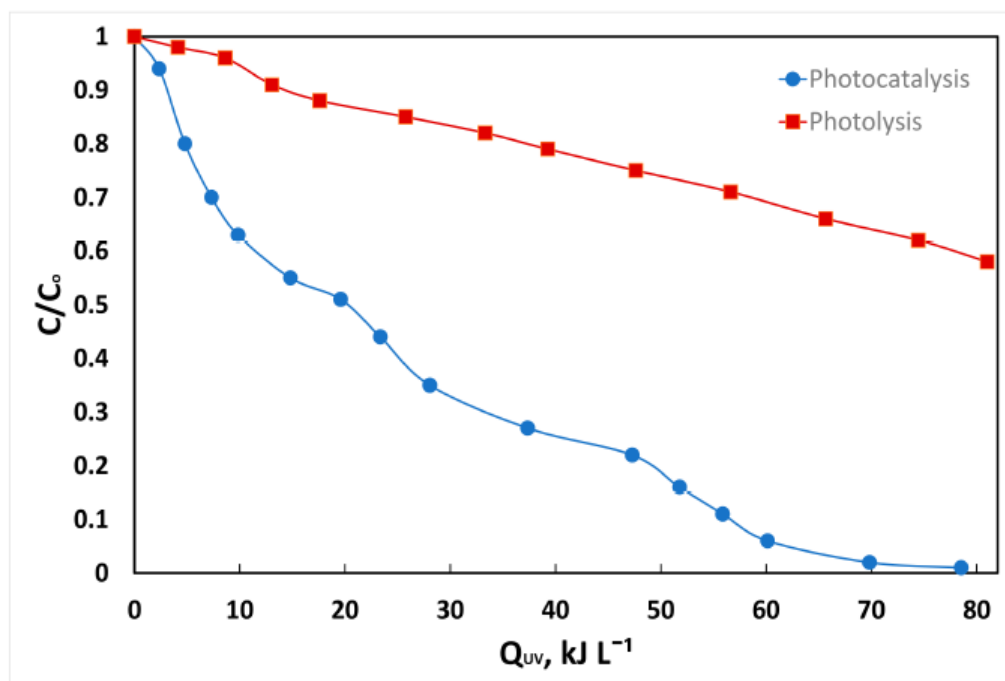
[SMX]₀ = 500 μg/L, [0.50 CoP/BVO] = 1000 mg/L, pH = 5.5, UPW.

2.1.6. Δοκιμή σε πιλοτική κλίμακα

Επιλέχθηκε ένας επίπεδος αντιδραστήρας από ανοξείδωτο χάλυβα εξοπλισμένο με επτά σωλήνες από βοριοπυριτικό γυαλί. Ο σχεδιασμός του πιλοτικού αντιδραστήρα βασίστηκε στην μελέτη των Gomes et al. Η οποία τόνισε την ευκολία κατασκευής και την ανθεκτικότητα τέτοιων αντιδραστήρων κατασκευασμένων από ανακλαστικά υλικά όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας, οι οποίοι λόγω της υψηλής αναλογίας σωλήνων/εμβαδού μπορούν να είναι οικονομικά ανταγωνιστικοί σε συγκεκριμένες συνθήκες σε σύγκριση με πιο ακριβά και επιλεκτικά ανακλαστικά υλικά [5]. Η μελέτη στην πιλοτική εγκατάσταση επικεντρώθηκε στην διάσπαση 300 μg L⁻¹ SMX σε UPW χρησιμοποιώντας φωτοκαταλύτη 125 mg L⁻¹ 0.50 CoP/BVO, ενώ επίσης ελέγχθηκε η φωτόλυση της ίδιας ποσότητας αντιβιοτικού χωρίς τον καταλύτη σε εγγενές pH.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6, η φωτόλυση δεν μπόρεσε να διασπάσει την SMX στα 80 kJ L⁻¹, επιβεβαιώνοντας έτσι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας του εργαστηρίου. Ωστόσο, όταν προστέθηκε το φωτοκαταλυτικό 0.50 CoP/BVO, αφαιρέθηκε >99% από 300 μg L⁻¹ SMX για απορροφούμενη ενέργεια ισοδύναμη με 80 kJ L⁻¹, αποδεικνύοντας την

αποτελεσματικότητα του υλικού ακόμη και σε ημι-πυλοτική κλίμακα χρησιμοποιώντας μη βελτιστοποιημένες συνθήκες.



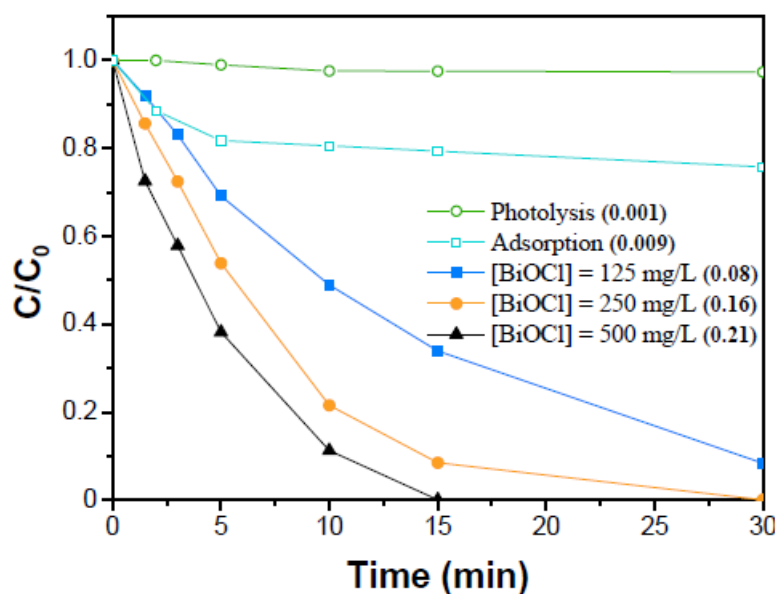
Διάγραμμα 6: Αποδόμηση της SMX σε πυλοτική κλίμακα

300 μg/L SMX, UPW, φυσικό pH, [0.50 CoP/BVO]= 125 mg/L

2.2. Μελέτη της ηλιακής φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της λοσαρτάνης (LOS) με τη χρήση του καταλύτη BiOCl

2.2.1. Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης καταλύτη

Η επίδραση της συγκέντρωσης BiOCl μελετήθηκε μεταβάλλοντας τη φόρτωση BiOCl μεταξύ 125 και 500 mg L⁻¹ σε UPW και τα ληφθέντα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 7. Όπως αναμενόταν, η αύξηση της φόρτισης του φωτοκαταλύτη ευνοεί την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας, αφού αυξάνεται ο αριθμός των διαθέσιμων ενεργών θέσεων. Συγκεκριμένα, τα δεδομένα που συλλέχθηκαν σε επίπεδα φόρτισης BiOCl 250 και 500 mg L⁻¹ ήταν αρκετά παρόμοια και η πλήρης απομάκρυνση της LOS επιτεύχθηκε σε 30 min ακτινοβολίας.



Διάγραμμα 7: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης BiOCl

300 μg/L LOS, UPW

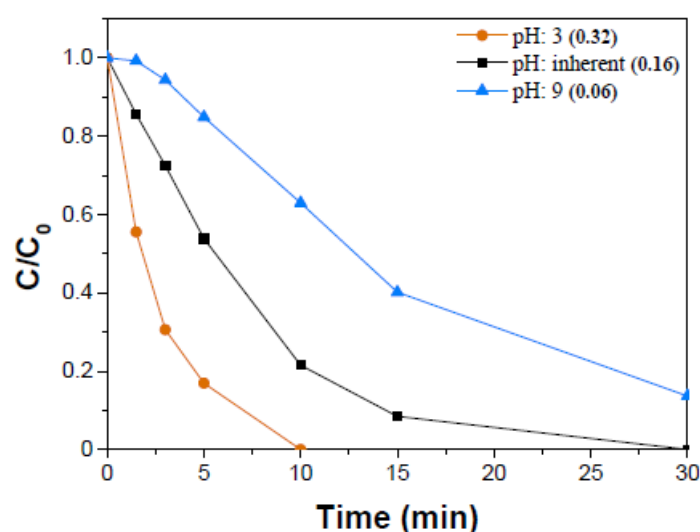
Για τη μελέτη της επίδρασης της φωτόλυσης πραγματοποιήθηκαν πρόσθετες δοκιμές απουσία BiOCl. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7, η φωτόλυση μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα καθώς η αφαίρεση της LOS δεν ξεπέρασε το 5% μόνο υπό ηλιακή ακτινοβολία. Επιπλέον, ένα πείραμα ελέγχου που διεξήχθη στο σκοτάδι για 30 min έδειξε ότι η αφαίρεση LOS λόγω φαινομένων προσρόφησης ήταν μικρότερη από 20%, σύμφωνα με προηγούμενα αποτελέσματα [6].

2.2.2. Ο ρόλος του pH

Η διατήρηση ενός κατάλληλου επιπέδου pH στο διάλυμα είναι κρίσιμη για την επιτυχία μιας φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Το επιφανειακό φορτίο του φωτοκαταλύτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το επίπεδο pH του διαλύματος και επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις με τα μόρια του ρύπου. Επιπλέον, το pH μπορεί να αλλάξει τη φύση της οργανικής ένωσης (LOS) και τον μηχανισμό αποδόμησης. Ο ρόλος του pH στη φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα διευκρινίστηκε ρυθμίζοντας το pH του διαλύματος σε τρεις διακριτές τιμές: Όξινο (pH 3), ουδέτερο (εγγενές pH) και αλκαλικό (pH 9).

Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 8. Οι βέλτιστες αποδόσεις αποικοδόμησης παρατηρήθηκαν σε pH 3, όπου η πλήρης αποδόμηση της LOS

επιτεύχθηκε εντός 10 min από την ακτινοβόληση. Αντίθετα, σε pH 9, ο ρυθμός αποικοδόμησης επιβραδύνθηκε σημαντικά, με αποτέλεσμα την πενταπλάσια μείωση του k_{app} . Μια πιθανή εξήγηση για τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν είναι η διακύμανση στο επιφανειακό φορτίο του $BiOCl$, ως συνάρτηση του pH, σε συνδυασμό με την επικρατούσα μορφή της LOS. Συγκεκριμένα, το LOS έχει αναφερθείσα τιμή pK_a 5.5. Σε $pH=3$, το LOS υπάρχει σε κατιονική μορφή και πιθανότατα έλκει την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια $BiOCl$, διευκολύνοντας τη μεταφορά LOS στην επιφάνεια του καταλύτη. Αντίθετα, σε pH 9, μπορεί να συμβεί ελαφρά απο-πρωτονίωση των μορίων LOS, που οδηγεί σε πιθανές απωθητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της οργανικής ένωσης και του φωτοκαταλύτη.



Διάγραμμα 8: Επίδραση του pH

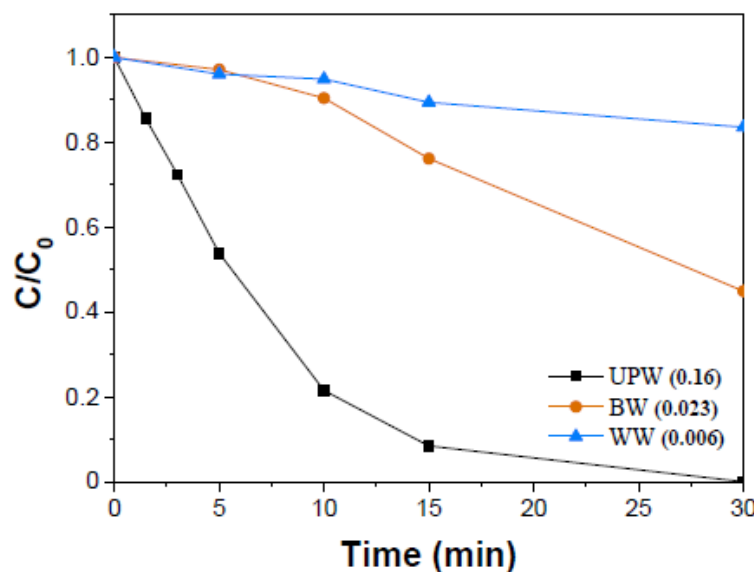
250 mg/L $BiOCl$, UPW

2.2.3. Επίδραση της υδατικής μήτρας

Παρά την εκτενή μελέτη της φωτοκατάλυσης για την αποδόμηση οργανικών ρύπων, η απόδοσή της υπό ρεαλιστικές συνθήκες παραμένει μέτρια. Αυτοί οι περιορισμοί προκύπτουν σε μεγάλο βαθμό από την πολυπλοκότητα των υδατινών περιβαλλόντων, τα οποία περιλαμβάνουν μια ποικιλία ανόργανων αλάτων και οργανικής ύλης. Ως εκ τούτου, ο αντίκτυπος της μήτρας νερού αξιολογήθηκε με τη σχεδίαση μιας σειράς δοκιμών χρησιμοποιώντας δείγματα BW και WW. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 9.

Είναι προφανές ότι ο ρυθμός αποδόμησης της LOS μειώθηκε σημαντικά στο BW, με τη φαινομενική σταθερά ρυθμού να μειώνεται σχεδόν δεκαπλάσια (0.023 min^{-1}) σε σύγκριση

με το UPW. Αυτά τα φαινόμενα επιβράδυνσης ενισχύονται περαιτέρω στην περίπτωση του WW, με αποτέλεσμα την αποσύνθεση της LOS κάτω του 20%.



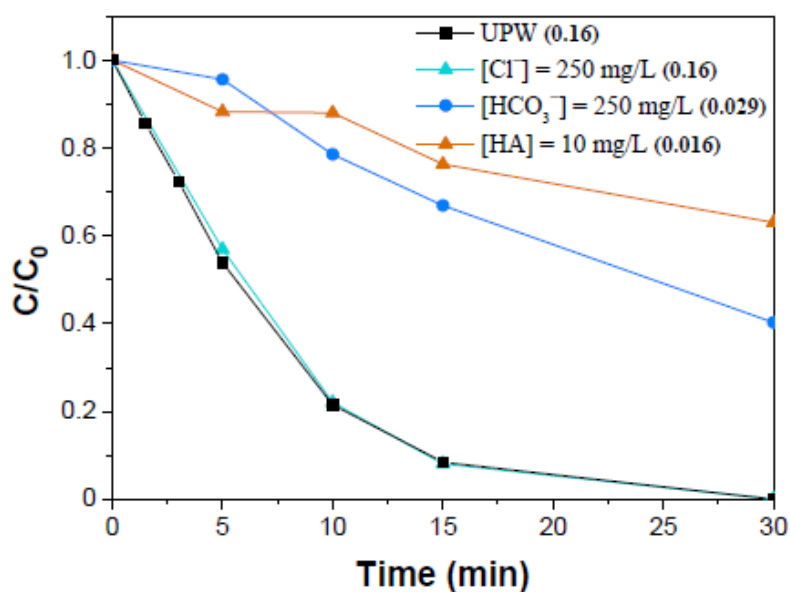
Διάγραμμα 9: Επίδραση υδατικής μήτρας

300 μg/L LOS, 250 mg/L BiOCl

Η μειωμένη απόδοση απομάκρυνσης σε BW και WW μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με την παρουσία διαφορετικών ιόντων. Αυτά τα ιόντα μπορούν να δράσουν ως σβηστής των φωτοπαραγόμενων ριζών υδροξυλίου ή/και μπορεί ακόμη και να συλλάβουν αμέσως σπές από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Επιπλέον, στην περίπτωση του WW, η διείδυση φωτός μέσω του εναιωρήματος είναι αρκετά περιορισμένη, οδηγώντας στην προσρόφηση ενός ανεπαρκούς αριθμού φωτονίων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη]. Ταυτόχρονα, καθώς η φωτοκαταλυτική αποδόμηση είναι μια ετερογενής διαδικασία στην οποία οι περισσότερες αντιδράσεις οξείδωσης συμβαίνουν πάνω ή κοντά στη διεπιφάνεια στερεού/υγρού, υπάρχει επίσης ανταγωνισμός μεταξύ της ρύπανσης, της φυσικής ή εκροής οργανικής ύλης και των ανόργανων ουσιών για προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη [3].

Συμπερασματικά, τα προηγούμενα πειράματα αποκάλυψαν την παρουσία επιβραδυντικών φαινομένων που αποδίδονται στην παρουσία ιόντων και οργανικής ύλης σε υδατικά μέσα περιβαλλοντικής ανησυχίας. Αυτά τα ευρήματα υπογραμμίζουν την επιζήμια επίδραση της αυξημένης πολυπλοκότητας της μήτρας νερού στη φωτοκαταλυτική διαδικασία.

Για να αποκτήσουμε βαθύτερη εικόνα για την επίδραση της υδατικής μήτρας, η αποτελεσματικότητα του παρόντος συστήματος δοκιμάστηκε σε συνθετικές μήτρες που δημιουργήθηκαν με την προσθήκη χουμικού οξέος (HA, 10 mg L^{-1}), διττανθρακικών (BIC , NaHCO_3 , 250 mg L^{-1}) και χλωριούχο νάτριο (NaCl , 250 mg L^{-1}) σε UPW. Συγκεκριμένα, το HA επιλέχθηκε ως τυπικός παράγοντας της οργανικής ύλης που βρίσκεται σε περιβαλλοντικά δείγματα, ενώ το BIC και το NaCl είναι τα επικρατέστερα ανιόντα στο BW. Τα πειραματικά αποτελέσματα, που συνοψίζονται στο Διάγραμμα 10, αποκάλυψαν τον παρεμποδιστικό ρόλο του HA στη φωτοκαταλυτική διαδικασία, καθώς η απόδοση της αποδόμησης μειώθηκε κατά περίπου 40%. Το HA μπορεί να ανταγωνιστεί τη ρυπογόνο ουσία για την προσρόφηση στην επιφάνεια του BiOCl και να λειτουργήσει εμποδίζοντας τη διείσδυση του φωτός. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν χρησιμοποιώντας $250 \text{ mg L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, όπου παρατηρήθηκε εξαπλάσια μείωση του k_{app} (σε σύγκριση με το UPW). Αυτή η αρνητική επίπτωση πιθανότατα σχετίζεται με την πιθανή παρεμπόδιση του αντιδρώντος είδους από τα BIC, που οδηγεί στο σχηματισμό ανθρακικών ριζών, οι οποίες χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο δυναμικό οξειδωσης.



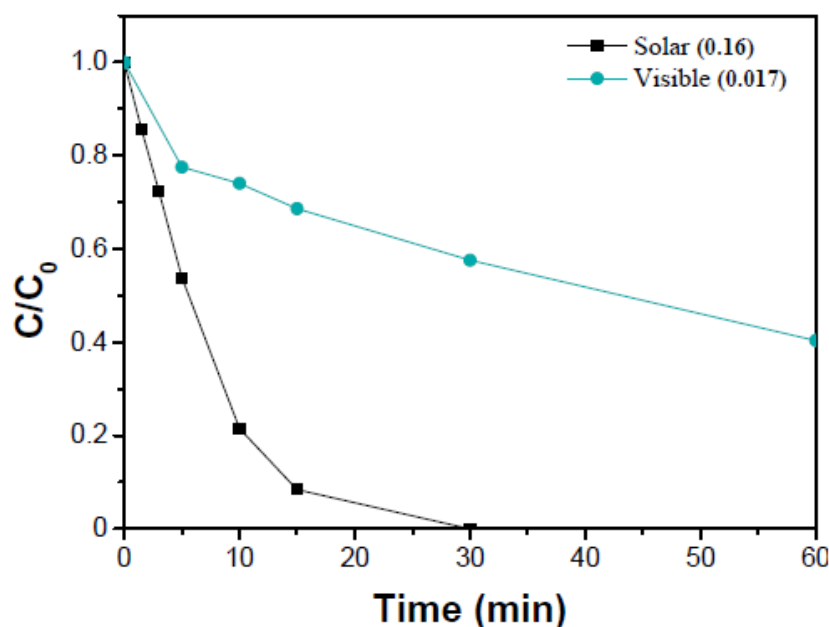
Διάγραμμα 10: Επίδραση υδατικής μήτρας

300 $\mu\text{g/L}$ LOS, 250 mg/L BiOCl

2.2.4. Επίδραση τύπου ακτινοβολίας

Μία από τις κύριες προκλήσεις στη φωτοκατάλυση είναι η ανάπτυξη κατάλληλων υλικών ικανών για να αξιοποιήσουν το ορατό τμήμα του ηλιακού φάσματος. Η πλειοψηφία των συμβατικών φωτοκαταλυτών χρησιμοποιεί μόνο υπεριώδες φως (UV), το οποίο αποτελεί μόνο το 5% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας. Ως αποτέλεσμα, ένα σημαντικό μέρος της ηλιακής ενέργειας παραμένει ανεκμετάλλευτο.

Για να εκτιμηθεί συγκεκριμένα η συμβολή του ορατού φωτός, χρησιμοποιήθηκε ένα φίλτρο αποκοπής 420 nm, το οποίο μπλοκάρει επιλεκτικά μήκη κύματος κάτω από 420 nm. Όπως απεικονίζεται στο Διάγραμμα 11, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σχεδόν το 60% της αποδόμησης της LOS μπορεί να αποδοθεί μόνο στο ορατό φως, σε σύγκριση με την πλήρη εξουδετέρωση που επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας το πλήρες ηλιακό φάσμα.



Διάγραμμα 11: Επίδραση τύπου ακτινοβολίας

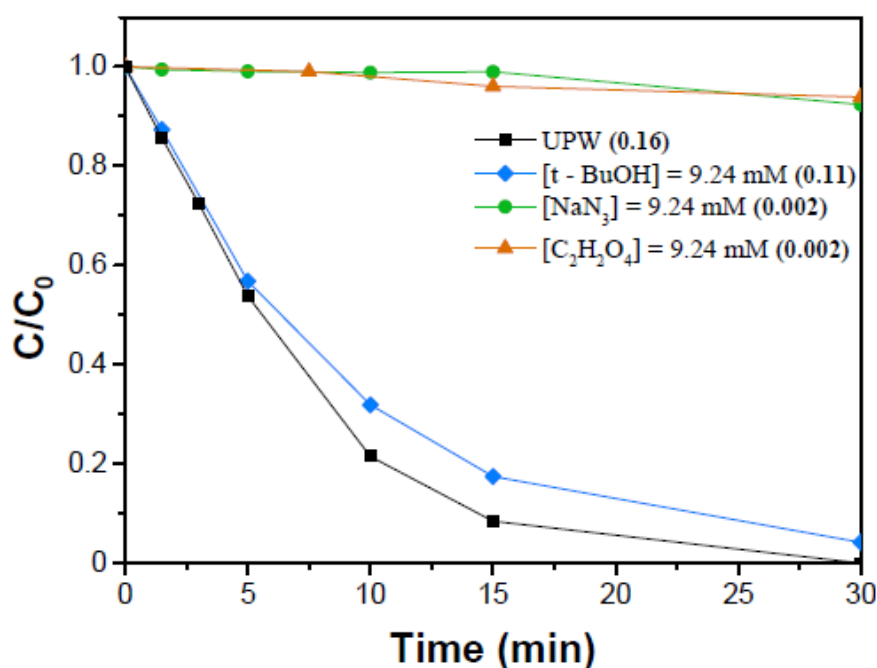
300 μg/L, [BiOCl] = 250 mg/L, inherent pH, UPW

2.2.5. Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός

Στη συνέχεια, το κυρίαρχο οξειδωτικό είδος που υπάρχει στο διάλυμα αναγνωρίστηκε με πειράματα παρεμπόδισης. Η τριτ-βουτανόλη (t-BuOH, 9.24 mM) χρησιμοποιήθηκε ως αναστολέας για τις ρίζες υδροξειλίου ($\cdot\text{OH}$), το αζίδιο του νατρίου (NaN_3 , 9.24 mM)

χρησιμοποιήθηκε για την παγίδευση του singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) και το οξαλικό οξύ ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) χρησιμοποιήθηκε για τη σύλληψη οπών που προκαλούνται από τη φως (h^+). Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη 9.24 mM t-BuOH δεν επηρέασε την αποικοδόμηση του LOS, υποδεικνύοντας την πιθανή απουσία $\bullet\text{OH}$ στο διάλυμα (Διάγραμμα 12). Αντίθετα, παρουσία 9.24 mM NaN_3 ή $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, ο ρυθμός αποδόμησης ανεστάλη πλήρως και η συγκέντρωση LOS παρέμεινε σταθερή ακόμη και μετά από 30 min ακτινοβολήσης.

Αυτά τα ευρήματα υποστηρίζουν έντονα την ύπαρξη τόσο του $^1\text{O}_2$ όσο και του h^+ , υποδηλώνοντας τη σημαντική συμβολή τους στην αποτελεσματική αντιμετώπιση της LOS.



Διάγραμμα 12: Μελέτη μηχανισμού παρουσία αναστολέων

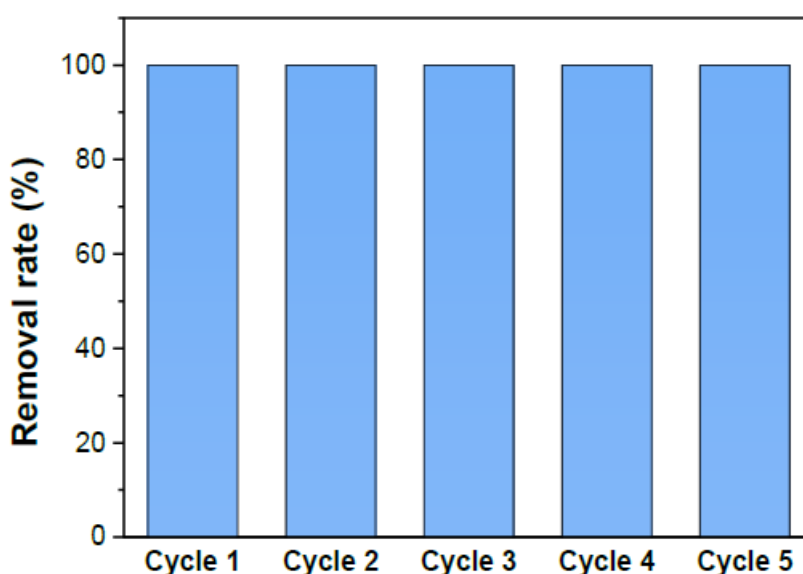
300 $\mu\text{g/L}$ LOS, $[\text{BiOCl}] = 250 \text{ mg/L}$, $[\text{Αναστολείς}] = 9.24 \text{ mM}$, UPW

2.2.6. Επαναχρησιμοποίηση φωτοκαταλύτη

Στην τελική φάση της μελέτης, η σταθερότητα και η επαναχρησιμοποίηση του BiOCl αξιολογήθηκαν μέσω μιας σειράς πέντε διαδοχικών δοκιμών. Σε κάθε δοκιμή, μια δόση 250 mg L^{-1} BiOCl χρησιμοποιήθηκε για αποδόμηση LOS 0.3 mg L^{-1} σε UPW. Μετά από κάθε

πειραματική διαδικασία, η σκόνη BiOCl ανακτήθηκε μέσω διήθησης κενού και ξηράνθηκε στους 60 °C όλη τη νύχτα για να αφαιρεθεί η υπολειμματική υγρασία.

Είναι αξιοσημείωτο ότι το BiOCl αποκάλυψε αξιοσημείωτη σταθερότητα κατά τη διάρκεια των διαδοχικών δοκιμών, διατηρώντας σταθερά την αποτελεσματικότητά του στην επίτευξη 100% απομακρυνσης της LOS μετά από 30 min ακτινοβολίας, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 13. Αυτά τα ευρήματα υπογραμμίζουν την ανθεκτικότητα και την επαναχρησιμοποίηση του BiOCl, επιβεβαιώνοντας την πιθανή εφαρμογή του κάτω από ρεαλιστικές συνθήκες.

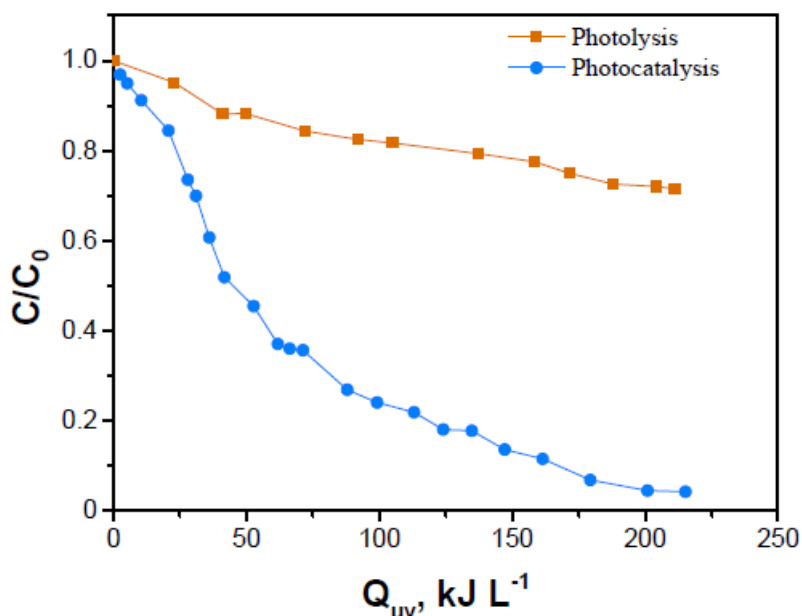


Διάγραμμα 13: Αποδοτικότητα επαναχρησιμοποίησης του BiOCl

2.2.7. Δοκιμή σε πιλοτική κλίμακα

Η δοκιμή του συγκεκριμένου συστήματος σε πιλοτική κλίμακα έγινε στα ίδια πλαίσια και κάτω από τις ίδιες συνθήκες, όπως εξηγήθηκε στην παράγραφο 3.1.6.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 14, υπήρξε σημαντική (σχεδόν 60%) αφαίρεση του LOS μετά από 50 kJ L⁻¹ ακτινοβολίας. Ωστόσο, ο ρυθμός αποδόμησης σταδιακά μειώθηκε και τελικά επιτεύχθηκε σχεδόν πλήρης διάσπαση της LOS κοντά στα 200 kJ L⁻¹ συσσωρευμένης ακτινοβολίας. Επιπλέον, η φωτόλυση αντιπροσώπευε λιγότερο από το 30% της συνολικής αποδόμησης της LOS κατά την ίδια ηλιακή ενέργεια.



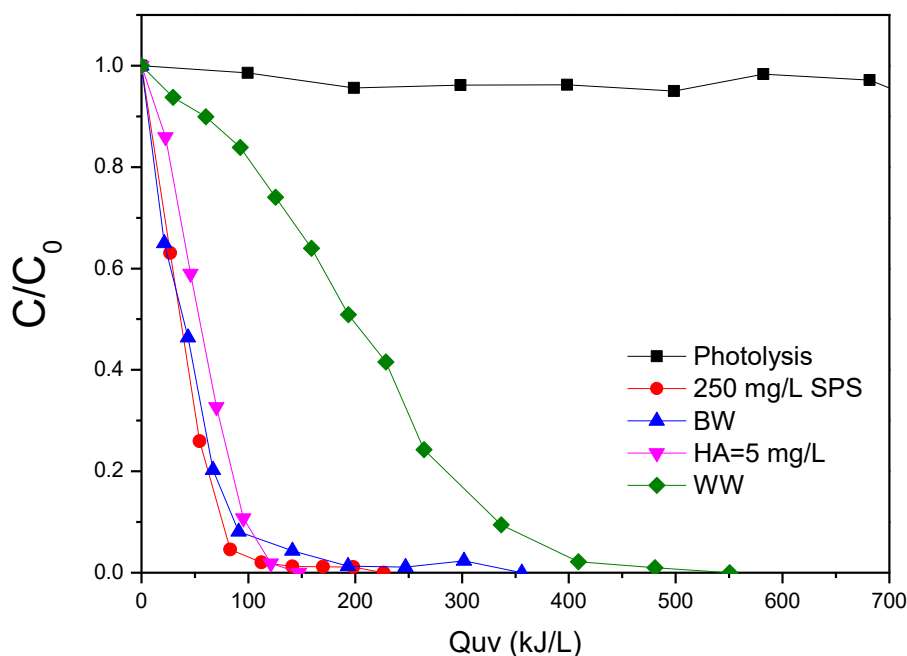
Διάγραμμα 14: Αποδόμηση της LOS σε πιλοτική κλίμακα

Συνοπτικά, αυτό ήταν ένα σημαντικό πρώτο βήμα προς την αναβάθμιση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας μια εύκολη στην εφαρμογή εγκατάσταση. Τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά, καθώς η οργανική ένωση αποσυντέθηκε πλήρως. Περαιτέρω έρευνα θα πρέπει να επικεντρωθεί στον προσδιορισμό της βέλτιστης γεωμετρίας του φωτοαντιδραστήρα, με στόχο να εξασφαλιστεί επαρκής κατανομή φωτός και να αξιοποιηθεί μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Επιπλέον, η βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένου του ρυθμού ροής και της φόρτισης του καταλύτη, είναι ζωτικής σημασίας για τη βελτίωση της απόδοσης της επεξεργασίας.

2.3. Ενεργοποίηση υπερθειικού άλας για την εξουδετέρωση της δισφαινόλης – S (BPS)

Στην ίδια πειραματική διάταξη μελετήθηκε η ομογενής ενεργοποίηση του οξειδωτικού sodium persulfate (SPS) με τη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας για την παραγωγή ισχυρότερων οξειδωτικών ειδών, τις θειικές ρίζες ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). Ο ρύπος που μελετήθηκε για την απόδοση της συγκεκριμένης τεχνολογίας ήταν η δισφαινόλη – S (BPS). Ο σχεδιασμός των πειραμάτων περιλάμβανε την μελέτη της φωτόλυσης του επιλεγμένου ρύπου (απουσία οξειδωτικού) και παρουσία οξειδωτικού σε συγκέντρωση 250 mg L^{-1} . Επίσης, μελετήθηκε η

επίδραση της υδατικής μήτρας με πειράματα παρουσία χουμικού οξέος (5 mg L^{-1}), καθώς και σε εμφιαλωμένο νερό αλλά και δείγματα δευτεροβάθμιας εκροής. Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση 250 mg L^{-1} SPS και 0.5 mg L^{-1} BPS. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 15.



Διάγραμμα 15: Ενεργοποίηση SPS με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας σε πιλοτική κλίμακα

Όπως φαίνεται, η ολική απομάκρυνση επιτυγχάνεται ταχύτερα υπό την παρουσία SPS σε UPW, ενώ απουσία του δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη μείωση της BPS λόγω φωτόλυσης. Όσον αφορά τα πειράματα που διεξήχθησαν σε πραγματικές υδατικές μήτρες έδειξαν επιβραδυντικά αλλά όχι ανασταλτικά αποτελέσματα, ανάλογα με την πολυπλοκότητα της μήτρας.

Κεφαλαίο 3

3. Συμπεράσματα

Σε αυτήν την τεχνική έκθεση αναλύονται μελέτες που εξέτασαν την ανάπτυξη προηγμένων διεργασιών οξείδωσης που βασίζονται στη χρήση προσομοιωμένης και πραγματικής ηλιακής ακτινοβολίας και οι εφαρμογές τους σε πιλοτική κλίμακα. Κατά τη διάρκεια της έρευνας, αναπτύχθηκαν καταλύτες χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης χωρίς τη χρήση ευγενών μετάλλων. Συγκεκριμένα, σχεδιάστηκαν φωτοκαταλυτικές τεχνολογίες επεξεργασίας νερού για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από υδατικές μήτρες, οι οποίες δοκιμάστηκαν επιτυχώς σε εργαστηριακή κλίμακα και πιλοτική εγκατάσταση. Η παρούσα έκθεση παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με το επιστημονικό υπόβαθρο της τεχνολογίας, τις διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα, καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη στα πλαίσια του ερευνητικού έργου.

Γενικότερα, τα εξεταζόμενα συστήματα έδειξαν ότι είναι ικανά να εξαλείψουν τους ρύπους-στόχους σε σύντομους χρόνους πειραματικής διαδικασίας, ανάλογα τις ρυθμίσεις στις αρχικές συνθήκες της διεργασίας. Αρχικά, η απόδοση των διεργασιών έδειξε ότι επηρεάζονται έντονα από τη ρύθμιση του αρχικού pH στο διάλυμα, μεταβάλλοντας το μηχανισμό αποδόμησης των ρύπων. Επιπρόσθετα, οι δοκιμές σε πραγματικές και συνθετικές μήτρες προκάλεσαν επιβραδυντικά αποτελέσματα στην απόδοση απομάκρυνσης του ρύπου, ανάλογα με την πολυπλοκότητα της μήτρας. Τα πειράματα που έγιναν στον αντιδραστήρα επίπεδης πλάκας με πραγματική ηλιακή έδειξαν ότι η φωτολύση των εξεταζόμενων ρύπων ήταν χαμηλή. Ωστόσο, με την προσθήκη των φωτοκαταλυτών αποδείχθηκε η αποτελεσματικότητα των εξεταζόμενων διεργασιών σε πιλοτική κλίμακα. Αυτή η έρευνα ανοίγει προοπτικές για τη χρήση ηλιακής ενέργειας στην προηγμένη επεξεργασία οξείδωσης και την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από υδατικές πηγές. Όμως απαιτείται μελλοντική εργασία σε διάφορες κατευθύνσεις. Συγκεκριμένα, μελλοντικές έρευνες πρέπει να επικεντρωθούν στα εξής: (i) αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος σε πιο ρεαλιστικές

συνθήκες στην πιλοτική κλίμακα, (ii) πειράματα απολύμανσης και αξιολόγηση της τοξικότητας, και (iii) ανάκτηση του καταλύτη μετά από φωτοκαταλυτικές δοκιμές σε πιλοτική κλίμακα και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του.

Βιβλιογραφία

- [1] K. Lalas *et al.*, “Thermally activated persulfate oxidation of ampicillin: Kinetics, transformation products and ecotoxicity,” *Sci. Total Environ.*, vol. 846, no. May, p. 157378, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157378.
- [2] A. A. Ioannidi, J. Zappa, A. Petala, M. Souliotis, D. Mantzavinos, and Z. Frontistis, “Solar Light-Induced Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole by Cobalt Phosphide-Promoted Bismuth Vanadate,” *Water (Switzerland)*, vol. 15, no. 7, pp. 1–17, 2023, doi: 10.3390/w15071370.
- [3] K. Kouvelis, A. A. Ioannidi, A. Petala, M. Souliotis, and Z. Frontistis, “Photocatalytic Degradation of Losartan with Bismuth Oxychloride: Batch and Pilot Scale Demonstration,” *Catalysts*, vol. 13, no. 8, 2023, doi: 10.3390/catal13081175.
- [4] C. Yang, G. Gao, Z. Guo, L. Song, J. Chi, and S. Gan, “Two-step hydrothermal synthesis of novel hierarchical Co₃O₄/Bi₂O₃ p-n heterojunction composite photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 400, pp. 365–374, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.194.
- [5] A. I. Gomes, T. F. C. V. Silva, M. A. Duarte, R. A. R. Boaventura, and V. J. P. Vilar, “Cost-effective solar collector to promote photo-Fenton reactions: A case study on the treatment of urban mature leachate,” *J. Clean. Prod.*, vol. 199, pp. 369–382, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.113.
- [6] K. Zhang *et al.*, “Efficient photocatalytic water disinfection by a novel BP/BiOBr S-scheme heterojunction photocatalyst,” *Chem. Eng. J.*, vol. 468, no. March, p. 143581, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.143581.